

# **MikroSISAK für die Chemie der schwersten Elemente**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Daniel Hild**

geboren in Saarlouis

Mainz, April 2012

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 18.05.2012

## Erklärung

Hiermit versichere ich gemäß § 10 Abs. 3d der Promotionsordnung vom 24.07.2007, dass ich die jetzt als Dissertation vorgelegte Arbeit selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel in der Arbeit angegeben habe.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



*Je planmäßiger die Menschen vorgehen,  
desto wirksamer vermag sie der Zufall zu treffen.*

Friedrich Dürrenmatt – *Die Physiker*

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt Experimente mit einer Apparatur namens MikroSISAK, die in der Lage ist, eine Flüssig-Flüssig-Extraktion im Mikroliter-Maßstab durchzuführen. Dabei werden zwei nicht mischbare Flüssigkeiten in einer Mikrostruktur emulgiert und anschließend über eine Teflonmembran wieder entmischt.

In ersten Experimenten wurden verschiedene Extraktionssysteme für Elemente der Gruppen 4 und 7 des Periodensystems der Elemente untersucht und die Ergebnisse mit denen aus Schüttelversuchen verglichen. Da die zunächst erreichten Extraktionsausbeuten nicht ausreichend waren, wurden verschiedene Maßnahmen zu deren Verbesserung herangezogen.

Zunächst hat man mit Hilfe eines an die MikroSISAK-Apparatur angelegten Heizelements die dort für die Extraktion herrschende Temperatur erhöht. Dies führte wie erhofft zu einer höheren Extraktionsausbeute.

Des Weiteren wurde MikroSISAK vom *Institut für Mikrotechnik Mainz*, welches der Entwickler und Konstrukteur der Apparatur ist, durch eine Erweiterung modifiziert, um den Kontakt der beiden Phasen zwischen Mischer und Separationseinheit zu verlängern. Auch dies verbesserte der Extraktionsausbeute.

Nun erschienen die erzielten Ergebnisse als ausreichend, um die Apparatur für online-Experimente an den TRIGA-Reaktor Mainz zu koppeln. Hierfür wurden durch Kernreaktion erzeugte Spaltprodukte des Technetiums MikroSISAK zugeführt, um sie dort abzutrennen und anschließend über ihren Zerfall an einem Detektor nachzuweisen. Neben erfolgreichen Ergebnissen lieferten diese Experimente auch die Belege für die Funktionsfähigkeit eines neuen Entgasers und für die Möglichkeit sowohl diesen als auch ein adäquates Detektorsystem an die MikroSISAK-Apparatur anzuschließen.

Dies schafft die Voraussetzung für die eigentliche Anwendungs idee, die hinter der Entwicklung von MikroSISAK steckt: Die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von kurzlebigen superschweren Elementen (SHE) an einem Schwerionenbeschleuniger. Es liegt nahe, solche Experimente für das schwere Homologe des Technetiums, Element 107, Bohrium, ins Auge zu fassen.

**Schlagwörter:** MikroSISAK, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Superschwere Elemente (SHE), TRIGA Mainz

## Abstract

This thesis describes experiments with an apparatus called MicroSISAK which is able to perform liquid-liquid-extraction on a microliter-scale. Two immiscible liquids are mixed in a microstructured mixer unit and separated again via a Teflon membrane.

In the first experiments, different extraction systems were explored for elements of the groups 4 and 7 of the periodic table. Their results were compared with those from batch experiments. The initial achieved extraction yields were insufficient for the envisaged experiments, for which reason different modifications were arranged to obtain improvements.

With the aid of a heating element, which was connected to the MicroSISAK apparatus, one was able to rise the temperature for the extraction inside. This led to the expected increasing of the extraction yield.

Furthermore the MikroSISAK apparatus was modified by the *Institut für Mikrotechnik Mainz*, which had developed and constructed this apparatus. The contact time of the two phases between the mixer and the separation unit was extended. This also led to an increased yield.

Now the performance appeared to be sufficient to connect the apparatus to the TRIGA-reactor Mainz to perform online-experiments. Fission products (technetium) produced in a nuclear reaction were guided to the MicroSISAK apparatus to separate them and to detect their decay in a  $\gamma$ -ray detector. Apart from the successful separations, the experiments also proved the functionality of a new degasser system and that an adequate detection system can be coupled to MicroSISAK.

With this, the prerequisites for the vision of an application of MicroSISAK are realised: The investigation of the chemical properties of short-lived superheavy elements (SHE) at a heavy-ion accelerator. It is obvious to plan such an experiment for the heavy homolog of technetium, element 107, bohrium.

**Keywords:** MicroSISAK, liquid-liquid-extraction, superheavy elements (SHE), TRIGA Mainz

# Inhaltsverzeichnis

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Erklärung .....</b>                                 | <b>3</b>  |
| <b>Zusammenfassung.....</b>                            | <b>6</b>  |
| <b>Abstract .....</b>                                  | <b>7</b>  |
| <b>Inhaltsverzeichnis .....</b>                        | <b>8</b>  |
| <b>Motivation .....</b>                                | <b>11</b> |
| <b>1 Grundlagen.....</b>                               | <b>13</b> |
| 1.1 Superschwere Elemente (SHE).....                   | 13        |
| 1.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion .....                   | 17        |
| 1.2.1 Extraktionssystem für Gruppe 4 .....             | 18        |
| 1.2.2 Extraktionssystem für Gruppe 7 .....             | 18        |
| 1.3 SISAK .....                                        | 19        |
| 1.4 MikroSISAK.....                                    | 21        |
| 1.5 Fehlerrechnung .....                               | 24        |
| <b>2 Stand der Experimente vor dieser Arbeit .....</b> | <b>27</b> |
| <b>3 Separation .....</b>                              | <b>29</b> |
| 3.1 Vorbereitungen .....                               | 29        |
| 3.2 Versuchsdurchführung .....                         | 30        |
| 3.3 Ergebnis.....                                      | 30        |
| <b>4 Extraktion von Hafnium mit TOA.....</b>           | <b>33</b> |
| 4.1 Vorbereitungen .....                               | 33        |
| 4.2 Versuchsdurchführung .....                         | 34        |
| 4.3 Ergebnis.....                                      | 36        |
| <b>5 Extraktion von Zirkonium mit TOA.....</b>         | <b>38</b> |
| 5.1 Vorbereitungen .....                               | 38        |
| 5.2 Versuchsdurchführung .....                         | 39        |
| 5.3 Ergebnis.....                                      | 40        |
| <b>6 Extraktion von Technetium mit TPAC.....</b>       | <b>42</b> |
| 6.1 Vorbereitungen .....                               | 42        |
| 6.2 Versuchsdurchführung .....                         | 43        |
| 6.3 Ergebnis.....                                      | 44        |



|           |                                                                 |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>7</b>  | <b>Experimente zur Temperaturabhängigkeit .....</b>             | <b>46</b> |
| 7.1       | Vorbereitungen .....                                            | 46        |
| 7.2       | Versuchsdurchführung .....                                      | 47        |
| 7.3       | Ergebnis.....                                                   | 49        |
| <b>8</b>  | <b>Einbau einer Verweilstrecke.....</b>                         | <b>52</b> |
| 8.1       | Extraktion: Hafnium mit Verweilstrecke, ohne Heizelement .....  | 53        |
| 8.1.1     | Vorbereitungen .....                                            | 53        |
| 8.1.2     | Durchführung.....                                               | 53        |
| 8.1.3     | Ergebnis.....                                                   | 53        |
| 8.2       | Extraktion: Hafnium mit Verweilstrecke und Heizelement .....    | 54        |
| 8.2.1     | Vorbereitung .....                                              | 54        |
| 8.2.2     | Durchführung.....                                               | 55        |
| 8.2.3     | Ergebnis.....                                                   | 56        |
| 8.3       | Extraktion: Technetium mit Verweilstrecke und Heizelement ..... | 57        |
| 8.3.1     | Vorbereitung .....                                              | 57        |
| 8.3.2     | Durchführung.....                                               | 57        |
| 8.3.3     | Ergebnis.....                                                   | 58        |
| <b>9</b>  | <b>Extraktion von Rhenium mit TPAC .....</b>                    | <b>60</b> |
| 9.1       | Vorbereitungen .....                                            | 60        |
| 9.2       | Versuchsdurchführung .....                                      | 60        |
| 9.3       | Ergebnis.....                                                   | 62        |
| <b>10</b> | <b>Experimente am TRIGA Mainz .....</b>                         | <b>63</b> |
| 10.1      | Aufbau des online-Experiments am TRIGA .....                    | 63        |
| 10.1.1    | Das Gasjet-Transportsystem.....                                 | 63        |
| 10.1.2    | ARCA-Kopf als Entgaser .....                                    | 65        |
| 10.1.3    | Detektion .....                                                 | 66        |
| 10.2      | Durchführung.....                                               | 69        |
| 10.3      | Ergebnis.....                                                   | 73        |
| <b>11</b> | <b>Resümee.....</b>                                             | <b>75</b> |
| <b>12</b> | <b>Ausblick.....</b>                                            | <b>76</b> |
|           | <b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>                               | <b>78</b> |
|           | <b>Abbildungsverzeichnis.....</b>                               | <b>79</b> |
|           | <b>Formelverzeichnis.....</b>                                   | <b>82</b> |

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| <b>Tabellen .....</b>            | <b>83</b> |
| <b>Literaturverzeichnis.....</b> | <b>86</b> |

## Motivation

Ziel der hier vorgestellten Arbeit ist die Optimierung der MikroSISAK-Apparatur zur Verwendung bei chemischen Experimenten mit superschweren Elementen (SHE, Ordnungszahl  $Z \geq 104$ ). Diese können künstlich durch Kernreaktionen in Teilchenbeschleunigern hergestellt werden, z. B. am Universal Linear Accelerator (UNILAC) des **Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung** in Darmstadt. Wegen niedriger Produktionsraten und sehr kurzer Halbwertszeiten sind zur Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften sehr schnelle und effektive Apparaturen unabdingbar. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Kompatibilität einer solchen Apparatur mit den Produktions- und Detektionsverfahren.

Als Vorbild für die verwendete Apparatur diene das SISAK-System<sup>[Per][Omt1-3]</sup>, das sich in einer Vielzahl von Experimenten mit schwersten Elementen und deren leichten Homologen bewährt hat. Das Akronym SISAK steht für *Short-lived Isotopes Studied by the AKUFVE-technique*, wobei AKUFVE eine schwedische Abkürzung ist, die mit „Apparatur zur kontinuierlichen Untersuchung von Verteilungskoeffizienten via Flüssig-Flüssig-Extraktion“ übersetzt werden kann.

Die Idee einer Verbesserung zielt auf die Miniaturisierung dieses Systems durch den Einsatz von Mikroreaktionstechnologie, welche durch das **Institut für Mikrotechnik Mainz** (IMM) umgesetzt wurde. In einem sog. Mikroreaktor wird eine Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt, d.h. eine wässrige Lösung, in der das zu untersuchende Element gelöst ist, und eine organische Lösung, welche ein spezifisches Extraktionsmittel enthält, werden gemischt und anschließend wieder getrennt. Durch die Verwendung von radioaktiven Tracern können die Separations- und die Extraktionsausbeuten über deren Zerfall mit hoher Empfindlichkeit analysiert werden. In vorherigen Experimenten konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Separation der beiden Phasen an einem hydrophoben Teflon-Filter erreicht werden kann. Dies ist Voraussetzung für eine Berechnung von Verteilungsquotienten und den daraus bestimmten Extraktionsausbeuten<sup>[Hil1+2]</sup>. Nun sollen Flüssig-Flüssig-Extraktionen für verschiedene Phasensysteme der Elemente der Gruppen 4 und 7 des Periodensystems bei Variation von verschiedenen Parametern untersucht und optimiert werden. Sobald dann eine ausreichend hohe Extraktionsausbeute erreicht wird, sollen eine Entgaser-Apparatur und passende Detektoreinheiten für MikroSISAK gefunden werden, um online-Experimente am TRIGA-Reaktor Mainz

durchführen zu können. Dort haben bereits Versuche mit ähnlichen Apparaturen stattgefunden<sup>[Ebe2+3]</sup>.

# 1 Grundlagen

## 1.1 Superschwere Elemente (SHE)

Als superschwer werden Elemente mit einer Ordnungszahl ab  $Z = 104$  bezeichnet. Um die sog. SHE (superheavy elements) sinnvoll im Periodensystem einzuordnen, müssen sie auf ihre chemischen Eigenschaften untersucht und diese mit den Eigenschaften homologer Elemente verglichen werden. Eine immer größer werdende Kernladungszahl führt zu Verschiebungen der Energien in der Elektronenkonfiguration, v.a. der innersten Schalen, was als „relativistischer Effekt“ bezeichnet wird. Dieser führt unter anderem dazu, dass Quecksilber (Hg) als einziges Metall bei Raumtemperatur flüssig und Gold (Au) nicht wie Silber (Ag) metallisch/silbern, sondern goldfarben ist.

|               |          |                       |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           |          |         |         |         |          |
|---------------|----------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|---------|---------|---------|----------|
| 1             |          |                       |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           | 18       |         |         |         |          |
| 1<br>H        |          |                       |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           |           | 2<br>He  |         |         |         |          |
| 3<br>Li       | 4<br>Be  |                       |           |           |           |           |           |           |           |           |           |          |           |           |           | 13<br>B   | 14<br>C  | 15<br>N | 16<br>O | 17<br>F | 18<br>Ne |
| 11<br>Na      | 12<br>Mg | 3                     | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         | 9         | 10        | 11        | 12        | 13<br>Al | 14<br>Si  | 15<br>P   | 16<br>S   | 17<br>Cl  | 18<br>Ar |         |         |         |          |
| 19<br>K       | 20<br>Ca | 21<br>Sc              | 22<br>Ti  | 23<br>V   | 24<br>Cr  | 25<br>Mn  | 26<br>Fe  | 27<br>Co  | 28<br>Ni  | 29<br>Cu  | 30<br>Zn  | 31<br>Ga | 32<br>Ge  | 33<br>As  | 34<br>Se  | 35<br>Br  | 36<br>Kr |         |         |         |          |
| 37<br>Rb      | 38<br>Sr | 39<br>Y               | 40<br>Zr  | 41<br>Nb  | 42<br>Mo  | 43<br>Tc  | 44<br>Ru  | 45<br>Rh  | 46<br>Pd  | 47<br>Ag  | 48<br>Cd  | 49<br>In | 50<br>Sn  | 51<br>Sb  | 52<br>Te  | 53<br>I   | 54<br>Xe |         |         |         |          |
| 55<br>Cs      | 56<br>Ba | 57<br>La*             | 72<br>Hf  | 73<br>Ta  | 74<br>W   | 75<br>Re  | 76<br>Os  | 77<br>Ir  | 78<br>Pt  | 79<br>Au  | 80<br>Hg  | 81<br>Tl | 82<br>Pb  | 83<br>Bi  | 84<br>Po  | 85<br>At  | 86<br>Rn |         |         |         |          |
| 87<br>Fr      | 88<br>Ra | 89<br>Ac <sup>+</sup> | 104<br>Rf | 105<br>Db | 106<br>Sg | 107<br>Bh | 108<br>Hs | 109<br>Mt | 110<br>Ds | 111<br>Rg | 112<br>Cn | 113      | 114       | 115       | 116       | 117       | 118      |         |         |         |          |
| + Actiniden   |          |                       | 90<br>Th  | 91<br>Pa  | 92<br>U   | 93<br>Np  | 94<br>Pu  | 95<br>Am  | 96<br>Cm  | 97<br>Bk  | 98<br>Cf  | 99<br>Es | 100<br>Fm | 101<br>Md | 102<br>No | 103<br>Lr |          |         |         |         |          |
| * Lanthaniden |          |                       | 58<br>Ce  | 59<br>Pr  | 60<br>Nd  | 61<br>Pm  | 62<br>Sm  | 63<br>Eu  | 64<br>Gd  | 65<br>Tb  | 66<br>Dy  | 67<br>Ho | 68<br>Er  | 69<br>Tm  | 70<br>Yb  | 71<br>Lu  |          |         |         |         |          |

Abbildung 1: Aktuelles Periodensystem der Elemente, farbig markiert: die Zuordnung der bereits chemisch untersuchten superschweren Elemente zu ihren Gruppen <sup>[GSI]</sup>

Nach verschiedensten Experimenten konnte den Elementen Rutherfordium (Rf), Dubnium (Db), Seaborgium (Sg), Bohrium (Bh), Hassium (Hs) und Copernicium (Cn) schon ein Platz im PSE zugeordnet werden (siehe Abbildung 1). Auch für das Element 114 gibt es erste Versuche, die dieses Element als flüchtiges Metall charakterisieren. Bezüglich der Stärke seiner Wechselwirkung mit Gold-Oberflächen gibt es derzeit aber noch widersprüchliche Resultate. Die vielfältigen Ergebnisse zur Chemie der superschweren Elemente sind in einem kürzlich erschienen Übersichtsartikel zusammengefasst <sup>[Kra]</sup>.

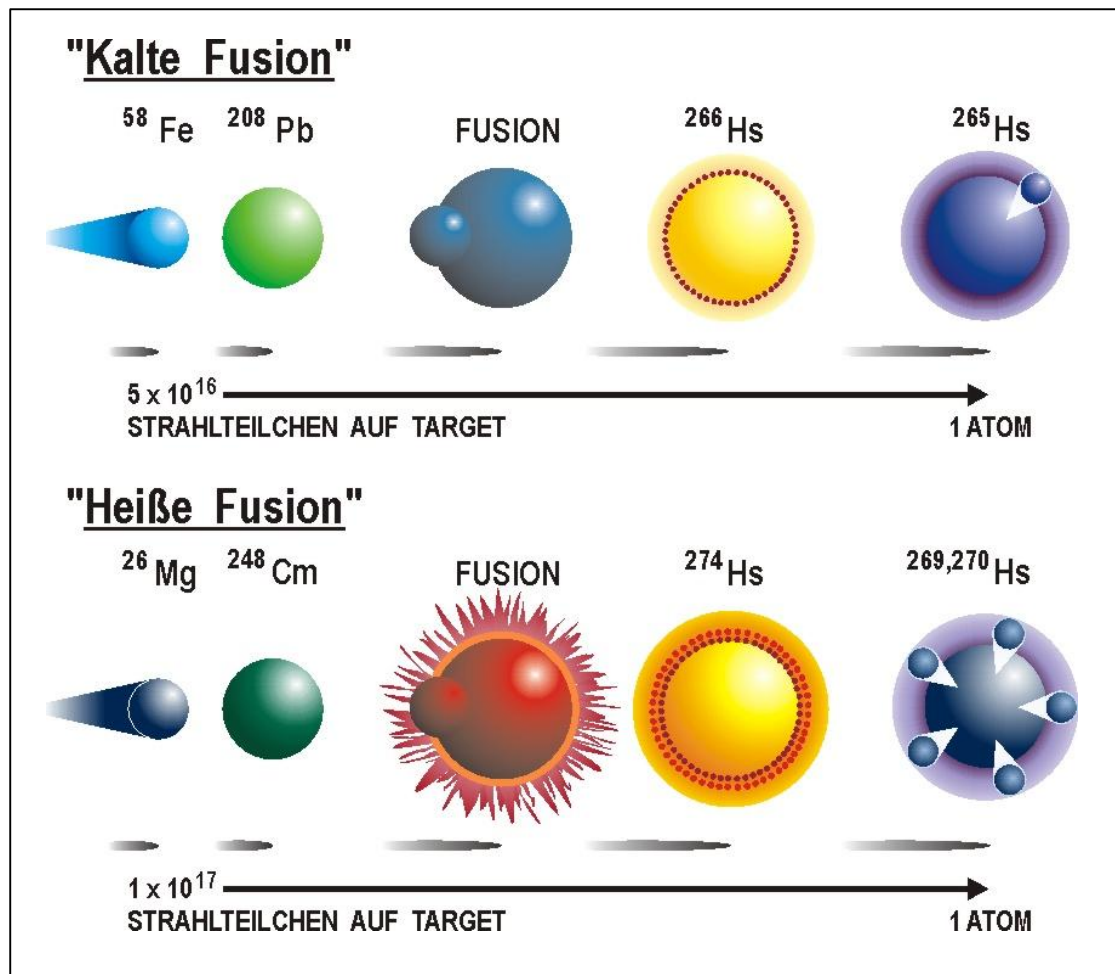


Abbildung 2: Schematische Beispiele für die kalte und heiße Fusion <sup>[Schä2]</sup>

Die Darstellung der zu untersuchenden Isotope kann durch die sog. „kalte“ oder „heiße Fusion“ geschehen. Erstere findet bei Anregungsenergien von 10-15 MeV statt, durch Beschuss von Blei- oder Bismuttargets mit mittelschweren Kernen wie Eisen, Nickel oder Zink. Bei der heißen Fusion werden neutronenreichere Actinoidentargets bei höheren Anregungsenergien (40-50 MeV) mit leichteren Kernen zur Reaktion gebracht (siehe Abbildung 2). Daraus resultiert ein Unterschied im Zerfall des Compoundkerns. Während dieser bei der kalten Fusion in der Regel nur ein Neutron emittiert, um sich abzukühlen, werden bei der heißen Fusion vier oder fünf Neutronen abgedampft.

Obwohl bei der heißen Fusion mehr Neutronen abgedampft werden, können mit ihr neutronenreichere Isotope der Transactinoiden (TAN), wie die superschweren Elemente auch genannt werden, dargestellt werden. Diese besitzen meist längere Halbwertszeiten und somit sind für chemische Versuchsreihen besser geeignet. Es werden auch immer neue Variationen von Kernreaktionen angedacht, um zu neutronenreicheren Isotopen zu gelangen, da verschiedene Theorien vorhersagen, dass eine sog. „Insel der Stabilität“ bei höheren Massenzahlen (bei der Neutronenzahl  $N = 184$ ) existieren sollte <sup>[Nil]</sup>.

Da fast alle Isotope der Transactinoiden unter Emission eines  $\alpha$ -Teilchens zerfallen, findet deren Identifizierung über die Zerfallsenergie des von dem entsprechenden Nuklid emittierten  $\alpha$ -Teilchens bzw. dem seiner Töchter statt. Daher kann über  $\alpha$ - $\alpha$ -Korrelationen und den Energien bereits bekannter Zerfallsketten ein Isotop zweifelsfrei nachgewiesen werden. Als Beispiel sei hier die Zuordnung von Zerfallsenergien gezeigt, die in einem Hs-Experiment gefunden wurden (Abbildung 3).

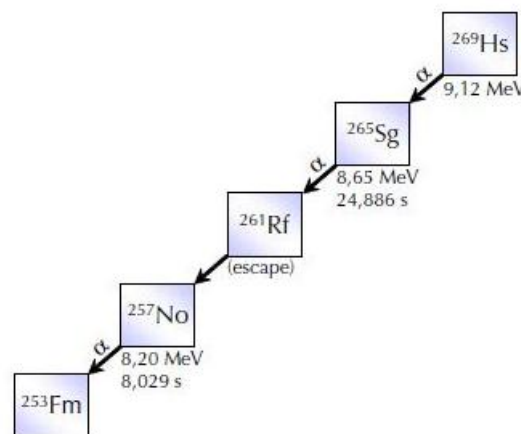


Abbildung 3: Zerfallskette für  $^{269}\text{Hs}$  mit seinen Tochternukliden. Die Wahrscheinlichkeit für das zufällige Auftreten der Ereignisse ist kleiner als 0,4% <sup>[Zwe]</sup>.

Große Probleme bei Experimenten mit superschweren Elementen verbargen sich in der Detektion, die durch einen hohen Untergrund erschwert wurde. Um solche störenden Nebenprodukte von den gewünschten Atomen nach der Kernreaktion abzutrennen, wurden verschiedene Separatoren entwickelt <sup>[Dül]</sup>, z. B. die gasgefüllten Separatoren DGFRS (Dubna Gas-Filled Recoil Separator) in Dubna (Russland), BGS (Berkeley Gas-filled Separator) in Berkeley (USA) oder TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus) an der GSI Darmstadt <sup>[Schä3+4]</sup>. Letzterer besteht aus einem Dipolmagneten, der die Ionen hinter der sog. Targetkammer (dort finden die Kernreaktio-

nen statt) auftrennt, und zwei Quadropolmagneten, die den Strahl der erzeugten schwersten Elemente fokussiert. Die Abtrennung unerwünschter Ionen durch den Dipolmagneten erfolgt über ihre magnetische Steifigkeit, also ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses (siehe [I]). Durch das Gas im Separator erhalten die Ionen eine statistisch verteilte Ladung  $q$ , die über eine Gauß-Verteilung beschrieben wird und deren Mittelwert  $q_{ave}$  proportional zur Geschwindigkeit und der dritten Wurzel aus der Kernladungszahl  $Z$  ist (Gleichung [II]). Wenn man die Masse  $m$  durch die Massenzahl  $A$  darstellt und die Konstanten zusammenfasst, lässt sich die magnetische Steifigkeit über die Gleichung [III] beschreiben.

$$B * \rho = \frac{m * v}{q * e} \quad [I]$$

$$q_{ave} \propto v * \sqrt[3]{Z} \quad [II]$$

$$B * \rho = \frac{0,2207 * A}{\sqrt[3]{Z}} \quad [III]$$

B: Magnetfeld

$\rho$ : Krümmungsradius der Flugbahn der Ionen

$m$ : Masse der Ionen

$v$ : Geschwindigkeit der Ionen

$q$ : Ladung der Ionen

$e$ : Elementarladung

$Z$ : Kernladungszahl

$A$ : Massenzahl

Da bevorzugt Ionen des zu untersuchenden Elements in der hinter dem Separator platzierten Kammer ankommen, ist es nun möglich, ganz empfindliche Experimente nahezu untergrundfrei durchzuführen. Solche Experimente verlangen fundierte theoretische und praktische Grundlagen sowie Erfahrungen in der Durchführung, um die Zeit, die an den Schwerionenbeschleunigern zur Verfügung steht, möglichst effektiv nutzen zu können. Das erste Chemieexperiment hinter einem Separator mit einem SHE fand mit SISAK am BGS am LBNL (*Lawrence Berkeley National Laboratory*) statt <sup>[Omt2]</sup>. Dabei wurde Rutherfordium durch die Reaktion  $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 1n)^{257}\text{Rf}$  produziert, in Salpetersäure überführt und dann einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dibutylphosphorsäure (DBP) in Toluol unterzogen.



## 1.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die chemische Trennmethode, die der hier vorgestellten Apparatur zugrunde liegt, ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Betrachtet man ein System aus zwei nicht mischbaren flüssigen Stoffen sowie einer dritten Substanz, die sich in den beiden anderen löst, so stellt sich eine Verteilung der Substanz in den beiden flüssigen Phasen ein; dieses Gleichgewicht wird im **Nernstschen Verteilungssatz** beschrieben [IV] <sup>[Wed]</sup>.

$$\frac{c_{Phase1}}{c_{Phase2}} = K \quad \text{mit} \quad K = \exp\left(\frac{\mu_1^\circ - \mu_2^\circ}{RT}\right) \quad [IV]$$

c: Konzentration des gelösten Stoffes

K: Gleichgewichtskonstante für die Verteilung

$\mu^\circ$  chem. Standardpotential

R: Gaskonstante

T: Temperatur in Kelvin

Für Experimente mit superschweren Elementen stehen jedoch, aufgrund der niedrigen Produktionsraten von einigen Atomen pro Stunde (für Rf) bis wenige Atome pro Woche (für Cn) und sehr kurzen Halbwertszeiten im Sekundenbereich, nur einzelne Atome zur chemischen Untersuchung zur Verfügung – „one atom at a time“ <sup>[Schä2]</sup>. Das für makroskopische Mengen geltende Massenwirkungsgesetz kann für einzelne Atome nicht bestimmt werden, da das eine Atom nur in einem Zustand zu finden sein kann. In Gleichung [IV] wäre somit immer eine Konzentration null. Gibt man den einzelnen Spezies die Möglichkeit sich sehr häufig hintereinander zwischen zwei Zuständen zu entscheiden und stellt sich das Gleichgewicht sehr schnell ein, tritt an die Stelle der chemischen Potentials bzw. der Konzentration in Gleichung [IV] die Wahrscheinlichkeit <sup>[Gui]</sup>, mit der die Spezies in einer der Zustände zu finden ist [V]. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn eine Lösung über eine Ionenaustauschersäule fließt (feste Phase ↔ flüssige Phase), ein Gasstrom durch eine Kapillare strömt (feste Phase ↔ Gasphase) oder eine Emulsion gebildet wird (organische Phase ↔ wässrige Phase).

$$K = \frac{W_{Phase1}}{W_{Phase2}} \quad [V]$$

In den durchgeführten Experimenten wurde das zu untersuchende Metallion in einer wässrigen, sauren Lösung vorgelegt und anschließend mit einer organischen Lösung

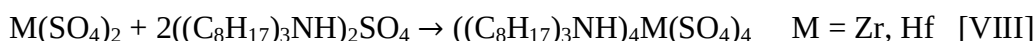
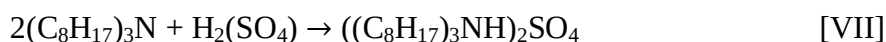
gemischt, die ein für das zu extrahierende Metallion spezifisches Extraktionsmittel enthält. Die Extraktion findet dann an der Grenzfläche der beiden Lösungen statt. Die Ausbeute der Extraktion wurde dann nicht als Verteilungskoeffizient  $K$  angegeben, sondern als prozentualer Anteil des extrahierten Metalls von der Gesamtmenge (siehe [VI]).

$$\text{Extraktionsausbeute } E [\%] = \frac{100 \cdot M_{org}}{M_{org} + M_{aqu}} \quad [\text{VI}]$$

Die maximale Extraktionsausbeute wurde für die verwendeten Extraktionssysteme in Schüttelversuchen (Batchexperimenten) bestimmt; sie gibt den Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht an.

### 1.2.1 Extraktionssystem für Gruppe 4

Für die MikroSISAK-Experimente mit den Elementen der Gruppe 4 Zirkonium (Zr) und Hafnium (Hf) als leichte Homologe von Rutherfordium (Rf) wurde ein schon bekanntes System gewählt, das bereits für Experimente an Transactinoiden eingesetzt wurde [Omt2+3]. Die in der Oxidationsstufe +IV vorliegenden Metalle bilden in verdünnter Schwefelsäure Sulfatkomplexe der Form  $M(\text{SO}_4)_2$  und  $M(\text{SO}_4)_3^{2-}$ . Als Extraktionsmittel dient Trioctylamin (TOA), das sich partiell in der Säure ebenfalls als Sulfatkomplex nach [VII] löst. Extrahiert wird dann in Toluol nach [VIII].



### 1.2.2 Extraktionssystem für Gruppe 7

Als leichte Homologe von Element 107, Bohrium (Bh), wurden Technetium (Tc) und Rhenium (Re) untersucht. Dazu wurde ein schon untersuchtes Extraktionssystem verwendet: Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC) in Chloroform extrahiert die in der Oxidationsstufe +VII vorliegenden Metalle aus verdünnter Salpetersäure (siehe Gleichung [IX]) [Skå].



Um sicherzustellen, dass die Oxidationsstufe +VII von allen Metallatomen in der wässrigen Lösung erreicht wird, gibt man der Salpetersäure Kaliumbromat ( $\text{KBrO}_3$ ) als Oxidationsmittel zu.

### 1.3 SISAK

Das SISAK-System ist eine auf die Analyse von kurzlebigen Isotopen ausgelegte Weiterentwicklung des Flüssig-Flüssig-Extraktions-Systems AKUVFE. Dabei handelt es sich um eine Anordnung von sog. H-Zentrifugen, die in der Lage sind, kontinuierlich fließende Emulsionen aus nicht mischbaren Flüssigkeiten sehr schnell und mit hoher Reinheit voneinander zu trennen. Je nachdem wie viele Extraktionsschritte durchgeführt werden und in welchen Phasen die Anzahl der Zerfälle gemessen werden soll, können mehrere Zentrifugen hintereinander geschaltet werden. In mehreren Experimenten konnte gezeigt werden, dass Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit Isotopen durchgeführt werden können, deren Halbwertszeiten im Sekundenbereich liegen <sup>[Aro][Per][Ska]</sup>. Um SISAK in Experimenten mit superschweren Elementen einzusetzen, wurden Durchflusszellen mit mäanderförmigen Kanälen hinter dem Zentrifugensystem installiert, mit denen die  $\alpha$ -Zerfälle via LSC (liquid scintillation counting) gemessen werden <sup>[Wie]</sup> (siehe auch 10.1.3).

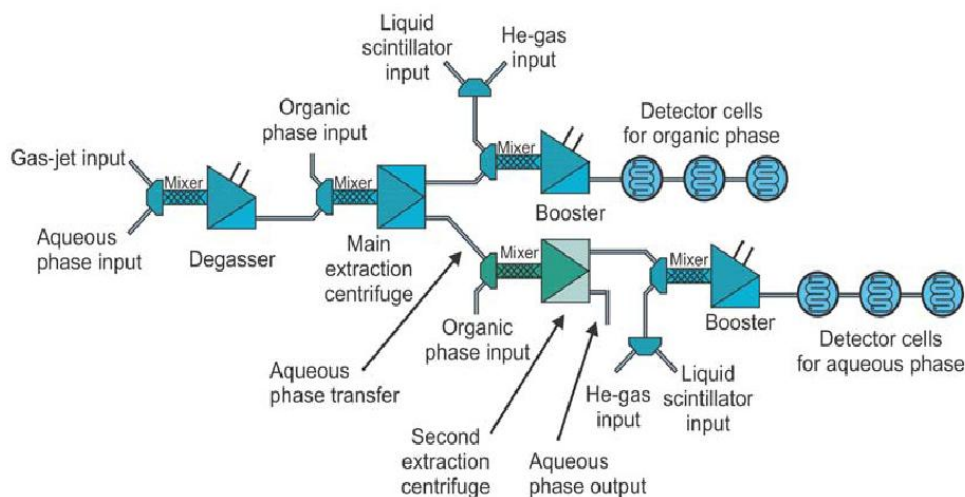


Abbildung 4: Schematische Darstellung des SISAK-Aufbaus, der es erlaubt, nach der Extraktion die Aktivität in beiden Phasen per LSC zu messen <sup>[Omt3]</sup>

Die durch Kernreaktion – z. B. an einem Schwerionenbeschleuniger – produzierten Nuklide werden über ein Gasjetsystem <sup>[Ste]</sup> (siehe auch 10.1.1) zur SISAK-Apparatur geleitet, wo sie in einem statischen Mixer in die wässrige Phase überführt werden (Mixer ganz links in Abbildung 4). Das Transportgas wird in der ersten Zentrifuge, welche als Entgaser (Degasser) fungiert, abgetrennt. Die wässrige Phase wird dann in einem weiteren Mixer mit der organischen Phase gemischt, die das Extraktionsmittel enthält. Nun findet die eigentliche Extraktion der zu untersuchenden Ionen statt und die beiden Phasen werden in der zweiten Zentrifuge (main extraction centrifuge in Abbildung 4) wieder voneinander getrennt. Die organische Phase wird dann in einem nächsten Schritt mit der Szintillatorlösung gemischt (oberer Mixer in Abbildung 4), die benötigt wird, um einen Zerfall in der Lösung für den LSC-Detektor sichtbar zu machen. Die wässrige Phase kann nicht direkt via LSC gemessen werden, da sie Säure enthält, die die Szintillatormoleküle zerstört. Daher müssen die Ionen, die nach der eigentlichen Extraktion in der wässrigen Phase zurückgeblieben sind, in einem Zwischenschritt in eine zweite organische Phase überführt werden (second extraction centrifuge in Abbildung 4). Erst danach wird auch dieser Lösung der Szintillationscocktail beigemischt (rechter Mixer in Abbildung 4) und sie kann in den Durchflusszellen vermessen werden. Aus dem Verhältnis der Zerfälle in den beiden organischen Phasen kann man den Verteilungskoeffizienten zwischen der (ersten) organischen und der wässrigen Phase bestimmen; allerdings nur dann, wenn die Extraktionsausbeute der zweiten Extraktionsstufe quantitativ verläuft oder zumindest bekannt ist. Da diese für Experimente mit den superschweren Elementen nicht vorher bestimmt werden kann, liegt ein Nachteil darin, dass man nur annehmen kann, dass der zweite Extraktionsschritt quantitativ abläuft.

Eine große Schwierigkeit in den ersten Experimenten von SISAK mit Transactinoiden lag darin, dass auch Transferprodukte aus den Kernreaktionen durch die Chemieapparatur in die Detektorzellen der LSC gelangten. Weil sie in viel größeren Mengen als die eigentlich interessierenden Isotope entstehen, verursachen diese Nebenprodukte einen sehr hohen Untergrund bei der Detektion und erschweren die Identifizierung der wichtigen Ereignisse in erheblichem Maße. Ein weiteres Problem bei der Auswertung der Spektren rührte daher, dass kurz aufeinander folgende Ereignisse als Summenpulse auftreten können, sog. „pile-ups“ <sup>[Lan]</sup>. Dieses Phänomen tritt besonders stark bei der LSC in Erscheinung, da in der Szintillatorlösung die Lichtausbeute der höher energetischen  $\alpha$ -Teilchen ( $\sim 5$  MeV) geringer ist als die Lichtausbeute von  $\beta$ -Teilchen ( $\sim 0,5$  MeV), sodass beide Ereignisse dann im Spektrum an der gleichen Stelle erscheinen. Erst die Einführung der digitalen Aufzeichnung der Pulse durch das Detektorsystem ermöglichte eine Unterscheidung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ereignissen („pile-up rejection“) <sup>[Ebe1][Lan]</sup>. Ein nächster großer Schritt wurde getan, als man SISAK als erstes System zur Untersuchung von superschweren Elementen in der wässrigen Phase hinter einem Vorseparator

eingesetzt hat <sup>[Omt2]</sup>, der unerwünschte Kernreaktionsprodukte abtrennt und eine reine Transactinoidenfraction bereitstellt.

Ein Nachteil des SISAK-Systems liegt in den hohen Flussraten der Lösungen im Bereich von 1 ml/s. Experimente mit superschweren Elementen haben aufgrund der niedrigen Produktionsraten und sehr kurzen Halbwertszeiten Laufzeiten von Tagen bis Wochen. Daraus resultiert ein sehr hoher Verbrauch an Lösungsmitteln, die als radioaktiver Abfall behandelt werden müssen. Daher entstand die Idee das SISAK-System in einer miniaturisierten Version neu zu entwickeln.

## 1.4 MikroSISAK

In Zusammenarbeit mit dem *Institut für Mikrotechnik Mainz* (IMM) wurden verschiedene Prototypen entwickelt und konstruiert, die in ersten Versuchen gezeigt haben, dass zwei nicht mischbare Flüssigkeiten mit Hilfe von sog. Mikroreaktoren <sup>[Ehr]</sup> schnell und effizient emulgiert werden können. Zeitgleich hat man erfolgreich Experimente für die Separation der beiden Phasen über eine Teflonmembran durchgeführt <sup>[Ebe2]</sup>. Die in dieser Arbeit verwendete Version der MikroSISAK-Apparatur kann nicht nur bei bedeutend kleineren Flussraten (unter 1 ml/min) betrieben werden, sondern vereint auch die Schritte des Mischens und der Trennung in einem einzigen Aufbau (Abbildung 5).

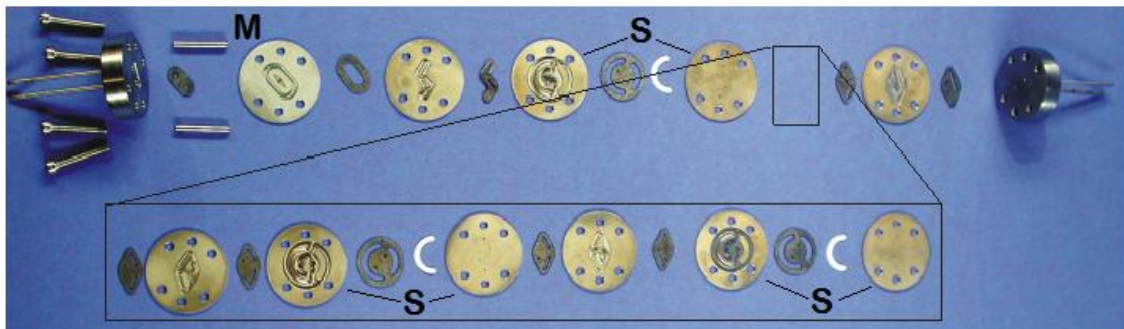


Abbildung 5: MikroSISAK in seinen Einzelteilen: Mischer (M), Separationseinheiten (S) mit Teflonmembran (weiß), Umlenkplatten, Dichtungen und Ein- bzw. Ausgang (links u. rechts); die Stifte fixieren die Platten übereinander in den mittleren Löchern, die Schrauben pressen die Scheiben aneinander <sup>[IMM]</sup>

Aufgebaut ist die Apparatur aus verschiedenen 1 mm dicken, mit Mikrostrukturen versehenen Titanscheiben. Eine enthält die Mischkammer und je zwei bilden jeweils eine

der drei Separationseinheiten. Alle anderen Scheiben dienen als Umlenkplatten, um die Phasen innerhalb der Apparatur weiterzuleiten. Fixiert durch zwei Stifte werden sie durch vier Schrauben zwischen zwei 8 mm starken Edelstahlplatten zusammengepresst, in die als Ein- bzw. Ausgänge Edelstahlkapillaren eingelassen sind ( $\varnothing_{\text{innen}} = 0,8 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{außen}} = 1,6 \text{ mm}$ ). Zwischen den Platten befinden sich an die jeweilige Form der Mikrostruktur angepasste Dichtungen aus Graphit. In früheren Experimenten hat sich gezeigt, dass die Separation wesentlich verbessert wird, wenn alle drei aufeinander folgenden Trennstufen genutzt werden. Es wäre auch möglich, nur eine solche Einheit zu verwenden; dafür würde man einfach alle Teile der unteren Zeile in Abbildung 5 weglassen.

Das Mischen der beiden Phasen erfolgt durch sog. „interdigital mixing“, d.h. sie werden kammartig in mehrere Kanäle geteilt und ineinander geschoben; senkrecht zur Mischrichtung treten die Phasen dann in einem quer dazu verlaufenden Kanal in der nächsten Scheibe aus (siehe Abbildung 6 links). Rechts in Abbildung 6 ist eine Photographie der Mischerplatte mit zwei elektronenmikroskopischen Vergrößerungen zu sehen: die Mischkammer in der Mitte besteht aus zwei mal 16 Kanälen à 30  $\mu\text{m}$  Breite.

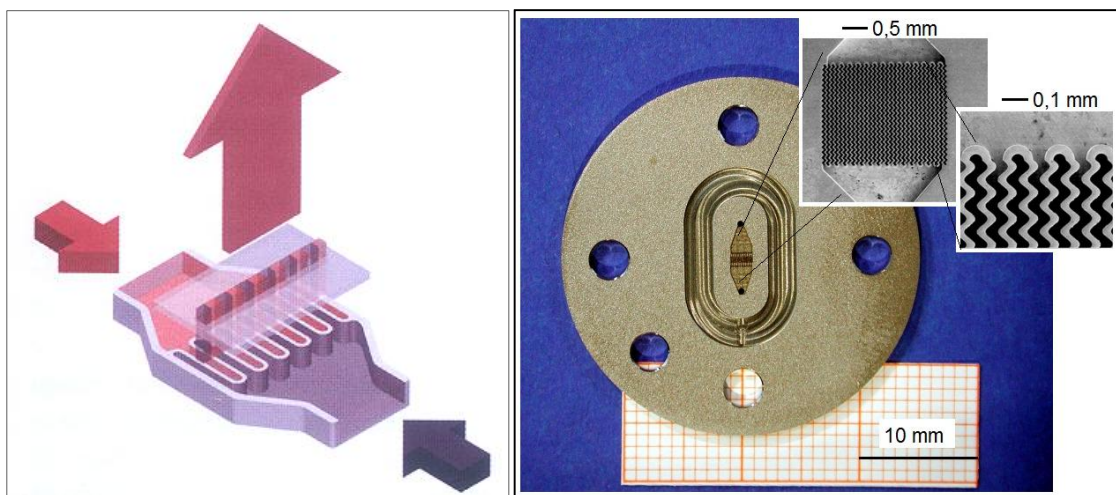


Abbildung 6: Links: Prinzip des "interdigital mixing" <sup>[Ehr]</sup>; rechts: Mischerplatte mit 2x16 Mischkanälen <sup>[IMM]</sup>

Mit Hilfe der darauffolgenden Platte wird die Emulsion direkt zur ersten Trenneinheit geleitet. Die Separation der beiden Phasen erfolgt aufgrund der hydrophoben Eigenschaften des Teflons: lipophile Lösungen fließen hindurch, während wässrige Lösungen daran vorbeigeführt werden. Die bananenförmige Membran wird aus einem Teflonfilter (Porengröße 1  $\mu\text{m}$ ) ausgeschnitten und zwischen die beiden Scheiben einer Trenneinheit gelegt (siehe Abbildung 7).



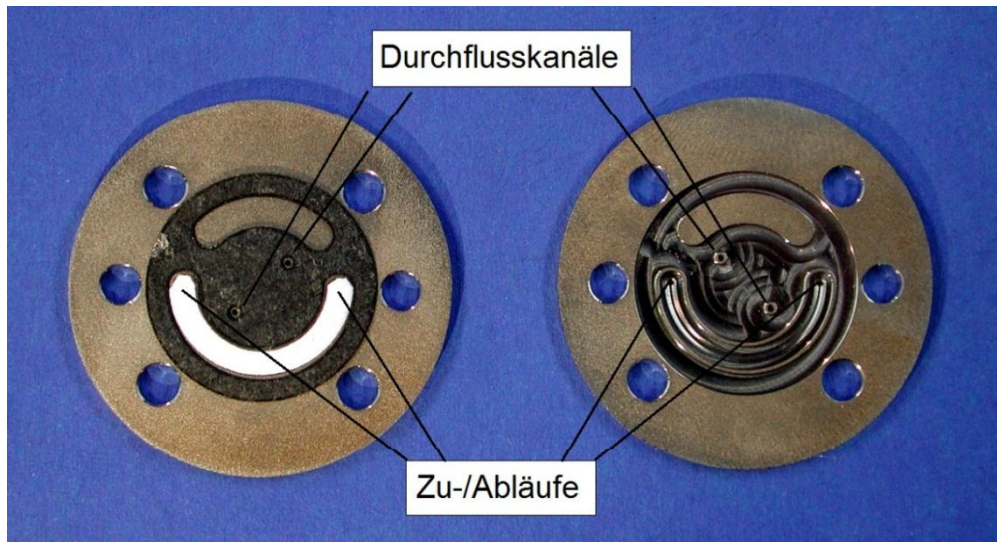


Abbildung 7: Separationseinheit des MikroSISAK-Reaktors mit Dichtung und Teflonmembran: an den Enden der bananenförmigen Membran befinden sich beidseitig die Zu- und Abläufe für die verschiedenen Lösungen; in der Mitte können die Phasen an der Membran vorbeigeführt werden <sup>[IMM]</sup>

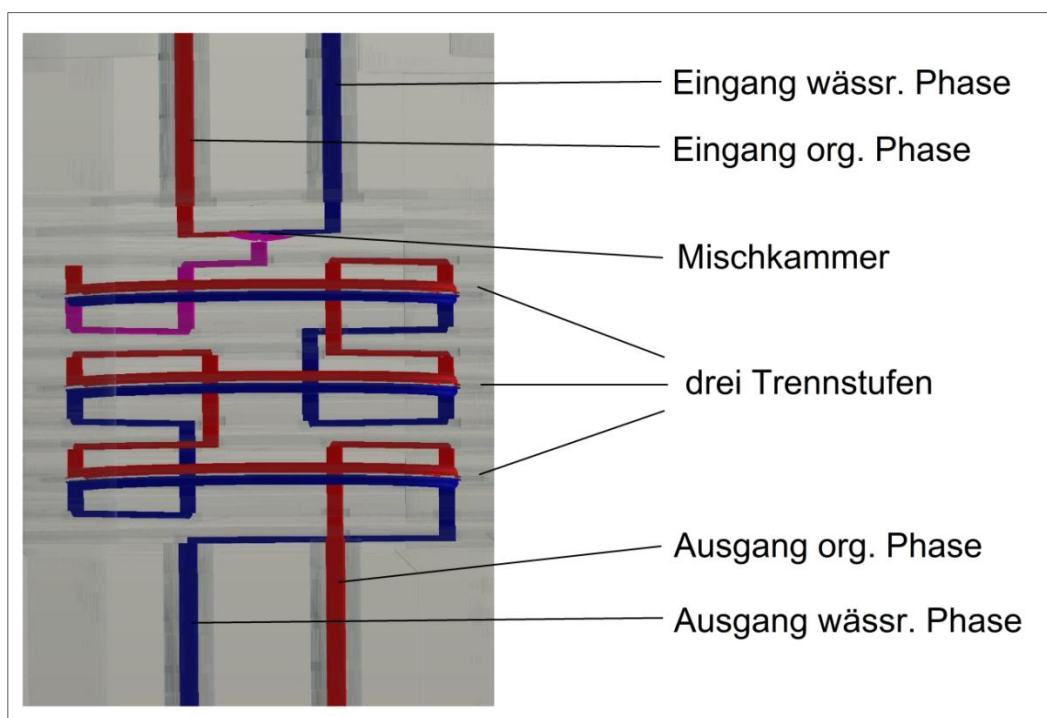


Abbildung 8: Flussschema der beiden Phasen durch die MikroSISAK-Apparatur <sup>[IMM]</sup>

Ein ausführliches Flussschema ist in Abbildung 8 zu sehen: Die organische (rot) und wässrige (blau) Phase werden direkt gemischt und die Emulsion dann durch die erste

Trennstufe hindurch und von unten auf die erste Membran geleitet. Die wässrige Phase wird jeweils an der Trennmembran vorbei zur nächsten Einheit geleitet, da sie noch organische Lösung enthalten kann. Die an den Membranen abgetrennten organischen Lösungen werden hinter den Separationseinheiten zusammengeführt; durch den Druck, den die wässrige Phase jeweils auf der anderen Seite ausübt, wird die schon abgetrennte organische Lösung daran gehindert wieder zurück in die wässrige Lösung zu diffundieren. Der Gesamtaufbau der MikroSISAK-Apparatur ist zusammen mit einem Streichholz für ein besseres Größenverständnis in Abbildung 9 abgebildet.

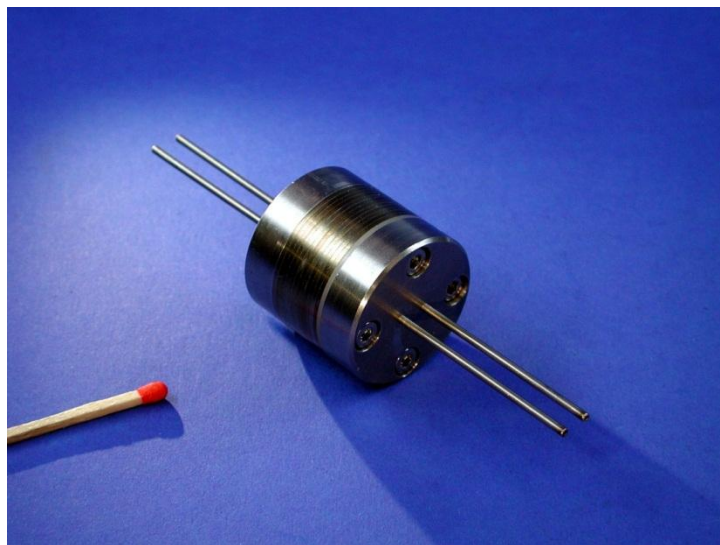


Abbildung 9: MikroSISAK zusammengesetzt <sup>[IMM]</sup>

## 1.5 Fehlerrechnung

Die Extraktionsausbeute wurde in allen Experimenten mit Hilfe radioaktiver Tracer bestimmt. Dazu wurde das MikroSISAK-System betrieben, die organische und wässrige Phase aufgefangen und jeweils ein Aliquot von 2 ml entnommen. Der relative Gehalt des untersuchten Elements in diesen Proben wurde dann  $\gamma$ -spektroskopisch bestimmt. Fehlerrechnungen müssen durchgeführt werden für das Ablesen der Volumina in den Auffanggefäßen, für den Fehler der Pipette und für die Unsicherheit der Zählstatistik des Detektors. Die Extraktionsausbeute  $E$  für ein einzelnes Experiment kann wie in Formel [X] berechnet werden.  $\Gamma$  bezeichnet die Aktivität in der organischen (org) und wässrigen (aqu) Phase, 2 ml das Volumen, das vermessen wurde, und  $V$  das Gesamtvolumen der jeweiligen Phase.

$$E = \frac{100 * \left(\frac{\Gamma_{org}}{2ml}\right) * V_{org}}{\left(\frac{\Gamma_{org}}{2ml}\right) * V_{org} + \left(\frac{\Gamma_{aqu}}{2ml}\right) * V_{aqu}} \quad [X]$$



Der Fehler  $\sigma_\Gamma$  für die Aktivität geht über die Wurzel  $\sqrt{\Gamma}$  ein und muss für jeden einzelnen Messwert berechnet werden. Der Pipettierfehler für zweimal 1 ml Lösung geht über die Wurzel des doppelten Einzelfehlerquadrats ein (Fehler der Pipette aus dem Datenblatt: 7  $\mu$ l):  $\sigma_p = \sqrt{2 * (7 \mu\text{l})^2} = 9,9 \mu\text{l}$ . Der Ablesefehler für die Messzylinder liegt bei  $\sigma_v = 0,1 \text{ ml}$ . Der Gesamtfehler  $\varepsilon$  für einen Wert wird über seine Varianz  $\varepsilon^2$  nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet (Formel [XI]), wobei  $\sigma_i$  der Fehler zur Größe  $x_i$  ist, die für die 2 ml,  $\Gamma$  und  $V$  für beide Phasen steht.

$$\varepsilon^2 = \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial x_i} \right)^2 * \sigma_i^2 \quad [\text{XI}]$$

Eine Ausgleichsrechnung muss für die Aktivitäten durchgeführt werden, da die zwei gemessenen Phasen unterschiedliche Dichten besitzen. Diese beeinflusst die Absorption in der Probe selbst (Formel [XII]).

$$I = I_0 * \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} * \rho * d\right) \quad [\text{XII}]$$

I: Absorption

$\frac{\mu}{\rho}$ : Massenschwächungskoeffizient

$\rho$ : Dichte

d: Schichtdicke

Die Massenschwächungskoeffizienten für die verwendeten Lösungsmittel Toluol, Chloroform und Wasser können für unterschiedliche  $\gamma$ -Energien aus Tabellen abgelesen werden <sup>[NIS]</sup>. Das zylindrische Probengefäß hat einen Durchmesser von 10 mm. Diese Fläche wurde, wie in Abbildung 10 dargestellt, in zehn Segmente à 1 mm unterteilt. Dann berechnete man die einzelnen Absorptionen für die Schichtdicken von  $d = 0,1 \text{ cm}$  bis  $d = 1,0 \text{ cm}$  und ermittelte daraus einen Mittelwert mit einer Wichtung über die Fläche der Teilsegmente.

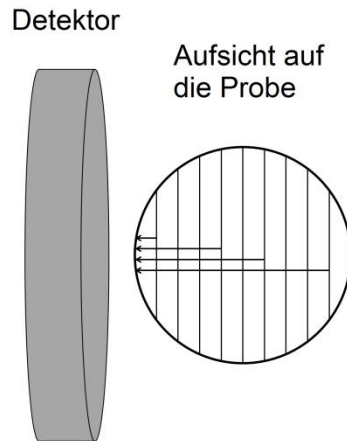


Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Berechnung eines Absorptionsfaktors für unterschiedliche Dichten der Lösungsmittel in einem kreisrunden Probengefäß

Aus dem Verhältnis der Absorption in der wässrigen zu der in der organischen Phase kann dann für die unterschiedlichen Extraktionssysteme ein Umrechnungsfaktor  $f_p$  angegeben werden ([XIII]).

$$f_p = \frac{I_{aqu}}{I_{org}} \quad [XIII]$$

Mit diesem Faktor muss nun die Aktivität  $\Gamma_{org}$  in Formel [X] multipliziert werden, so dass sich diese nach [XIV] umformt:

$$E = \frac{100 * \left( \frac{\Gamma'_{org}}{2ml} \right) * V_{org}}{\left( \frac{\Gamma'_{org}}{2ml} \right) * V_{org} + \left( \frac{\Gamma_{aqu}}{2ml} \right) * V_{aqu}} \quad \text{mit} \quad \Gamma'_{org} = f_p * \Gamma_{org} \quad [XIV]$$

Für die Extraktionsausbeute wird dann ein Mittelwert  $\bar{E}$  berechnet, der die Einzelwerte über ihre Varianz wichtet (Formel [XV]). Aus den Wichtungsfaktoren  $w_i$  erhält man auch den Fehler des Mittelwertes  $\varepsilon(\bar{E})$  nach Formel [XVI].

$$\bar{E} = \frac{\sum_i w_i E_i}{\sum_i w_i} \quad \text{mit} \quad w_i = \frac{1}{\varepsilon_i^2} \quad [XV]$$

$$\varepsilon(\bar{E}) = \sqrt{\frac{1}{\sum_i w_i}} \quad [XVI]$$

## 2 Stand der Experimente vor dieser Arbeit

Nach ersten Separations- und Extraktionsversuchen<sup>[Ebe2]</sup> wurde mit einem Vorgängermodell der hier besprochenen Apparatur ein online-Experiment am TRIGA-Reaktor in Mainz durchgeführt, in dem Technetium aus Spaltprodukten extrahiert werden konnte<sup>[Ebe3]</sup>. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde die aktuelle Version der MikroSISAK-Apparatur konstruiert.

Die Separation an der Teflonmembran lässt sich durch das Anlegen eines Gegendrucks am Ausgang der wässrigen Phase, falls nötig, verbessern. Allerdings hat sich das Einstellen eines konstanten Druckes als sehr schwierig erwiesen, da das Teilvolumen eines handelsüblichen Feinregulierungsventils bedeutend größer ist, als das Innenvolumen des Mikroreaktors. Durch den Gegendruck wird die Menge an organischer Phase erhöht, die durch die Membran abgetrennt wird; erhöht man den Gegendruck weiter, gelangt auch ein Teil der wässrigen Phase durch die Teflonmembran. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde eine spezielle Druckregelapparatur konstruiert: Zur variablen Druckregelung dient das Gasvolumen eines Zylinders (Innenvolumen ~50 ml) aus Polyethylen (PE), in welchen die wässrige Lösung nach Durchlaufen des Mikroreaktors hineintropft (siehe Abbildung 11).

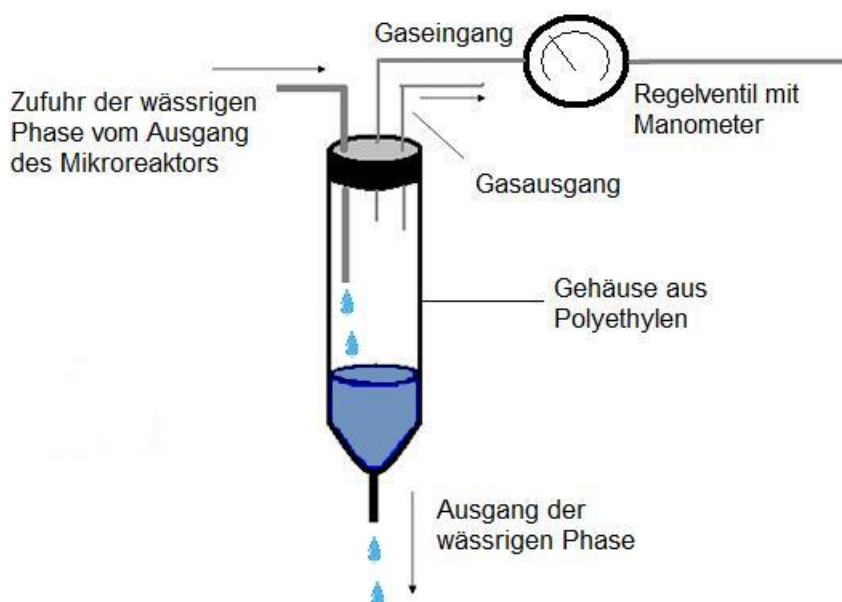


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Druckregelapparatur für das MikroSISAK-System

Mit Hilfe eines Druckregelventils wird ein inertes Gas (z. B.  $N_2$  oder  $CO_2$ ) zugeführt, sodass ein konstanter Druck in dem Gefäß herrscht, der gegen die wässrige Phase drückt. Um einen Überdruck zu vermeiden, gibt es einen Gasausgang, wodurch ein ständiger Gasfluss durch diese Apparatur erreicht wird. Durch eine dünne Kapillare kann, je nach Druck, auch ein Teil der wässrigen Lösung wieder unten aus dem Gefäß austreten.

In allen nun folgenden Experimenten wurde die MikroSISAK-Apparatur mit der 16/16-Kanal-Mischeinheit und allen drei Trennstufen mit Teflonmembranen der Porengröße  $1\text{ }\mu\text{m}$  (*Pall Corporation Zefluor*<sup>TM</sup>  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ ,  $47\text{ mm}$ ) betrieben. Die Schrauben wurden mit einem Drehmomentschraubendreher mit  $1,5\text{ Nm}$  festgezogen. Zum Pumpen der wässrigen Phase verwendete man eine HPLC-Pumpe der Firma LATEK (Modell P 402), für die organische Phase eine Membranpumpe der Firma STEPDOS (Modell 03 RC). Aufgrund der Erfahrungen in früheren Experimenten wurden zwischen den Pumpen und dem Mikroreaktor Filter aus Teflon angebracht (eingebaut in ein Übergangsstück), um Verschmutzungen in den Lösungen aufzufangen, damit die feinen Kanäle in der Mischeinheit nicht verstopfen. Außerdem baute man die gesamte MikroSISAK-Apparatur an jedem Abend nach Gebrauch wieder auseinander und reinigte die Einzelteile in einem Wasserbad, das eine geringe Menge Isopropanol enthält, im Ultraschallbad.

### 3 Separation

Zunächst wurden noch einmal ausführliche Versuche zur Abhängigkeit der Separation von einem angelegten Gegendruck am Ausgang der wässrigen Phase der MikroSISAK-Apparatur durchgeführt.

#### 3.1 Vorbereitungen

Als Extraktionssystem für die Separationsexperimente wurde das System Schwefelsäure gegen Trioctylamin (TOA) in Toluol gewählt, da es schon in früheren Experimenten mit SISAK eingesetzt wurde <sup>[Omt2+3]</sup> und auch für die späteren Extraktionsversuche vorgesehen ist. Dazu wurde TOA in Toluol zur Konzentration 1 mol/l gelöst und konz. Schwefelsäure mit Millipore<sup>TM</sup>-Wasser auf 0,5 mol/l verdünnt.

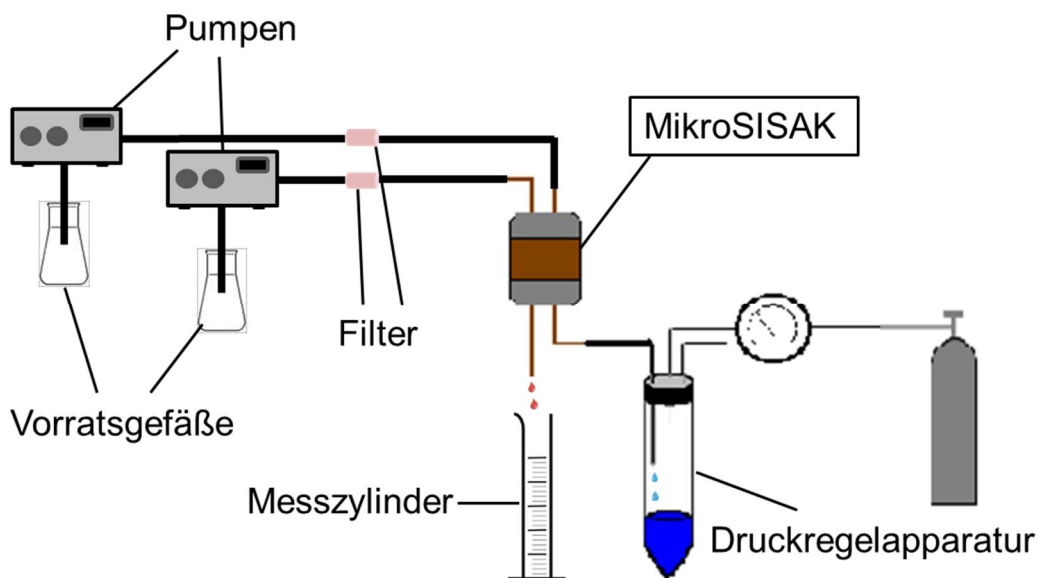


Abbildung 12: Versuchsaufbau für die Separationsexperimente

Mithilfe zweier Pumpen wurden die beiden Lösungen über Kapillaren aus PE zum MikroSISAK-Reaktor befördert; dazwischen befinden sich Adapter (orange in Abbildung 12), in welche je ein Teflonfilter (Porengröße 10  $\mu\text{m}$ , Dicke 1 mm) eingesetzt ist. An

den Ausgängen des Reaktors wird die wässrige Phase über eine Kapillare zur Druckregelapparatur geleitet, während die organische Lösung über eine kurze Kapillare direkt in einen Messzylinder tropft. Alle Kapillaren besitzen einen Innendurchmesser von 1/16 Zoll (Innenradius:  $\sim 0,8$  mm). Das Gas für die Druckregelung liefert eine Stickstoffflasche.

### 3.2 Versuchsdurchführung

Die einzelnen Experimente dauerten immer so lange, bis 10 ml pro Phase durch die Apparatur gepumpt worden waren, also z. B. 20 min bei einer Flussrate von 0,5 ml/min. Die im Druckregelzylinder aufgefangene Lösung wurde ebenfalls in einen Messzylinder gegeben und die Volumina der beiden Phasen in den Zylindern abgelesen. Daraus konnte die Separation prozentual berechnet werden. Ohne einen angelegten Gegendruck am Ausgang der wässrigen Phase kam dort meistens noch organische Lösung an. Da das Ziel 100 %ige Separation ist, also keine fremde Phasen in den Sammelgefäßen, wurde für die verschiedenen Flussraten der Gegendruck solange erhöht, bis keine organische Phase mehr den Mikroreaktor durch den Ausgang der wässrigen Phase verlässt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Druck nicht zu hoch wird und ein Teil der wässrigen Lösung durch die Teflonmembran und damit in den Ausgang der organischen Phase gedrückt wird. Durch die Transparenz der Kapillaren war gut erkennbar mit welcher Reinheit die Lösungen MikroSISAK verlassen.

### 3.3 Ergebnis

Als Beispiel für eine solche Messung des benötigten Gegendrucks für eine feste Flussrate wird der Graph in der Abbildung 13 angeführt. In X-Richtung sind die Ablesefehler am Manometer der Druckregelapparatur eingegangen, in Y-Richtung die Ablesefehler bei der Volumenbestimmung für die Lösungen in den Auffanggefäßen. Die Separationsausbeute gibt das Verhältnis zwischen dem Volumenstrom der separierten organischen Phase am Auslass zu dem am Einlass an. Ohne Gegendruck wird nur knapp über 60% Separation erreicht. Erhöht man den Druck sukzessiv, gelangt man zu immer besseren, sprich höheren Separationsausbeuten, bis die organische Phase vollständig von der wässrigen abgetrennt wird (100%).

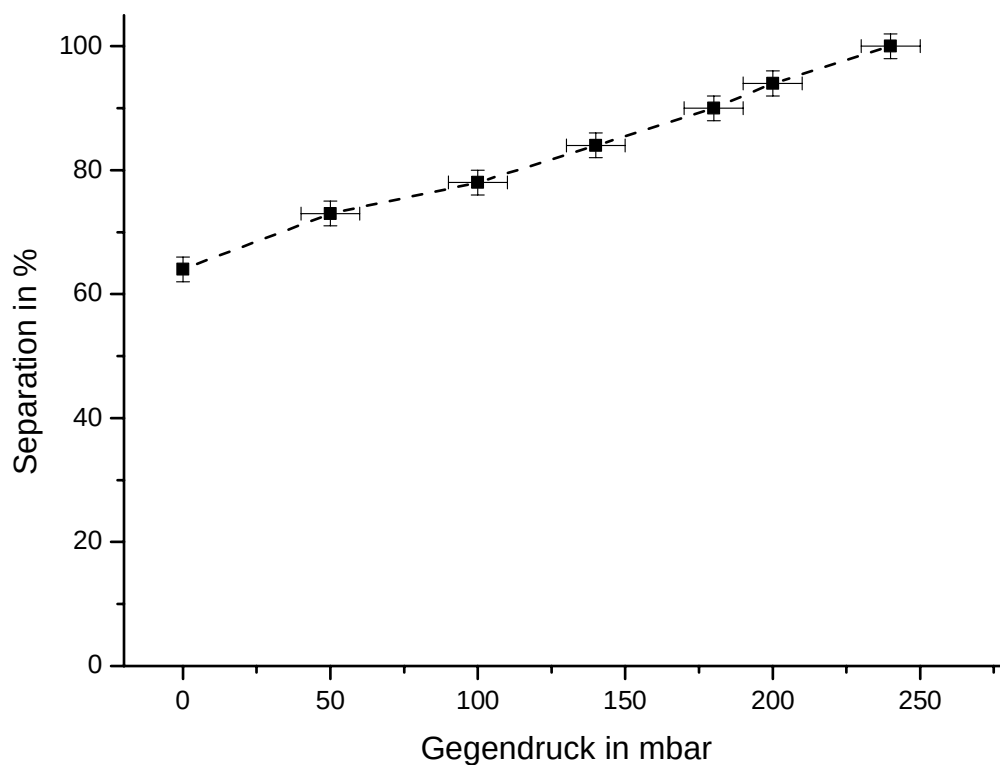


Abbildung 13: Separation der organischen Phase durch MikroSISAK in Abhängigkeit des angelegten Gegendrucks am Ausgang der wässrigen Phase, für die Flussrate 1,25 ml/min (Werte in Tabelle 1)

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe zusammengefasst. Für höhere Flussraten wird erwartungsgemäß ein höherer Gegendruck am Ausgang der wässrigen Phase benötigt, um eine 100%ige Separation der beiden Lösungen zu erreichen.

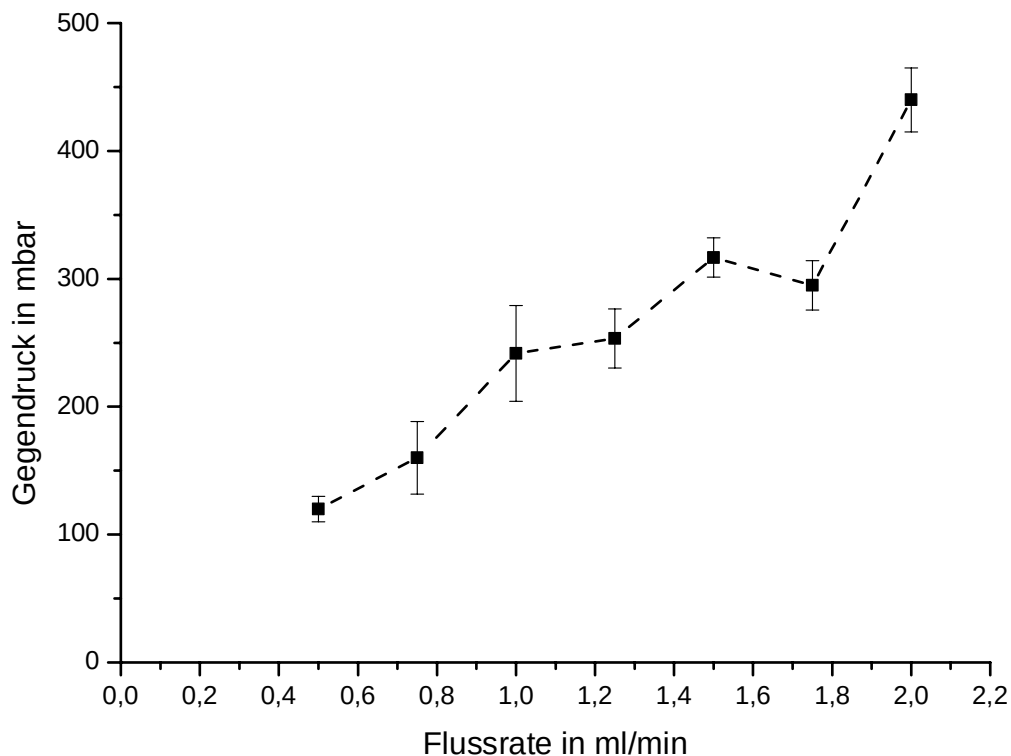


Abbildung 14: Abhängigkeit des benötigten Gegendrucks von der Flussrate für eine reine organische Phase (Werte in Tabelle 2)

Der für eine vollständige Phasenseparation notwendige Gegendruck muss bei geänderten Versuchsparametern, wie Konfiguration des MikroSISAK-Systems, Verwendung anderer Pumpen, Veränderung der Kapillarlängen und natürlich auch beim Wechsel des organischen Lösungsmittels neu eingestellt werden. Daher rühren auch die starken Schwankungen des Gegendrucks in Abbildung 14. D.h. je nach Aufbau ist bei einer Flussrate von 0,5 ml/min nicht immer ein Gegendruck von mehr als 100 mbar nötig, wie in den Experimenten zu dem Graph in Abbildung 14; es kann auch passieren, dass kein Gegendruck für eine perfekte Separation gebraucht wird, also die Druckregelapparat weg gelassen werden kann.

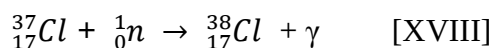
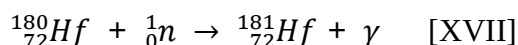


## 4 Extraktion von Hafnium mit TOA

Am Forschungsreaktor **TRIGA Mark II** (Trainig, Research, Isotope production, General Atomics) des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz sind radioaktive Nuklide über (n,γ)-Reaktionen leicht zugänglich. Als leichtes homologes Element von Rutherfordium (Rf) wurde für diese Versuche Hafnium (Hf) ausgewählt, im Speziellen das Nuklid Hf-181 als Tracer. Extrahiert wird Hf mit TOA in Toluol aus verdünnter Schwefelsäure.

### 4.1 Vorbereitungen

Zur Herstellung einer Hf-Stammlösung wurden 0,943 g  $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einem Gemisch aus verdünnter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure unter Rühren und Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in einen Messkolben umgefüllt und mit Millipore<sup>TM</sup>-Wasser auf 25 ml aufgefüllt, was eine Konzentration an Hafnium von 20 mg/ml ergab. Proben von jeweils 1 ml dieser Lösung wurden dann für 6 h bei 100 kW thermischer Leistung im Bestrahlungskarussell des TRIGA Mainz mit Neutronen bestrahlt. Durch Neutroneneinfang des stabilen Isotops Hf-180 entsteht das radioaktive Isotop Hf-181 (siehe [XVII]).



Über Nacht lässt man die Probe abklingen, weil das Chlorisotop Cl-38 ( $t_{1/2} = 27,2$  min) nach [XVIII] mit hoher Aktivität entsteht. Danach liegt die Aktivität der Hafniumlösung bei etwa  $1,2 \cdot 10^6$  Bq/ml für Hf-181, was auch aus der Aktivierungskurve in Abbildung 15 abgelesen werden kann. In ihr ist die spezifische Aktivität der über (n,γ)-Reaktion gebildeten radioaktiven Isotopen als Funktion der Bestrahlungszeit für einen mittleren Neutronenfluss von  $10^{-12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  aufgetragen. Die Kurven gelten für die natürliche Isotopenzusammensetzung<sup>[KCh]</sup>.

TOA wurde für die Konzentrationen 0,1 mol/l und 1 mol/l in Toluol gelöst; konz. Schwefelsäure mit Millipore<sup>TM</sup>-Wasser auf die Konzentrationen 0,1 mol/l und 0,5 mol/l

verdünnt. Zur Schwefelsäure wurde dann von der bestrahlten Hf-Lösung gegeben, so dass eine spezifische Aktivität von etwa  $10^5$  Bq/ml zur späteren Detektion zur Verfügung stand. Der Versuchsaufbau war identisch mit dem in 3.1 in Abbildung 12.

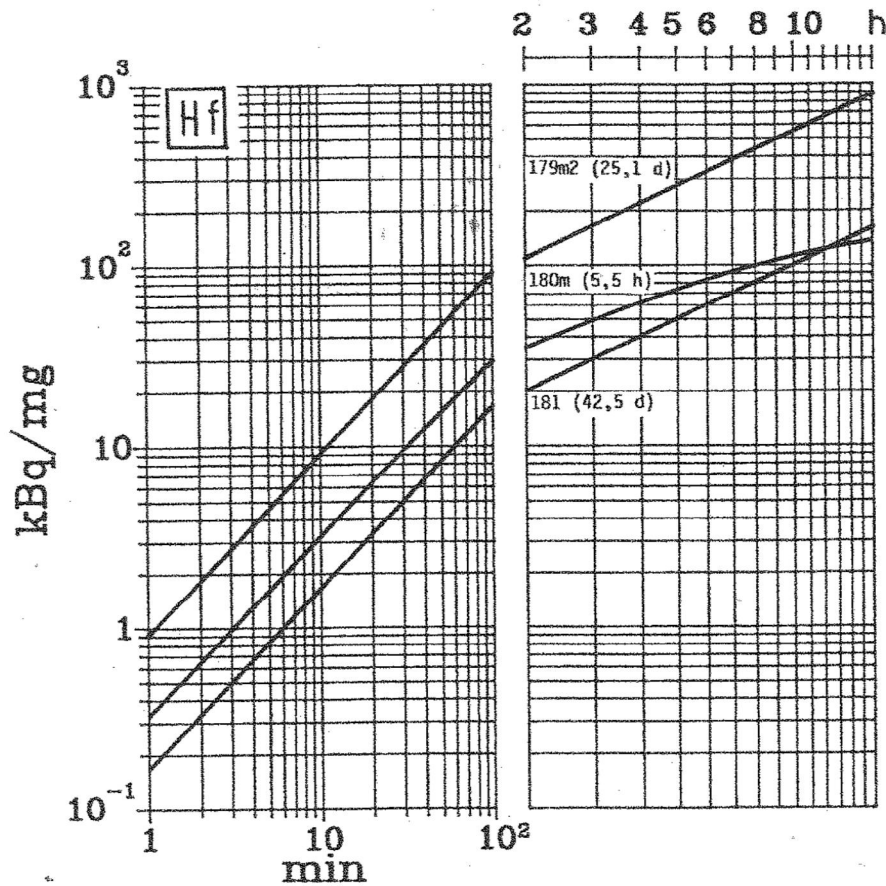


Abbildung 15: Kurve zur Aktivierungsberechnung bei 100 kW-Betrieb des TRIGA Mainz für eine natürliche Isotopenmischung des Elements Hafnium <sup>[KCh]</sup>

## 4.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wurden Schüttelversuche durchgeführt, um herauszufinden, welche Extraktionsausbeuten nach der Einstellung eines Gleichgewichts für das verwendete Extraktionssystem erreicht werden, also maximal möglich sind. Dazu wurden 5 ml der mit den Hf-Tracern versehenen Schwefelsäure mit 5 ml der Toluollösung mit TOA gemischt und 30 s geschüttelt. Nach 5 min, nachdem sich die Phasen wieder getrennt hatten, wurden je 2 ml beider Phasen abpipettiert und am  $\gamma$ -Detektor gemessen.

Für die Versuche mit MikroSISAK wurde für verschiedene Flussraten der Gegendruck so eingestellt, dass die beiden Phasen komplett voneinander getrennt wurden. Wenn die

gesamte Apparatur eine gewisse Zeit konstant gelaufen ist, wurde der Messzylinder an den Ausgang der organischen Phase zum Sammeln aufgestellt und das Volumen im Zylinder der Druckregelapparatur abgelesen. Gesammelt wurde, abhängig von der Flussrate, bis theoretisch 10 ml der Lösungen durch die Apparatur geflossen waren; also z. B. 10 min bei 1 ml/min, 50 min bei 0,2 ml/min. So konnte gleichzeitig überprüft werden, ob die eingestellte Flussrate auch tatsächlich erreicht wurde. Die Volumina in Messzylinder und Druckregelzylinder wurden kontrolliert, um Fehler bei der Berechnung der Extraktionsausbeute aufgrund von Schwankungen der Pumpen zu vermeiden. Nun wurden je 2 ml der beiden Phasen – organische aus dem Messzylinder, wässrige aus dem Zylinder der Druckregelapparatur – mit einer Pipette in ein PE-Probenröhrchen gefüllt und mit einem  $\gamma$ -Detektor vermessen (meistens 10 min). Die stärkste Linie im  $\gamma$ -Spektrum des Hf-181 liegt bei 133 keV. Aus den Peakflächen der Messungen beider Phasen wurde dann nach [XIV] die prozentuale Extraktionsausbeute berechnet.

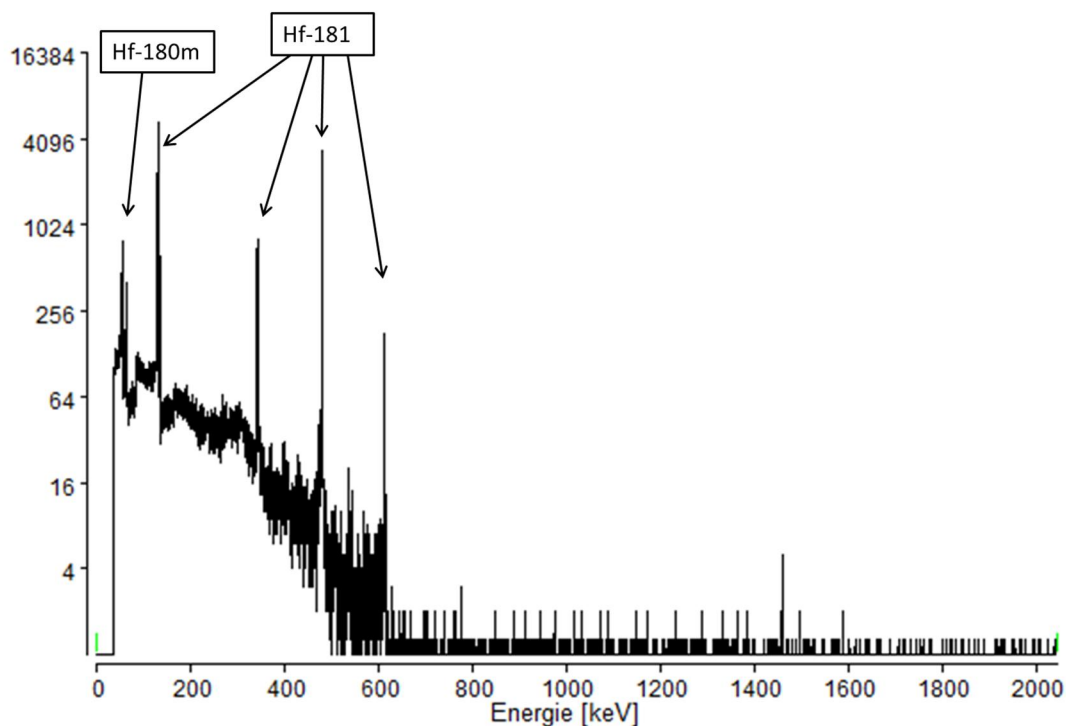


Abbildung 16:  $\gamma$ -Spektrum einer organischen Lösung für die Extraktion von Hf mit TOA in Toluol aus verdünnter Schwefelsäure mit MikroSISAK

Der Fehler für das Ablesen des Volumens der wässrigen Phase  $\sigma_{V_{aqu}}$  war hier nicht 0,1 ml, wie in 1.5 angegeben, sondern lag bei 0,5 ml, da die Phase in dem größeren Druckregelzylinder und nicht im Messzylinder aufgefangen wurde. Der Korrekturfaktor, der die unterschiedliche Dichte der beiden Lösungen berücksichtigt, ist für Toluol

gegen Wasser bei 150 keV mit  $f_{\rho} = 0,9874$  berechnet worden. Eine Zerfallskorrektur wurde nicht vorgenommen, da die Messzeiten (10 - 15 min) sehr klein gegenüber der Halbwertszeit von Hf-181 (42,5 d) waren. Abbildung 16 zeigt eines der zahlreichen  $\gamma$ -Spektren, die zur Berechnung der Extraktionsausbeute herangezogen wurden. Man kann eindeutig vier der wichtigsten  $\gamma$ -Linien des betrachteten Isotops Hf-181 erkennen: bei 133,0 keV, 345,9 keV, 482,2 keV und 615,2 keV; der erste Peak bei 57,6 keV gehört zum Isotop Hf-180m, das bei der Bestrahlung der Hf-Lösung am Reaktor entsteht [KNK][NDS]. Zur Berechnung der Ausbeute wurde jeweils die Peakfläche der 133,0 keV-Linie herangezogen, da sie – auch nach der Berücksichtigung des Untergrunds – die meisten Ereignisse und damit den kleinsten statistischen Fehler aufweist.

### 4.3 Ergebnis

Die vorangegangenen Schüttelversuche ergaben eine Extraktionsausbeute von rund 90%. Allerdings zeigt der Graph in Abbildung 17, dass die erhaltenen Werte aus den Experimenten mit MikroSISAK eine sehr viel niedrigere Extraktion ergaben als nach den Schüttelversuchen erhofft.

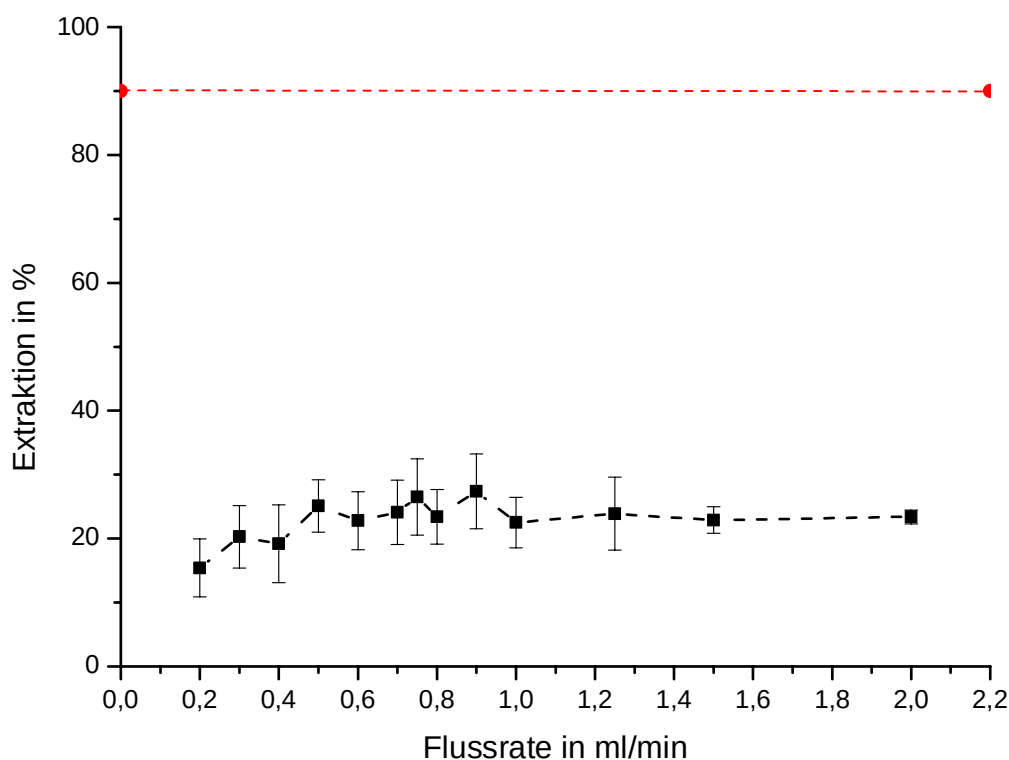


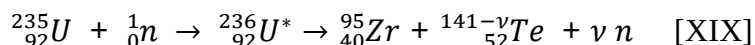
Abbildung 17: Extraktionsausbeute für verschiedene Flussraten: Extraktion von Hf mit 1 mol/l TOA in Toluol aus 0,5 mol/l Schwefelsäure; in rot die Ausbeute aus den Schüttelversuchen (Werte in Tabelle 3)

Die relativ hohen Fehler stammen aus einer sehr breiten Verteilung der Einzelwerte für die Extraktionsausbeute. Diese wiederum ist darauf zurückzuführen, dass der Aufbau zwischen den Versuchsreihen leicht verändert wurde: andere Pumpen, Kapillaren unterschiedlicher Länge. Die jeweiligen Fehler für die Einzelmesswerte lagen alle unter 0,4%.

Auch für andere Kombinationen von Konzentrationen der Lösungen (z. B. 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l und 0,1 mol/l Schwefelsäure) wurden sehr ähnliche Extraktionsausbeuten bestimmt.

## 5 Extraktion von Zirkonium mit TOA

Als weiteres leichtes Homologes von Rf wurde das Element Zirkonium (Zr) für Extraktionsversuche mit dem gleichen System (TOA in Toluol gegen Schwefelsäure) herangezogen, das nach Bestrahlung einer Uranlösung am TRIGA und darauffolgende Abtrennung trägerfrei eingesetzt werden konnte. Im Speziellen handelte es sich um das Isotop Zr-95, das nach Formel [XIX] durch Neutroneneinfang und anschließender Spaltung aus U-235 im Reaktor dargestellt wurde.  $\nu$  ist die Anzahl der prompten Neutronen, die bei der Spaltung frei werden.



### 5.1 Vorbereitungen

Im Karussell des TRIGA Mainz wurden 2 ml Uranlösung (0,5 mg/ml U-235 in verd. Salpetersäure) 8 h bei einem Neutronenfluss von  $10^{-12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  bestrahlt. Diese Lösung wurde auf eine Ionenaustauschersäule Dowex<sup>®</sup> 1X8 gegeben, um die Zirkoniumisotope vom Uran und den anderen Spaltprodukten abzutrennen. Dazu wurde das Austauscherharz zuerst mit einer NaOH-Lösung (2,0 mol/l) in seine Hydroxidform überführt, mit Wasser neutral gewaschen und dann mit einer Flusssäure-Lösung (0,1 mol/l) vorkonditioniert. Nun wurde die Säule auf 60 °C erwärmt, die Uran-Lösung aufgegeben und mit der Flusssäurelösung gespült, wodurch Zirkonium als Fluorokomplex ( $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ ) auf der Säule gebunden wurde, während alle anderen Elemente samt Uran eluiert wurden. Anschließend wurde das Zirkonium in Fraktionen à 2 ml mit Salzsäure (4 mol/l) von der Säule eluiert. Die ersten vier Fraktionen wurden vereint, da sie etwa 97% des Zirkoniums bezogen, auf alle 16 Fraktionen, enthielten. Die Lösung wurde nun dreimal mit Schwefelsäure (0,5 mol/l) abgeraucht und der Rückstand zur Herstellung einer Zr-Stammlösung in 10 ml Schwefelsäure (0,5 mol/l) aufgenommen. Der Experimentaufbau für die Extraktionsversuche mit MikroSISAK entspricht dem in Abbildung 12; als Extraktionslösung wurde 0,1 mol/l TOA in Toluol verwendet.

## 5.2 Versuchsdurchführung

Für verschiedene Flussraten wurde der benötigte Gegendruck für eine 100%ige Separation eingestellt. Von beiden Phasen, organische im Messzylinder und wässrige im Zylinder der Druckregelapparatur, wurden Proben von 2 ml am  $\gamma$ -Detektor vermessen. Zur Berechnung der Extraktionsausbeute wurde die Peakfläche der stärksten Linie des Zr-95 bei 757 keV herangezogen (siehe Abbildung 18). Dabei gelten die gleichen Fehlerabschätzungen wie sie in den Hf-Versuchen angewendet wurden. Der statistische Fehler der Aktivität  $\sigma_r$  war kleiner als 1%, da diese – auch nach Abzug des Untergrunds – im Bereich von  $10^5$  Bq lag.  $\sigma_{V_{aqu}}$  wurde wegen der Benutzung der Druckregelapparatur wieder mit 0,5 ml angegeben; der Dichtekorrekturfaktor für Toluol gegen Wasser bei 800 keV berechnete sich zu  $f_\rho = 0,9936$ . Aufgrund der relativ langen Halbwertszeit des Zr-95 von 64 d konnte ein Fehler durch Zeitunterschiede bei Messbeginn vernachlässigt werden, da er viel kleiner als der statistische Messfehler wäre.

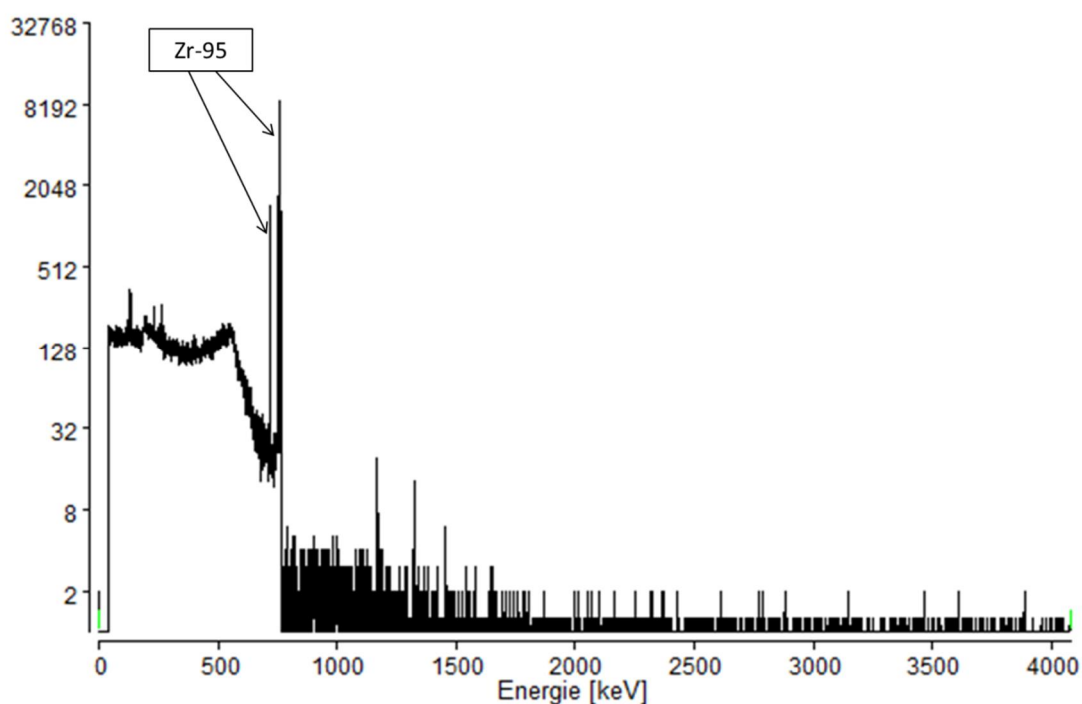


Abbildung 18:  $\gamma$ -Spektrum einer organischen Phase für die Extraktion von Zr-95 mit TOA in Toluol aus verdünnter Schwefelsäure mit MikroSISAK

### 5.3 Ergebnis

Die Zr-Stammlösung reichte nur für eine Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Abbildung 19 dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass die Extraktionsausbeuten mit 19-35% im gleichen Bereich liegen wie in den vorherigen Experimenten mit Hafnium; daher wurde auch dem leichten Anstieg bei 1,5 ml/min keine Bedeutung beigemessen. Weil die Ergebnisse der Hf- und Zr-Versuche sich nicht merklich unterschieden, wurde auf weitere Experimente verzichtet, da ein sehr hoher Aufwand für die Bereitstellung einer ausreichenden Menge an Zr-Lösung mit der benötigten Aktivität betrieben werden musste.

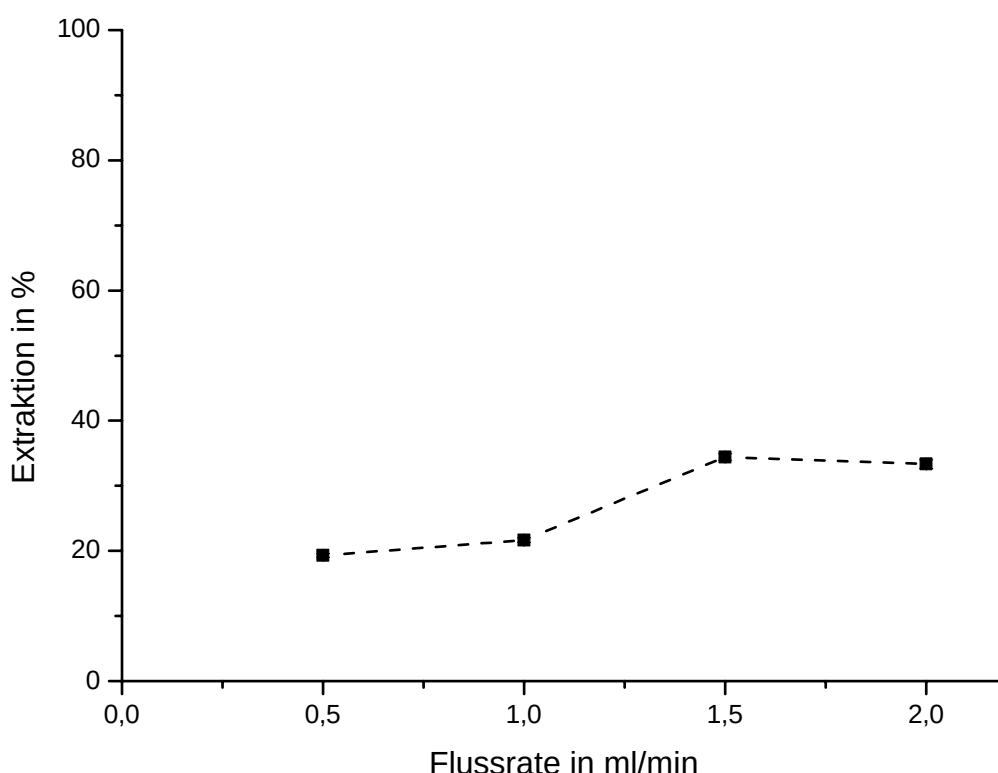


Abbildung 19: Extraktionsausbeuten für verschiedene Flussraten: Extraktion von Zr mit 0,1 mol/l TOA in Toluol aus 0,5 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 4)

Die Fehler der einzelnen Werte in Abbildung 19 wurden nach Formel [XI] berechnet, sind aber so klein, dass sie nicht zu erkennen sind. Sie liegen für die Flussrate 0,5 ml/min bei 0,31%, 1,0 ml/min bei 0,37%, 1,5 ml/min bei 0,49% und für 2,0 ml/min bei 0,68%.

Da das Zirkonium dem Extraktionssystem in trägerfreien Mengen zugegeben wurde, ist auszuschließen, dass die schlechten Ausbeuten mit Hafnium auf eine zu hohe Konzentration des zu extrahierenden Metalls in den Lösungen zurückzuführen sind. Dass umge-



kehrt eine zu geringe Konzentration der Metallionen bei Versuchen mit trägerfreien Mengen (hier Zr) zu den niedrigen Extraktionsausbeuten führt, wurde bereits widerlegt, da mit der SISAK-Apparatur schon Extraktionsversuche mit trägerfreien Mengen und sogar einzelnen Atomen durchgeführt wurden <sup>[Omt2+3]</sup>. Daher wurde in einem weiteren Schritt ein anderes Extraktionssystem gewählt.

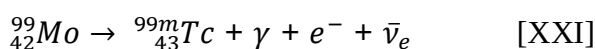
## 6 Extraktion von Technetium mit TPAC

Technetium (Tc) wurde als leichtes Homologes des Elements Bohrium (Bh) ausgewählt. Es besitzt keine stabilen Isotope und muss daher künstlich hergestellt werden. Als Extraktionssystem dient Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC) in Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) gegen verdünnte Salpetersäure, welches auch schon in früheren Versuchen erfolgreich eingesetzt wurde <sup>[Ebe3]</sup>. Der Vorteil dieses Extraktionssystems gegenüber dem mit TOA liegt darin, dass dem eigentlichen Extraktionsschritt keine Dissoziationsreaktion vorgelagert ist (siehe 1.2.1 und 1.2.2) und daher schneller verlaufen sollte. Falls die Extraktionsausbeute in den Experimenten mit Hafnium so niedrig sind, weil die in Formel [VII] dargelegte Reaktion durch die Kinetik gehemmt wird, sollten mit dem TPAC-System höhere Extraktionsausbeuten erreicht werden.

### 6.1 Vorbereitungen

Für diese Versuchsreihe wurde das Isotop Tc-99m gewählt, das aus dem Zerfall des Mo-99 entsteht. Durch Elution eines Mo/Tc-Generators konnte das Technetium täglich gewonnen werden. Wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 6 h war bei der Auswertung der Spektren eine Zerfallskorrektur unerlässlich.

In einem Mo/Tc-Generator befindet sich eine Chromatographiesäule aus saurem Aluminiumoxid, auf dem das Mutternuklid Mo-99 sorbiert ist. Mo-99 wird in Reaktoren durch neutroneninduzierte Spaltung von U-235 dargestellt, ähnlich wie das Zirkonium in 5.1. Dabei entsteht das Mo-99 direkt (nach [XX]) oder durch Zerfall anderer isobarer Isotope (Kettenausbeute: 6,07%). Wenn die Säule mit dem Elutionsmittel (in unserem Fall 0,154 mol/l NaCl) gespült wird, löst sich das nach [XXI] entstandene Technetium als Pertechnetat ( $\text{TcO}_4^-$ ), während das Molybdän auf der Säule sorbiert bleibt. Der metastabile Zustand entsteht dabei zu 86%, während 14% des Mo-99 direkt in das Tc-99 zerfallen.



Das Tc-99m, das im  $\gamma$ -Detektor zum Berechnen der Extraktionsausbeuten vermessen wurde, zerfällt nach [XXII] in den Grundzustand.

Das TPAC wurde zu  $10^{-4}$  mol/l in  $\text{CHCl}_3$  gelöst, konzentrierte Salpetersäure auf 0,01 mol/l verdünnt. Letzterer wurde eine geringe Menge Kaliumbromat ( $\text{KBrO}_3$   $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) zugegeben, damit das Technetium in der Salpetersäure für die Extraktion in der Oxidationsstufe +VII vorlag.

## 6.2 Versuchsdurchführung

Da der Mo/Tc-Generator seine Aktivität sehr schnell abgibt, musste an jedem Versuchstag zuerst die Aktivität der eluierten Tc-Lösung bestimmt werden. Anschließend wurde der Salpetersäurelösung (~100 ml) so viel Tc-Lösung zugegeben (10-100  $\mu\text{l}$ ), dass eine Aktivität von etwa  $10^5$  Bq/ml erreicht wurde; um die erwünschte Konzentration an Oxidationsmittel zu erreichen, wurde der Säure 1 ml 0,05 mol/l  $\text{KBrO}_4$ -Lösung zugegeben. Anzumerken sei hier kurz, dass, im Gegensatz zu bisherigen Versuchen, nun die organische Phase die schwerere ist; d.h. sie besitzt die höhere Dichte und war in den Schüttelversuchen und in den Auffanggefäßen – falls die Separation nicht 100%ig verlief – unter der wässrigen Phase zu finden.

Für die Schüttelversuche wurden 4 ml der Tc-Stammlösung mit 4 ml TPAC-Lösung in einem PE-Röhrchen gemischt und etwa 30 s geschüttelt. Nachdem sich die Phasen wieder getrennt hatten, wurden nach etwa 5 min je 2 ml beider Phasen abpipettiert und am  $\gamma$ -Detektor vermessen.

Nach den ersten Versuchen mit MikroSISAK stellte sich heraus, dass bei Verwendung kurzer Kapillaren an den Ausgängen des Mischers auch ohne die Druckregelapparatur eine vollständige Separation der beiden Phasen erreicht wurde. Daher wurden bei diesen Experimenten für verschiedene Flussraten die organische und wässrige Phase in Messzylindern aufgefangen und je 2 ml der Lösungen für 5 min am  $\gamma$ -Detektor vermessen. Zur Berechnung der Extraktionsausbeute wurde in den jeweiligen Spektren die Peakfläche der stärksten Linie des Tc-99m bei 140,5 keV betrachtet. In Spektren, die bei sehr hohen Aktivitäten aufgenommen wurden, war sogar noch eine zweite Linie des betrachteten Isotops bei 233 keV zu erkennen (siehe Abbildung 20).

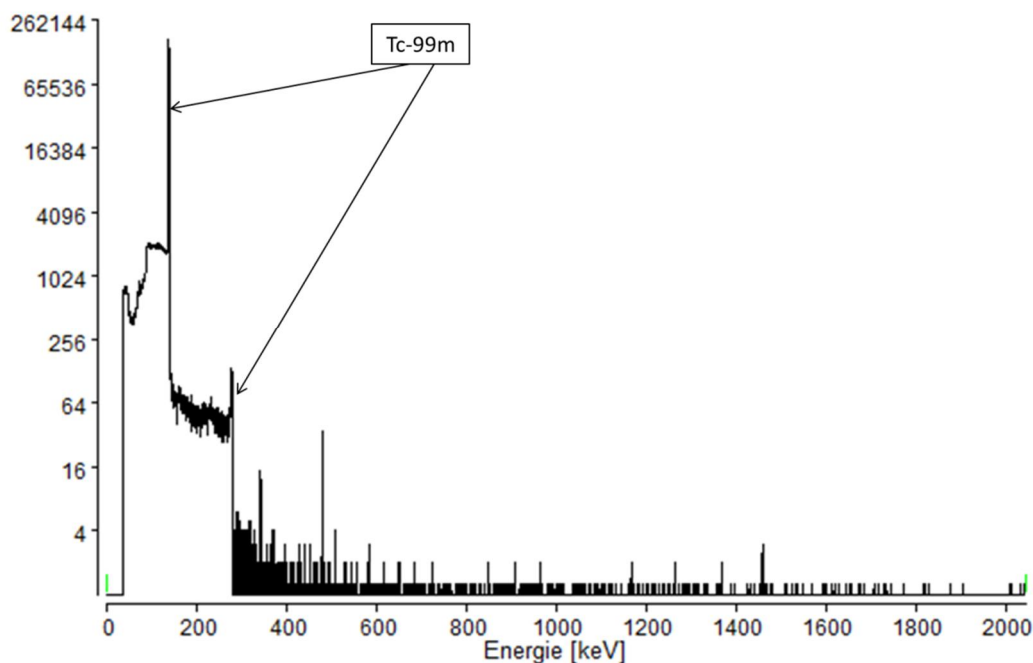


Abbildung 20:  $\gamma$ -Spektrum einer organischen Phase für die Extraktion von Tc-99m mit TPAC in Chloroform aus verd. Salpetersäure mit MikroSISAK

Da die Halbwertszeit des Tc-99m bei nur 6 h liegt, musste die Aktivität der später gemessenen Probe eines Versuches auf die Startzeit der ersten korrigiert werden. Dann wurden die Extraktionsausbeuten nach [XIV] berechnet. Der Korrekturfaktor für die Dichte der Lösungen des neuen Extraktionssystems (siehe [XII] und [XIII]) liegt für 150 keV bei  $f_\rho = 1,039$ . Der Fehler für das Ablesen der Volumina geht für beide Phasen mit  $\sigma_{V_{org}} = \sigma_{V_{aqu}} = 0,1$  ml ein.

### 6.3 Ergebnis

Für verschiedene Flussraten sind die bestimmten Extraktionsausbeuten in Abbildung 21 dargestellt. Die rote Linie zeigt die Ausbeute aus den Schüttelversuchen, die den Wert für das chemische Gleichgewicht der Extraktion und damit die maximale Extraktionsausbeute angibt. Der Fehler  $\varepsilon$  der Einzelmessungen ([XI]) war für alle Werte kleiner als 0,2% und geht daher in der Berechnung der Mittelwerte in deren Fehlern unter.

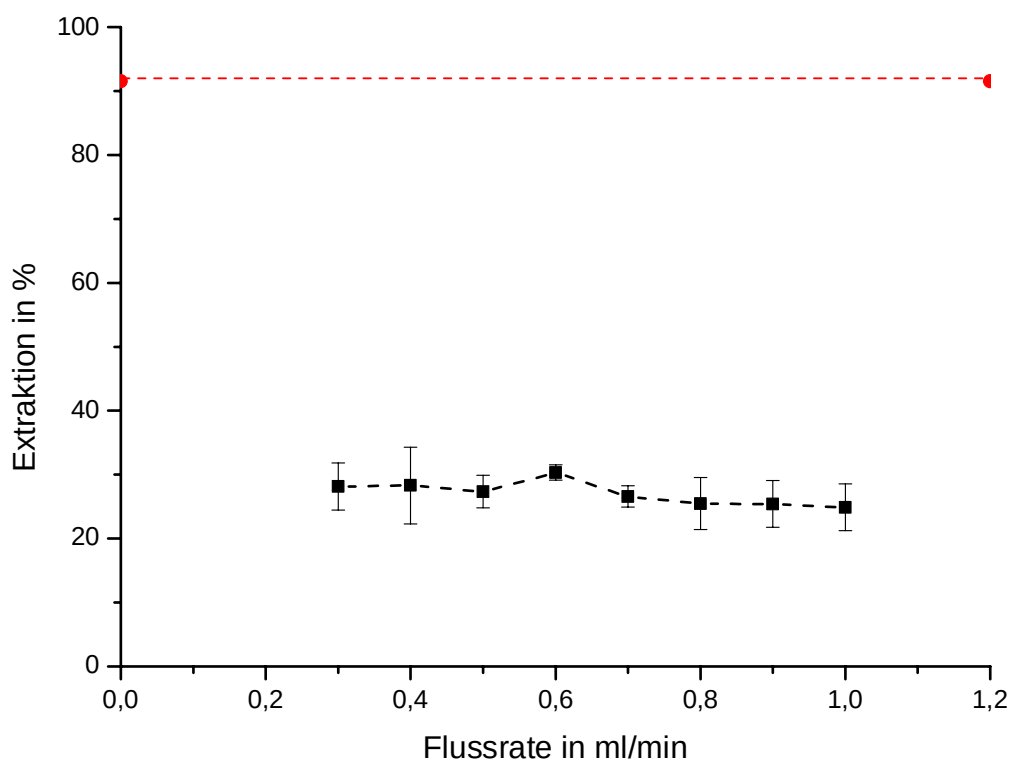


Abbildung 21: Extraktionsausbeuten für verschiedene Flussraten: Extraktion von Tc mit  $10^{-4}$  mol/l TPAC in Chloroform aus 0,01 mol/l Salpetersäure; die rote Linie gibt die Ausbeute aus den Schüttelversuchen an (Werte in Tabelle 5)

Die erhaltenen Extraktionsausbeuten sind mit 25-30% leicht höher als die, die in den Hafniumversuchen erreicht wurden (15-26%, vgl. Abbildung 17), was auf einen geringen Einfluss der Kinetik in der vorgelagerten Reaktion des TOA hindeutet. Allerdings sind sie immer noch viel niedriger als man es nach den Schüttelversuchen (rote Linie in Abbildung 21) oder aus früheren Experimenten <sup>[Skå]</sup> für das verwendete Extraktionssystem erwartet hatte.

## 7 Experimente zur Temperaturabhängigkeit

Ein Ansatz, um die Extraktionsausbeute zu verbessern, war die Idee eine Temperatur an die MikroSISAK-Apparatur anzulegen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Extraktion zwischen den beiden Phasen zu erhöhen. Dazu wurde ein Heizelement (HE) verwendet, dessen Temperatur über eine Spannungsquelle reguliert werden kann. Um die Wärme des Heizelements auf den Mikroreaktor zu übertragen, wurde ein Kupferdrahtband um den Mischer und das Heizelement gebunden.

### 7.1 Vorbereitungen

Zuerst wurde in Vorversuchen getestet, welche Temperaturen mit welchen Spannungen erreicht werden können. Dazu wurde der Mikroreaktor mit einem Streifen Papier umwickelt, um eventuell austretende Flüssigkeiten aufgrund von Undichtigkeiten aufzusaugen. Danach wurde gewöhnliche Alufolie um den Mischer gerollt, wobei diese oben und unten über die Außenplatten geknickt wurde, damit sich die Wärme möglichst gleichmäßig innerhalb der Apparatur ausdehnt und besser darin gehalten werden kann (siehe Abbildung 22). Das Kupferband wurde zweimal um den Mischer gewickelt, bevor das Heizelement dazu eingeklemmt wurde. Der Rest des Bandes wurde dann noch mehrmals um Mischer und HE gewickelt (siehe Abbildung 22).

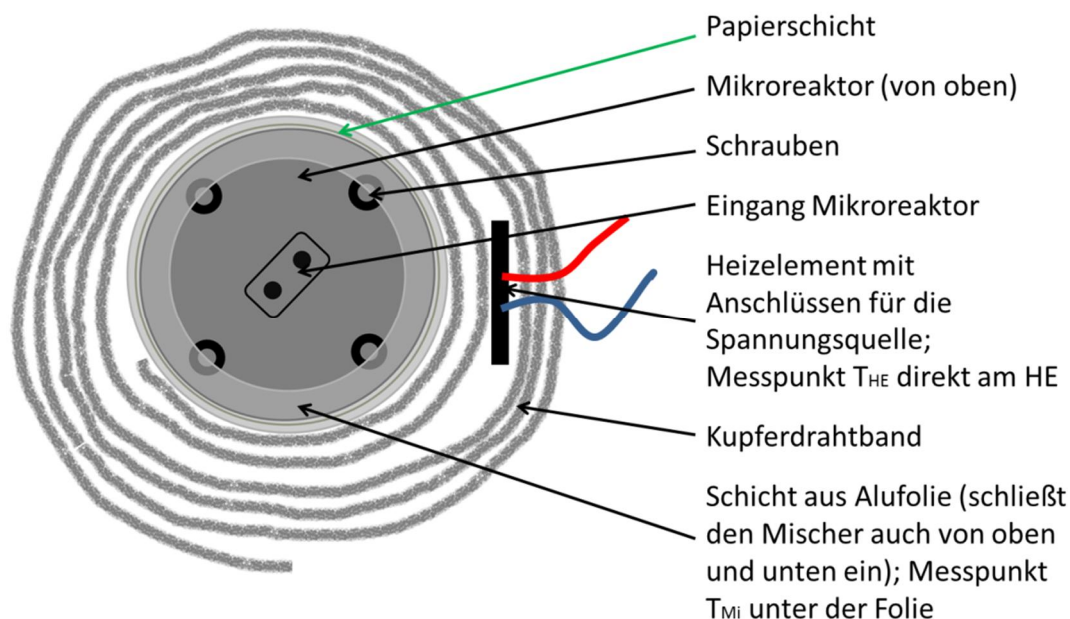


Abbildung 22: Aufsicht auf MikroSISAK mit angebrachtem Heizelement zur Temperaturregelung während der Extraktion

## 7.2 Versuchsdurchführung

Die Experimente waren so angelegt, dass während einer Versuchsreihe nur ein Parameter geändert werden sollte. Zunächst wurde bei eingestellter Flussrate die Temperatur nach und nach erhöht. Dabei stellte sich heraus, dass die Separation ebenfalls einer Temperaturabhängigkeit unterliegt. Um diese Abhängigkeit zu messen, wurde die Druckregelapparatur aus dem Versuchsaufbau entfernt (siehe Abbildung 23). Für die Experimente zur Extraktionsausbeute wurde die Druckregelapparatur dann wieder in den Versuchsaufbau integriert (vgl. Abbildung 28). Die Temperatur des mit dem Kupferband an der MikroSISAK-Apparatur angebrachten Heizelements wurde über eine Spannungsquelle eingestellt und an zwei Stellen über ein digitales Thermometer kontrolliert: am Heizelement selbst ( $T_{HE}$ ) und an der Eingangsplatte des Mixers, unter der Alufolie ( $T_{Mi}$ ) (siehe Abbildung 22 und Abbildung 23).

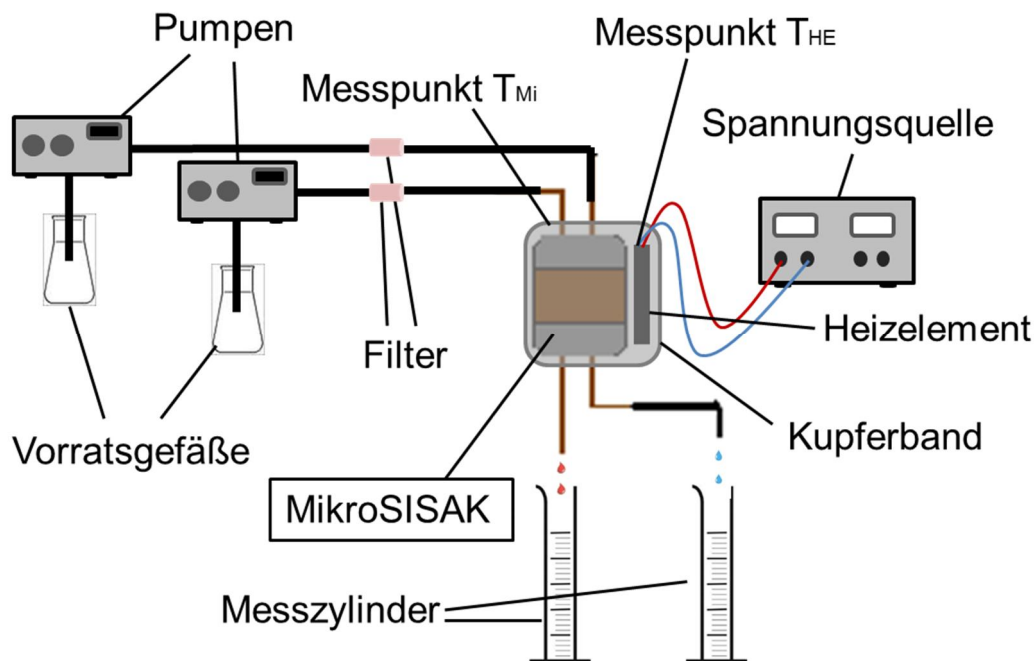


Abbildung 23: Aufbau MikroSISAK mit Heizelement zur Temperaturerhöhung, ohne Druckregelapparat (das Kupferband, das den Mischer und das HE umschließt und zur besseren Temperaturübertragung dient, ist nur transparent angedeutet)

Als Extraktionssystem wurde wieder das der Gruppe 4 für Hf gewählt, TOA in Toluol gegen Schwefelsäure; hier wurden zwei Kombinationen von Konzentrationen für die Versuche verwendet:

- System I: 1,0 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l Schwefelsäure
- System II: 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,1 mol/l Schwefelsäure

Hf-Lösung wurde wie in 4.1 beschrieben am TRIGA bestrahlt und zu der Säure gegeben; diese Lösung und die organische Extraktionslösung wurden mit zwei Pumpen durch den Mikroreaktor gepumpt. Für eine fest eingestellte Flussrate wurde erst ein Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt ( $T_{HE} = T_{Mi} = 23\text{ °C}$ ). Nachdem die Spannung des Heizelements erhöht worden war ( $U = 7,5\text{ V}$ ) und die Temperatur am Mischer konstant war, wurde der nächste Versuch gestartet ( $T_{HE} = 45\text{ °C}$ ,  $T_{Mi} = 40\text{ °C}$ ). Danach erfolgte eine nochmalige Erhöhung der Spannung und damit der Temperatur ( $U = 15\text{ V}$ ,  $T_{HE} = 59\text{ °C}$ ,  $T_{Mi} = 50\text{ °C}$ ).

Die Separationsausbeute wurde aus den abgelesenen Volumina der organischen Phasen in den Messzylindern prozentual berechnet; pro Phase ergibt sich ein Ablesefehler von 0,1 ml.

Die Berechnung der Extraktionsausbeute in den Separationsexperimenten war etwas komplizierter, da zunächst ohne Druckregelapparat gearbeitet wurde und die Separation nicht vollständig ablief. Die nicht abgetrennte organische Phase landete im Auf-



fanggefäß der wässrigen Phase. Dort stellt sich ein anderes Gleichgewicht für die Extraktion ein. Daher wurde – neben der abgetrennten organischen und der wässrigen Phase – auch ein Aliquot der nicht abgetrennten organischen Phase am  $\gamma$ -Detektor vermessen. Zur Berechnung der Ausbeute wurde die Menge an extrahiertem Hafnium in der abgetrennten organischen Phase auf die gesamte Menge an organischer Phase extrapoliert und in Bezug zur Gesamtmenge an Hafnium in allen drei Phasen gesetzt. Als die Druckregelapparat wieder eingesetzt wurde, stellte man bei konstanter Temperatur für jede Flussrate den Gegendruck für eine 100%ige Separation ein. Die Extraktionsausbeute konnte dann wie in den vorherigen Experimenten (in Abschnitt 4) berechnet werden.

### 7.3 Ergebnis

Wie bereits erwähnt, hatte die Änderung der Temperatur Einfluss auf die Separation der beiden Phasen durch die Teflonmembran in MikroSISAK. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 24 graphisch dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Separation leicht ab; d. h., wenn man in späteren Experimenten eine 100%ige Abtrennung der beiden Phasen nach Erhöhung der Temperatur beibehalten möchte, muss der Gegendruck am Ausgang der wässrigen Phase über die Druckregelapparat neu eingestellt werden. Die schon vorher festgestellte Abhängigkeit der Separationsgüte von der Flussrate (siehe Abbildung 14) ist auch hier erkennbar, da die Separation für die höhere Flussrate schlechter ist. Betrachtet man die Separation in Abhängigkeit der Konzentrationen der Lösungen, so fällt auf, dass bei niedrigeren Konzentrationen eine bessere Separation stattfindet. Dies ist auf Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Extraktionsmittels und der Teflonmembran zurückzuführen, die einen Einfluss auf die hydrophoben Eigenschaften der Membran ausüben. Durch höhere Anteile an Extraktionsmittel und Gegenionen sinkt auch die Hydrophobie der organischen Phase, woraus eine leichtere Durchmischung und eine schwerere Trennung der beiden Lösungen resultieren.

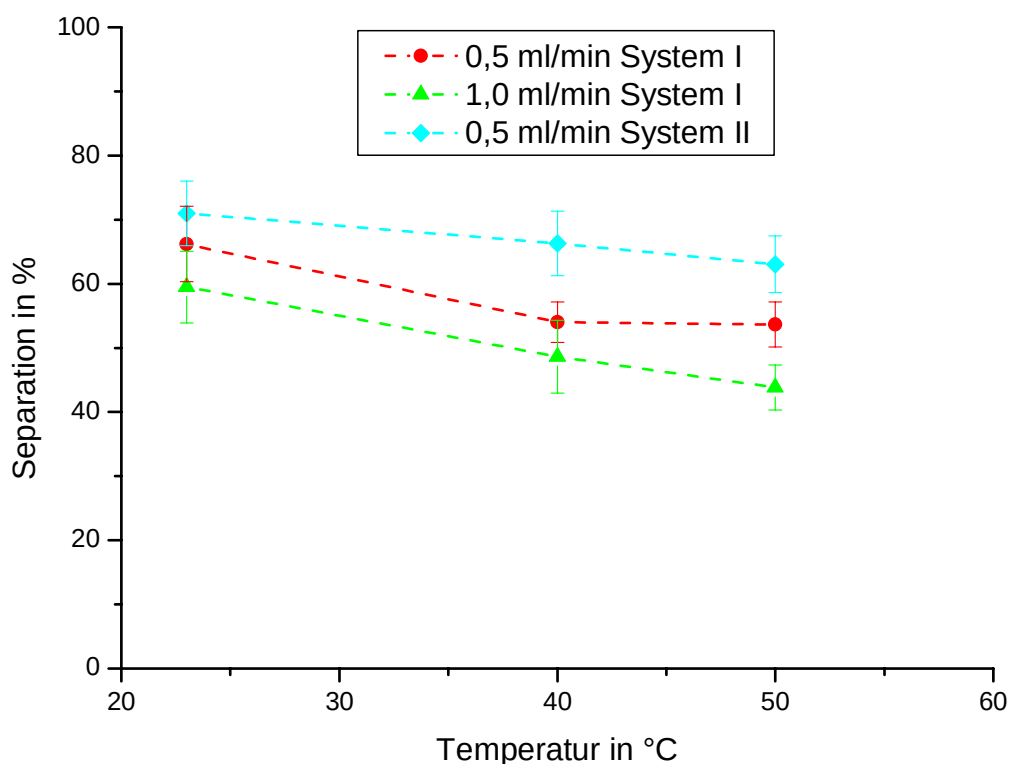


Abbildung 24: Separation bei verschiedenen Flussraten und Konzentrationen der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur; System I: 1,0 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l Schwefelsäure; System II: 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,1 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 6)

Abbildung 25 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Extraktionsausbeute. Daraus lassen sich mehrere Erkenntnisse ablesen. Die wichtigste und auffälligste dabei ist, dass die Extraktionsausbeute des Hafniums mit der Temperatur für beide Extraktionssysteme und für alle eingesetzten Flussraten ansteigt. Die Werte der drei untersuchten Flussraten für das System I bei Raumtemperatur (23 °C) liegen mit ihren Fehlern nahe beieinander und sind vorherigen Experimenten entnommen (siehe Abbildung 17). Wenn man die Extraktion innerhalb des gleichen Systems betrachtet, ist ersichtlich, dass die Ausbeute bei höherer Flussrate niedriger ist; nur der Wert für das System I bei 0,2 ml/min fällt in dieser Betrachtung aus dem Rahmen. Die restlichen Werte – auch die des Systems II – bestätigen mit dieser Tendenz die Ergebnisse früherer Experimente <sup>[Hil1][Hil2]</sup> und die Überlegung, dass die Kontaktzeit der beiden Phasen innerhalb des Mikroreaktors die Extraktion beeinflusst.

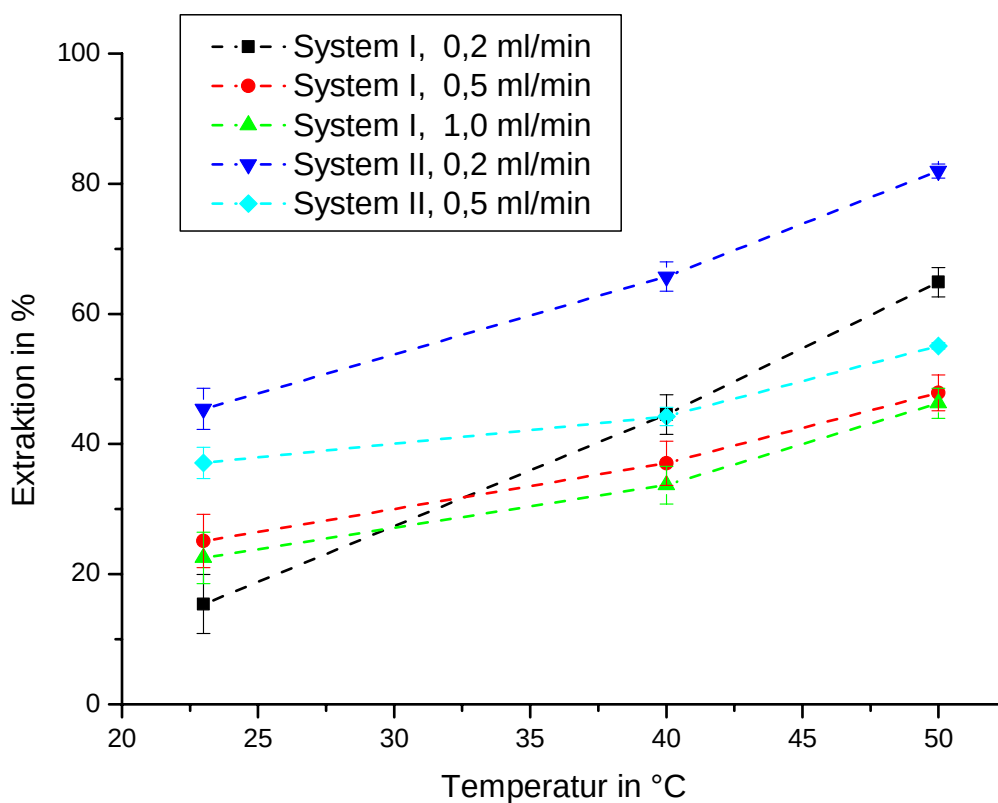


Abbildung 25: Extraktion von Hf bei verschiedenen Flussraten und Konzentrationen der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur; System I: 1,0 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l Schwefelsäure; System II: 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,1 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 7)

Da neben der Separation auch die Extraktion mit dem System II besser vonstattenging, wurde von nun an dieses System für alle weiteren Experimente mit Hafnium übernommen. Die Möglichkeit den Mikroreaktor zu temperieren hat sich als sehr effektiv erwiesen, da die Ausbeute durch die Erhöhung um 20 °C etwa verdoppelt werden konnte.

## 8 Einbau einer Verweilstrecke

Die Abhängigkeit der Extraktionsgüte von der Flussrate impliziert, dass die Kontaktzeit der beiden Phasen einen markanten Einfluss auf die Extraktion nimmt. Daher wurde in Zusammenarbeit mit dem *Institut für Mikrotechnik Mainz* die MikroSISAK-Apparatur um eine Einheit erweitert, die die Verweilzeit der Emulsion zwischen der Mischeinheit und der ersten Separationseinheit verlängert (siehe Abbildung 26).

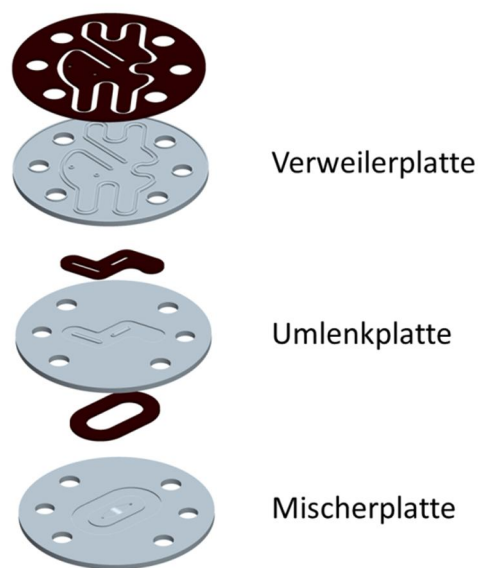


Abbildung 26: Mischeinheit mit neuer Verweilstrecke (grau) mit dazugehörigen Dichtungen (schwarz)

Wie bisher werden die beiden Phasen in der Mischerplatte kammartig ineinander geführt und über einen senkrecht dazu liegenden Schlitz in der Umlenkplatte zusammengebracht. Statt direkt auf die Teflonmembran in der ersten Trennstufe geleitet zu werden, muss die Emulsion nun zuerst die Verweilstrecke durchlaufen. Das bisherige Volumen zwischen den Mischkanälen und der ersten Trennstufe beträgt insgesamt  $1,32 \text{ mm}^3$ ; die neue Disk blockiert die bisherige kleine Strecke in der Mitte der Umlenkplatte ( $0,31 \text{ mm}^3$ ) und fügt eine Verweilstrecke von  $12 \text{ mm}^3$  hinzu, sodass man mit nun  $13,01 \text{ mm}^3$  eine um etwa den Faktor zehn längere Kontaktzeit der beiden Phasen erhält, unabhängig von der Flussrate. Das Gesamtvolumen der MikroSISAK-Apparatur steigt von  $66,42 \text{ mm}^3$  auf  $78,41 \text{ mm}^3$ .

## 8.1 Extraktion: Hafnium mit Verweilstrecke, ohne Heizelement

### 8.1.1 Vorbereitungen

Für die erste Versuchsreihe wurde das System für die Extraktion von Hafnium mit 0,1 mol/l TOA in Toluol aus 0,1 mol/l Schwefelsäure gewählt. Das Heizelement wurde zunächst weggelassen. Die Druckregelapparatur wurde wieder hinzugefügt, um eine komplette Separation zu erreichen. Der Versuchsaufbau entspricht dem in Abbildung 12, wobei die MikroSISAK-Apparatur die zusätzliche Scheibe mit der Verweilstrecke enthält.

### 8.1.2 Durchführung

Wie bisher wurde eine Lösung mit Hf-181 in der Schwefelsäure gelöst. Für die Flussraten 0,2 ml/min, 0,5 ml/min und 1,0 ml/min wurde jeweils bei laufenden Pumpen der Gegendruck an der Druckregelapparatur solange erhöht, bis keine organische Phase mehr den Mischer durch den Ausgang der wässrigen Phase verließ (für alle drei Flussraten waren in diesen Experimenten 50 mbar ausreichend). Nachdem das Experiment einige Minuten konstant gelaufen war, wurde die organische Phase solange im Messzylinder aufgefangen, bis rechnerisch 10 ml durchgelaufen waren. Die Volumina in den Auffanggefäßen wurden abgelesen, um Berechnungsfehler aufgrund von Volumenschwankungen zu vermeiden. Zur Bestimmung der Extraktionsausbeute wurden je 2 ml aus dem Messzylinder – organische Phase – und dem Zylinder der Druckregelapparatur – wässrige Phase – am  $\gamma$ -Detektor vermessen. Für die Fehlerrechnung wurden folgende Werte verwendet: Pipettierfehler  $\sigma_p = 9,9 \mu\text{l}$ , Ablesefehler der Auffanggefäße  $\sigma_{V_{org}} = 0,1 \text{ ml}$ ,  $\sigma_{V_{aqu}} = 0,5 \text{ ml}$ , Dichtekorrekturfaktor für Toluol/Wasser bei 150 keV  $f_\rho = 0,9874$ .

### 8.1.3 Ergebnis

Abbildung 27 zeigt die Erhöhung der Extraktionsausbeute durch die eingebaute Verweilstrecke und die daraus resultierende längere Kontaktzeit der beiden Phasen. Vergleicht man diese Werte mit denen für Raumtemperatur in Abbildung 25, so verdoppelt sich die Extraktionsausbeute bei 0,2 ml/min fast von 42,6% auf 75%; bei 0,5 ml/min ist

sie von 21,4% auf 68% mehr als verdreifacht. Auch der Wert von fast 60% bei 1,0 ml/min liegt weit über den ursprünglichen Werten.

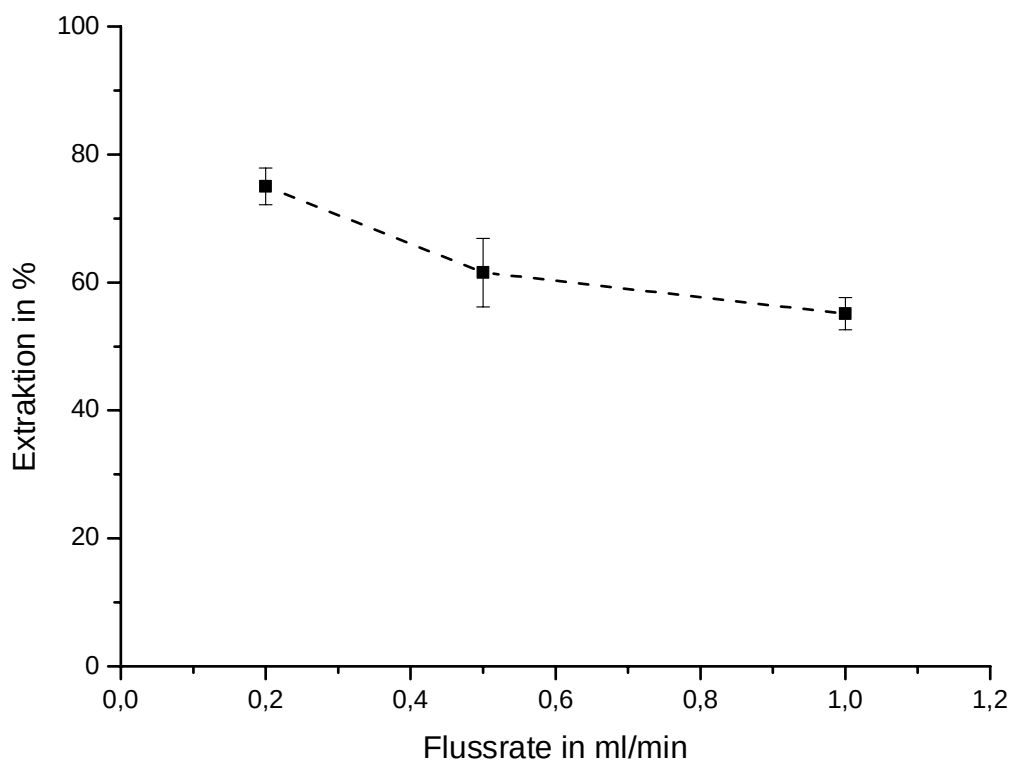


Abbildung 27: Extraktion von Hf mit TOA aus Schwefelsäure mit Verweilstrecke in Abhängigkeit von der Flussrate bei Raumtemperatur (23 °C) (Werte in Tabelle 8)

Es ist auch erkennbar, dass die Kontaktzeit eine für die Extraktion wichtige Größe ist, da die Extraktionsausbeute mit steigender Flussrate abnimmt.

## 8.2 Extraktion: Hafnium mit Verweilstrecke und Heizelement

### 8.2.1 Vorbereitung

Nun wurde zusätzlich auch das Heizelement zum Temperieren der Apparatur eingesetzt; die Aufbauten der Abbildungen 11 und 22 wurden zu der in Abbildung 28 zusammengefasst. Die Verweilstrecke wird dabei als weitere Disk in den Mikroreaktor eingelegt, die Druckregelapparatur mit der Gasflasche am Ausgang der wässrigen Phase angeschlossen. Das Heizelement wird mit dem Kupferband um den Mischer gewickelt und

die Temperatur über die Spannungsquelle geregelt. In den Versuchen wurde wieder Hafnium mit 0,1 mol/l TOA in Toluol aus 0,1 mol/l Schwefelsäure extrahiert.

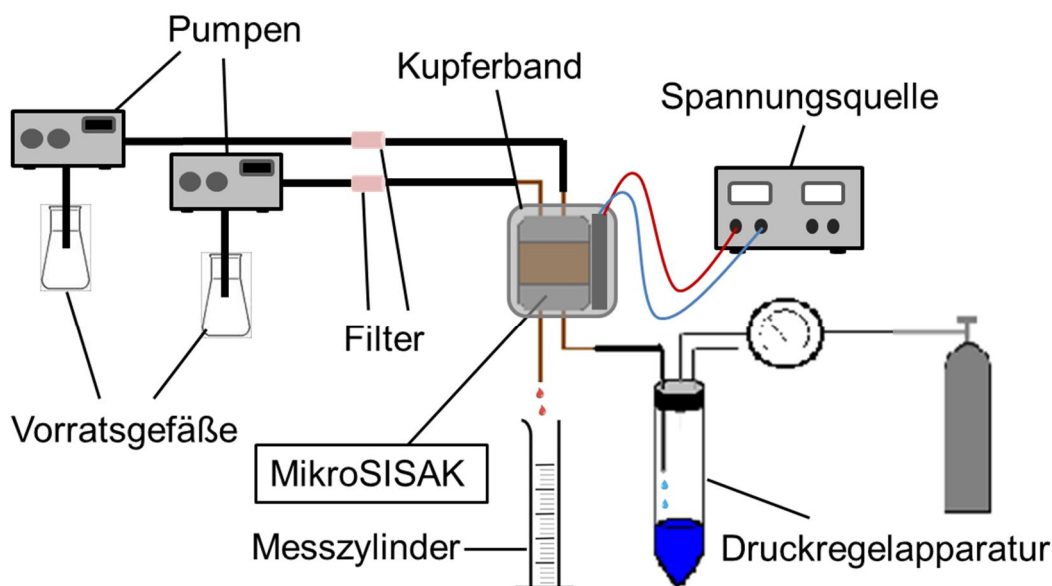


Abbildung 28: Experimenteller Aufbau von MikroSISAK mit Verweilstrecke, Druckregelapparat und Heizelement (das Kupferband wird wieder transparent angedeutet)

### 8.2.2 Durchführung

Die beiden Lösungen wurden wie üblich von zwei Pumpen zum Mischer gepumpt. Für die Experimente gab es zwei Vorgehensweisen: Entweder wurde bei einer festen Flussrate die Spannung am Heizelement und damit die Temperatur nach und nach erhöht oder bei einer konstant gehaltenen Spannung die Flussrate geändert. Nach dem Einstellen der Parameter ließ man das System einige Minuten konstant laufen, bevor man die Messung startete. Die organische Phase wurde in einem Messzylinder aufgefangen, die wässrige im Zylinder der Druckregelapparat; aus beiden wurden jeweils 2 ml entnommen und am  $\gamma$ -Detektor gemessen. Wenn die Separation aufgrund der Temperaturerhöhung nicht mehr 100%ig verlief, wurde auch ein Aliquot der nicht abgetrennten organischen Phase, die im Druckregelzylinder landete, am Detektor vermessen. Dann wurde die Extraktion auf die gesamte Menge der organischen Phase extrapoliert und, bezogen auf die Gesamtaktivität in den drei Phasen, berechnet. Die Experimente untersuchten die Flussraten 0,2 ml/min, 0,5 ml/min und 1,0 ml/min.

### 8.2.3 Ergebnis

Für die verschiedenen Flussraten sind die Extraktionsausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 29 dargestellt. Auch bei Verwendung der Verweilstrecke ist es möglich, durch eine Erhöhung der Temperatur innerhalb des Mikroreaktors eine Verbesserung der Extraktion zu erreichen. Allerdings wirkt sich diese nicht mehr so stark aus, wie das in den Experimenten ohne Verweilstrecke der Fall war.

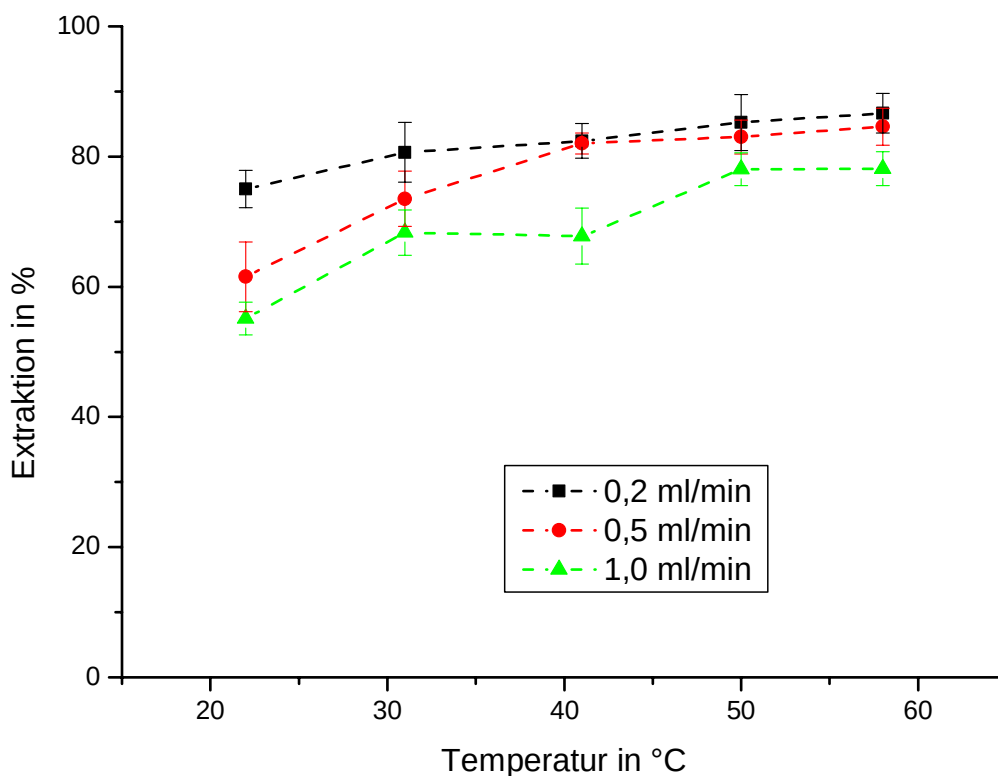


Abbildung 29: Extraktion von Hf mit TOA mit zusätzlicher Verweilstrecke in der MikroSISAK-Apparatur in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Flussraten (Werte in Tabelle 9)

Bei den Versuchen mit  $T_{\text{Mi}} > 50\text{ °C}$  waren vermehrt Emulsionen im Zylinder der Druckregelapparatur aufgetreten, die an den Teflonmembranen nicht mehr aufgetrennt werden konnten. Einer eventuellen Verbesserung der Extraktion bei höheren Temperaturen im Mischer tritt also eine Verschlechterung der Separation entgegen. Folglich sollte – zumindest für das untersuchte Extraktionssystem – die Temperatur nur bis etwa  $50\text{ °C}$  erhöht werden.



### 8.3 Extraktion: Technetium mit Verweilstrecke und Heizelement

Nachdem für das Extraktionssystem der Gruppe 4 mit Hafnium gute Ergebnisse erzielt wurden, sollten die Fortschritte auch für das System der Gruppe 7 genutzt werden: Extraktion von Technetium mit TPAC in Chloroform aus verdünnter Salpetersäure.

#### 8.3.1 Vorbereitung

Dazu wurde wieder ein Mo/Tc-Generator verwendet, der das benötigte Nuklid Tc-99m liefert (siehe 6.1). Der Versuchsaufbau ist identisch mit dem der vorherigen Versuchsserie, wie er in Abbildung 28 schematisch dargestellt ist.

#### 8.3.2 Durchführung

Die Aktivität der eluierten Tc-Lösung wurde bestimmt und in ausreichender Menge ( $\sim 10^5$  Bq/ml) in der 0,01 molaren Salpetersäure gelöst, der pro 100 ml wieder 1 ml 0,05 mol/l  $\text{KBrO}_4$ -Lösung zugesetzt wurde. Zwei Pumpen beförderten diese sowie die Lösung von  $10^{-4}$  mol/l TPAC in Chloroform zu MikroSISAK. Wieder zu beachten ist der Unterschied, dass bei diesem System die wässrige Phase eine geringere Dichte besitzt als die organische und daher, falls beide Phasen in einem Gefäß vorzufinden sind, die obere ist. Als Gegendruck für alle Experimente wurde je nach Bedingungen 25-75 mbar eingestellt, um eine komplette Separation der beiden Phasen zu erreichen. Die Spannungen zum Heizen wurden auf  $U = 0$  V, 5 V und 7 V eingestellt, was folgende Temperaturen am Heizelement<sup>1</sup> bzw. der Apparatur zur Folge hatte:  $T_{\text{HE}} = T_{\text{MI}} = 21$  °C,  $T_{\text{HE}} = 34$  °C und  $T_{\text{MI}} = 30$  °C,  $T_{\text{HE}} = 48$  °C und  $T_{\text{MI}} = 40$  °C. Bei allen drei Einstellungen der Spannungsquelle wurden Versuche mit 0,2 ml/min und 0,5 ml/min durchgeführt. Je 2 ml der organischen Phase aus dem Messzylinder und der wässrigen Phase aus dem Druckregelzylinder wurden mit der Pipette in ein Probenröhrchen gefüllt und am  $\gamma$ -Detektor vermessen. Wie in den Experimenten in 6.2 wurde dann aus dem Verhältnis der Peakflächen der  $\gamma$ -Linie des Tc-99m in den beiden Phasen die Extraktionsausbeute für die verschiedenen Parameter berechnet: Fehler für das Ablesen der Volumina:

---

<sup>1</sup> In den Experimenten mit Technetium wurde ein anderes Heizelement als in denen mit Hafnium verwendet, das eine geringere Maximaltemperatur erreicht, da Chloroform eine niedrigere Siedetemperatur als Toluol besitzt.

$\sigma_{V_{org}} = 0,1 \text{ ml}$  und  $\sigma_{V_{aqu}} = 0,5 \text{ ml}$ , Dichtekorrekturfaktor für Chloroform gegen Wasser bei 150 keV:  $f_\rho = 1,039$ .

### 8.3.3 Ergebnis

Leider waren die Ergebnisse der Versuche mit der Flussrate 0,5 ml/min nicht sehr aussagekräftig, da während dieser des Öfteren eine schlechte Separation zu beobachten war. Die wenigen berechneten Extraktionsausbeuten für 0,5 ml/min lagen jedoch über 60%. Die Werte für die niedrigere Flussrate von 0,2 ml/min in Abhängigkeit von der Temperatur am MikroSISAK ist in Abbildung 30 dargestellt.

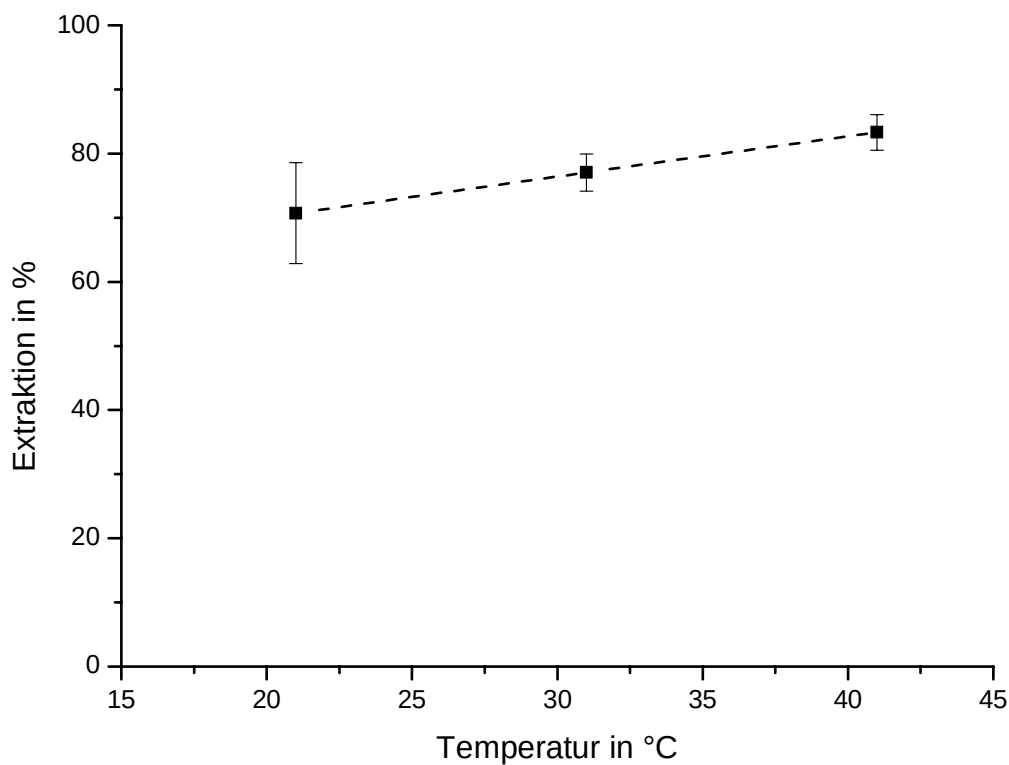


Abbildung 30: Extraktionsausbeute für die Extraktion von Tc mit TPAC in Chloroform aus verdünnter Salpetersäure mit Verweilstrecke und Heizelement für die Flussrate 0,2 ml/min (Werte in Tabelle 10)

Wenn man die Extraktionsausbeute für dieses System bei Raumtemperatur mit den Ausbeuten in Abbildung 21 vergleicht, konnte die Verwendung der Verweilstrecke allein die Extraktionsausbeute von etwa 30% auf 70% mehr als verdoppeln. Wurde zusätzlich die Temperatur am Mischer erhöht, konnte die Extraktion zu noch höheren

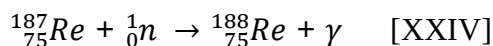
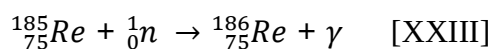
Ausbeuten verbessert werden. Dies wurde nun für zwei unterschiedliche Extraktions-systeme gezeigt.

## 9 Extraktion von Rhenium mit TPAC

Nach den vielversprechenden Versuchen mit Technetium sollte auch die Extraktion des nächstschwereren Elements dieser Gruppe 7 – Rhenium (Re) – untersucht werden.

### 9.1 Vorbereitungen

Genau wie zu den Versuchen mit Hafnium wurde hierzu eine Lösung einer natürlichen Mischung stabiler Re-Isotope am TRIGA-Reaktor bestrahlt. Dazu wurden 720 mg  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  in verd. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und mit Millipore<sup>TM</sup>-Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Dadurch erhält man eine Re-Konzentration von 20 mg/ml oder 0,107 mol/l. Durch Neutroneneinfang entstehen nach [XXIII] und [XXIV] zwei radioaktive Isotope, die als Tracer für die Bestimmung der Extraktionsausbeute für Re geeignet sind.



Von der bestrahlten Perrhenatlösung wurden 75 µl zu 300 ml 0,01 mol/l Salpetersäure gegeben, was eine Re-Konzentration von  $10^{-7}$  mol/l ergibt, und in das Vorratsgefäß der Pumpe für die wässrige Phase gefüllt. Als Extraktionsmittel wurde, wie in den Versuchen mit Technetium, TPAC  $10^{-4}$  mol/l in Chloroform in das Gefäß der anderen Pumpe gefüllt. Die Verweilstrecke wurde in MikroSISAK eingebaut und das gleiche Heizelement angebracht, das in den letzten Versuchen mit Tc verwendet wurde. Auf die Druckregelapparatutur konnte verzichtet werden, da die Separation durch die drei Trennstufen vollständig verlief. Der Aufbau entspricht dem in Abbildung 23.

### 9.2 Versuchsdurchführung

Es wurden zwei Versuchsreihen für die Flussraten 0,2 ml/min und 0,5 ml/min durchgeführt. Zunächst ließ man das System 25 min konstant laufen. Dann wurden 10 ml organische und wässrige Lösung bei Raumtemperatur ( $U = 0$  V,  $T_{\text{HE}} = T_{\text{MI}} = 23$  °C) aufgefangen und je 2 ml am Detektor vermessen. Anschließend wurde die Spannung für das Heizelement auf 5 V ( $T_{\text{HE}} = 34$  °C,  $T_{\text{MI}} = 30$  °C) und danach auf 7 V ( $T_{\text{HE}} = 45$  °C,

$T_{MI} = 40\text{ °C}$ ) erhöht. Von beiden Phasen wurden 10 ml aufgefangen und davon je 2 ml vermessen. Durch die hohe Verdünnung der Re-Lösung waren längere Messzeiten (8 h) für die Proben erforderlich, um eine ausreichende Messstatistik zu erhalten. Dadurch zog sich die gesamte Messreihe zeitlich in die Länge, weshalb die 137 keV Linie des langlebigeren Isotops Re-186 ( $t_{1/2} = 89,25\text{ h}$ ) zur Berechnung der Extraktionsausbeute herangezogen wurde. Bedingt durch den verzögerten Start der einzelnen Messungen waren Korrekturrechnungen notwendig, die in die Berechnungen der Aktivitäten mit eingingen.

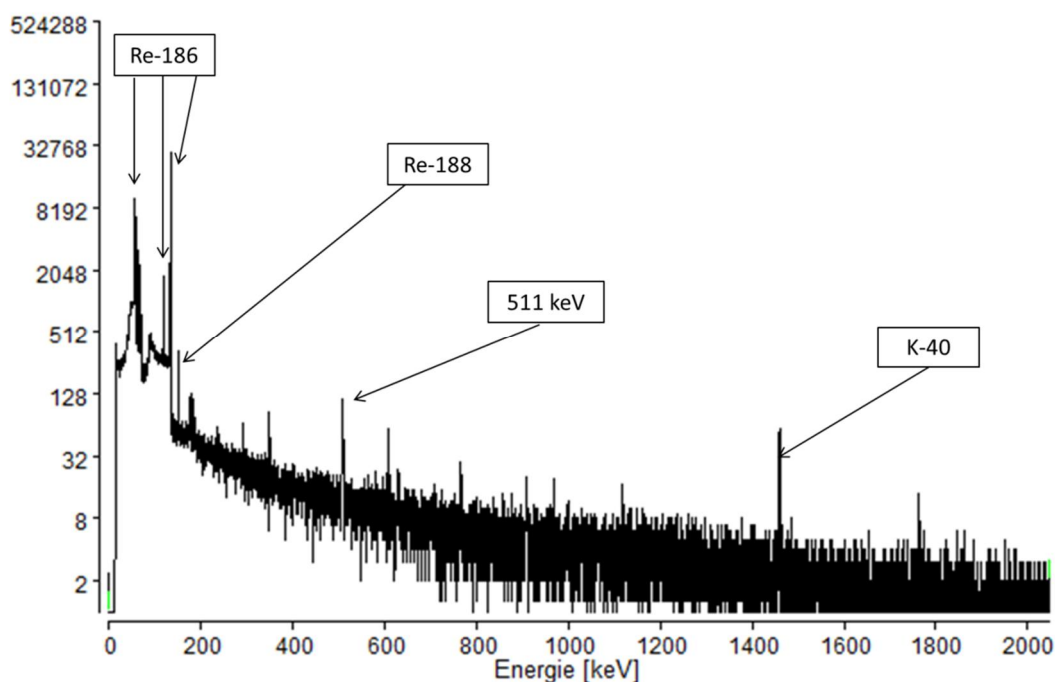


Abbildung 31: Spektrum einer organischen Phase der Messreihe für die Extraktion von Re mit TPAC in Chloroform aus verdünnter Salpetersäure

In Abbildung 31, die ein Spektrum zeigt, das wegen der Anzahl der Proben und der langen Messzeiten (8 h) erst einige Tage nach den Versuchen selbst vermessen wurde, ist erkennbar, dass das Isotop Re-188 ( $t_{1/2} = 16,98\text{ h}$ ) schon fast abgeklungen ist. Der Kaliumpeak aus der Untergrundstrahlung ist wegen der langen Messzeit sichtbar. Da die betrachtete Energie von 137 keV in dem Bereich der Energie der für das Tc-99m herangezogenen Zerfallslinie 140,5 keV liegt, musste der Dichtekorrekturfaktor nicht neu berechnet werden, sondern konnte mit  $f_p = 1,039$  aus Abschnitt 6 übernommen werden. Der Fehler für das Ablesen der Volumina geht für beide Phasen mit  $\sigma_{V_{org}} = \sigma_{V_{aqu}} = 0,1\text{ ml}$  ein, der für das Pipettieren mit  $\sigma_p = 0,0099\text{ ml}$ .

### 9.3 Ergebnis

Die Extraktionsausbeuten lagen für die beiden Flussraten 0,2 ml/min und 0,5 ml/min und die Temperaturen 22 °C, 30 °C und 40 °C alle im Bereich 43-55%. Die einzige erkennbare Tendenz innerhalb der Parameter, war die, dass die Extraktion mit steigender Temperatur leicht abzunehmen schien. Dies lag womöglich daran, dass der wässrigen Phase kein Oxidationsmittel zugegeben wurde. Die für die Berechnung der Extraktion herangezogenen, am TRIGA produzierten Re-Isotope erfahren durch die Kernreaktion auch eine Veränderung in der Elektronenhülle und damit ihrer chemischen Umgebung. Wenn die aktivierten Atome nicht in der benötigten Oxidationsstufe vorliegen, stehen sie dem Extraktionsgleichgewicht nicht mehr zur Verfügung; sie bleiben davon unabhängig in der wässrigen Phase und verfälschen das Ergebnis der Ausbeuteberechnung. Möglicherweise wird dieser Effekt durch die Erwärmung noch verstärkt. Die Experimente lieferten trotzdem die Bestätigung, dass Re für Extraktionsversuche mit Mikro-SISAK zur Verfügung steht.

## 10 Experimente am TRIGA Mainz

Mit der durch die Verweilstrecke und der Temperaturregulierung erreichten Extraktionsausbeute wurde der Mikroreaktor für ein online-Experiment mit Spaltprodukten an den Forschungsreaktor TRIGA Mainz angeschlossen. Dazu waren mehrere zusätzliche Apparaturen und Hilfsmittel nötig, die erst einmal im Einzelnen vorgestellt werden.

### 10.1 Aufbau des online-Experiments am TRIGA

Um die Aktivität vom Bereich des Reaktorkerns durch das biologische Schild zum Experiment zu transportieren, muss die MikroSISAK-Apparatur mit einem sog. Gasjet-Transportsystem verbunden werden. Dann benötigt man eine Entgaser-Einheit, die die Spaltprodukte in die wässrige Phase überführt. Auch die Detektion unterscheidet sich von der in den offline-Experimenten, da sie kontinuierlich durchgeführt werden muss.

#### 10.1.1 Das Gasjet-Transportsystem

Seit vielen Jahren wird für den Transport von Kernreaktionsprodukten aus der Targetkammer zum Experiment ein Gasjetsystem verwendet <sup>[Ste]</sup>, dessen Aufbau in Abbildung 32 schematisch dargestellt ist.

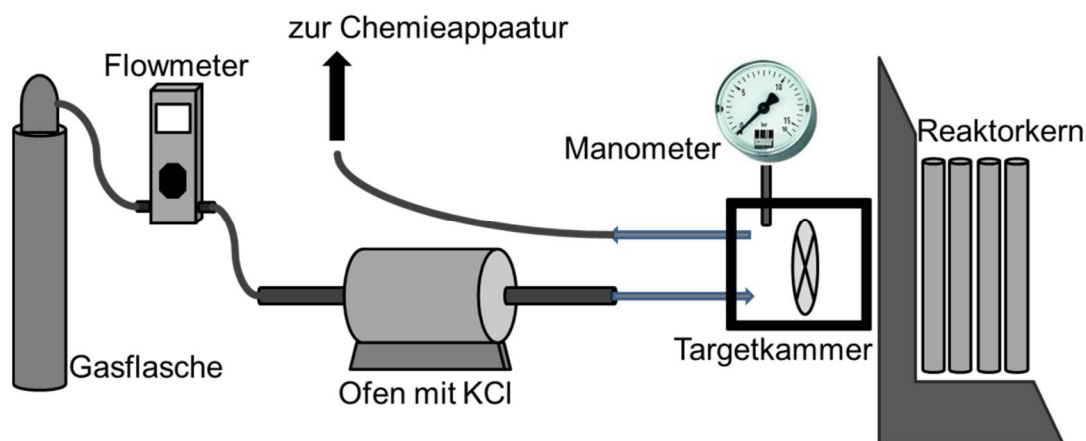


Abbildung 32: Aufbau des Gasjetsystems zum Transport der Spaltprodukte aus der Targetkammer zur Chemieapparat

In der Targetkammer befindet sich das mit dem zu spaltenden Material (in unserem Fall U-235) beladene Target. An der Kammer, die in das Strahlrohr des TRIGA-Reaktors eingeführt wird, sind ein Schlauch für den Einlass ( $\varnothing_{\text{innen}} = 10 \text{ mm}$ ), einer für das Manometer ( $\varnothing_{\text{innen}} = 8 \text{ mm}$ ) und eine Kapillare ( $\varnothing_{\text{innen}} = 1/32'' \approx 0,8 \text{ mm}$ ) als Auslass – alle aus PE – angeschlossen. Sobald der Reaktor angefahren ist, liefert er Neutronen, die aus dem Reaktorkern in die Targetkammer gelangen und dort eine Kernspaltung des Urans auslösen (als Beispiel für solche Reaktionen siehe [XIX] und [XX]). Die Verteilung der verschiedenen Kernmassen gehorcht dabei einer doppelhöckrigen Ausbeutekurve (siehe Abbildung 33). Das Target ist mit einer  $13 \mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie abgedeckt, die die Spaltprodukte des schwereren Astes zurückhält, sodass nur Isotope mit einer Massenzahl bis etwa  $A = 110$  aus dem Target in die Kammer gelangen.

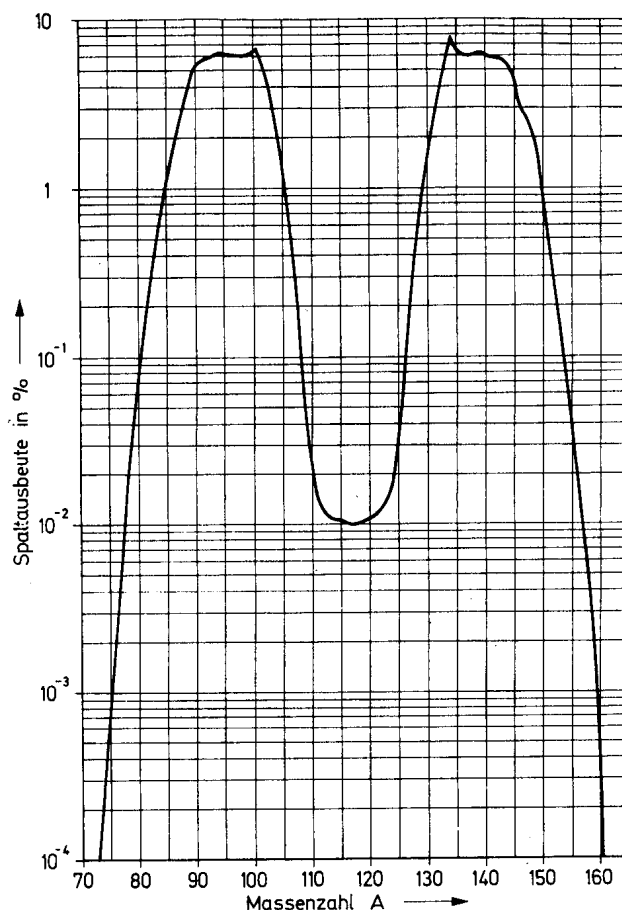


Abbildung 33: Spaltausbeute über die Massenzahl für die Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen <sup>[Lie]</sup>

Ein Heliumgasstrom ( $1000 \text{ ml/min}$ ), der mit Hilfe eines Flowmeters (**MKS 1179AX23** CMIBV) kontrolliert wird, strömt durch einen Ofen ( $\sim 640 \text{ }^\circ\text{C}$ ), in dem sich ein Porzellanschiffchen mit Kaliumchlorid (KCl) befindet. Bei einer Temperatur von etwa  $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$  unter der Schmelztemperatur ( $773 \text{ }^\circ\text{C}$ ) treten aus der Oberfläche des Salzes Ae-



rosolcluster aus, die dann in die Targetkammer geleitet werden. Dort werden die entstandenen Spaltprodukte durch Stöße mit dem Helium thermalisiert, lagern sich an den Clustern an und werden durch die Kapillare weiter zur Chemieapparatur gebracht. Das Manometer ist an der Targetkammer angeschlossen, um den Druck des Gases in der Kammer zu kontrollieren ( $\sim 2,5$  bar), das für die Thermalisierung der Spaltprodukte sorgt. Dadurch hat dieser einen großen Einfluss auf die Transportausbeute des gesamten Gasjetsystems.

### 10.1.2 ARCA-Kopf als Entgaser

Um die an den Aerosolen anhaftenden Spaltprodukte aus dem Gasstrom (1000 ml/min) in die benötigte wässrige Phase (0,2-0,5 ml/min) zu überführen, wird ein sog. Entgaser verwendet. Dieser besteht im vorliegenden Fall aus dem Sammelteil einer Apparatur namens ARCA (Automatic Rapid Chemistry Apparatus), die schon häufig für Experimente mit superschweren Elementen eingesetzt wurde <sup>[Schä2]</sup>.

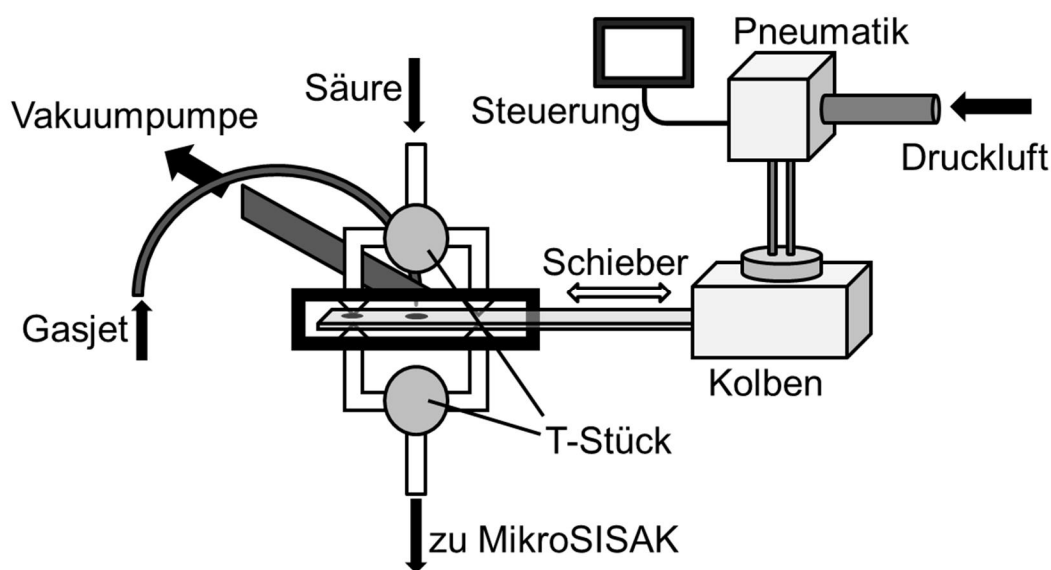


Abbildung 34: Schematischer Aufbau des sog. ARCA-Kopfes, der als Entgaser fungiert

Herzstück der in Abbildung 34 dargestellten Apparatur ist ein Schieber, der zwei Vertiefungen mit einem kleinen Loch in der Mitte besitzt und über einen Kolben zwischen zwei Positionen hin und her geschoben werden kann. Die Positionierung des Schiebers erfolgt pneumatisch durch eine Druckluftinsel, die über ein Computerprogramm (**LabVIEW** der Firma *NATIONAL INSTRUMENTS*) angesteuert wird. In der Mitte tritt

die Kapillare, in der die Aerosole transportiert werden, in eine Vakuumkammer ein, in der die Cluster nach dem Impaktionsprinzip <sup>[Hin]</sup> auf eine der beiden Vertiefungen abgelagert werden. Die senkrecht nach hinten angeschlossene Vakuumpumpe sorgt für einen Unterdruck in dem ARCA-Kopf von 5 mbar, der eine Beschleunigung der Cluster auf den Schieber bewirkt, damit sie nicht in die Pumpe gesaugt werden. Nach einer festgelegten Sammelzeit (für die hier durchgeführten Experimente 20 s), wird die mit den Clustern beladene Vertiefung nach außen geschoben und die andere Vertiefung sammelt nun, bevor wieder die erste Mulde in die Mitte geschoben wird. An den beiden Außenstellen des Kopfes löst die verdünnte Säure die aufgetragenen Cluster von der Vertiefung und leitet sie weiter zum eigentlichen Experiment, hier dem MikroSISAK-Reaktor. Zwei T-Stücke ober- und unterhalb des Schiebers sorgen dafür, dass eine pseudokontinuierliche Überführung der Spaltprodukte von deren Produktionsort zur Chemieapparatur möglich ist. Über die Länge der Kapillare, die vom ARCA-Kopf zu MikroSISAK führt, und die an der Pumpe eingestellte Flussrate kann die gewünschte Transportzeit festgelegt werden, die dafür sorgt, dass der Vorläufer des zu untersuchenden Isotops bis zum eigentlichen Chemieexperiment zerfallen ist.

Zwischen Targetkammer und ARCA-Kopf befindet sich ein Weichensystem, das den Heliumstrom, wenn nicht zum Entgaser, zu einem von zwei Filtern leitet. Auf dem einen werden die Aerosole abgefangen, bevor das Gas in die Abluft geleitet wird, wenn der Gasjet gerade nicht für ein Experiment benötigt wird ("Waste"). Der andere Filter ist austauschbar und dient als "Direct-Catch" (DC) zur Kontrolle des Gasjets. Dazu werden für eine bestimmte Zeit Aerosolteilchen auf dem Filter gesammelt und dieser dann  $\gamma$ -spektroskopisch untersucht.

### 10.1.3 Detektion

Die meisten Isotope, die in den Spaltreaktionen im Strahlrohr des Reaktors entstehen, können mittels  $\gamma$ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Da das gesamte Experiment mehr oder weniger kontinuierlich durchgeführt werden soll, dienen Durchflusszellen als Detektionsgefäße. In einen Teflonblock ist eine mäanderförmige Struktur festen Volumens gefräst, die mit einer Scheibe aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE) bedeckt wird (siehe Abbildung 35). Zwei dieser Zellen wurden an die Ausgänge des MikroSISAK-Reaktors angeschlossen und diese dann vor zwei Detektoren positioniert, sodass beide Phasen – organische und wässrige – gleichzeitig gemessen werden konnten. Der Mäander ist an seinen geraden Stellen 8 mm breit und 6 mm tief, wobei die unteren 4 mm halbkreisförmig sind. In Richtung des Detektors (Aufsicht auf Abbildung 35) ergibt sich also eine Geometrie von einem Rechteck ( $8 \times 2 \text{ mm}^2$ ) und einem Halbkreis ( $\frac{\pi}{2} * r^2 = 8\pi \text{ mm}^2$ ). Um einen Dichtekorrekturfaktor zu berechnen, wird diese Geometrie ähnlich wie in Abbildung 10 in 1 mm dicke Segmente unterteilt; die Teilabsorptionen

werden nach [XII] berechnet, über ihre Fläche gewichtet und aus den Absorptionen wird für die beiden Phasen (Chloroform und verd. Säure) ein Korrekturfaktor  $f_p$  festgesetzt ([XIII]).

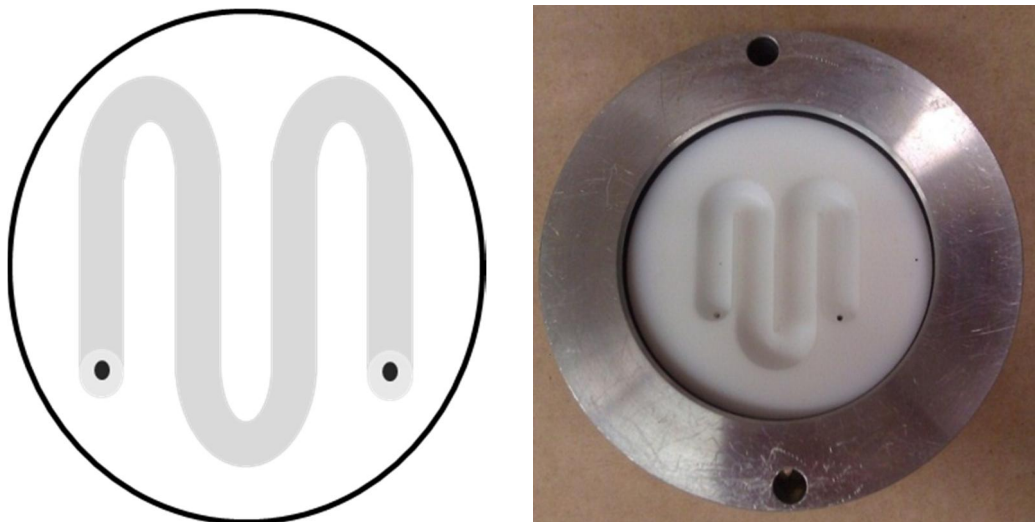


Abbildung 35: Durchflusszelle, links: Schema, rechts: Foto

Für dieses Experiment wurden zwei Detektoren gewählt, die eine ähnliche Effizienz von etwa 50% besitzen. Zum Vergleich dieser Effizienz wurde eine der Durchflusszellen mit einer verdünnten Aktivitätsstandard-Lösung (kommerziell erhältlich, *GE Healthcare* QCY-48) befüllt. Für die verschiedenen Energien der in dem Standard befindlichen radioaktiven Nuklide berechnete man die jeweiligen Aktivitäten, die in den beiden Detektoren gemessen wurden. Der Verlauf des Verhältnisses dieser Aktivitäten in Abhängigkeit der Energie ist in Abbildung 36 dargestellt.

Die Extraktionsausbeute für die Versuchsreihen dieser Strahlzeit am TRIGA-Reaktor Mainz wurde über das Nuklid Tc-104 berechnet. Es besitzt eine für den Versuchsaufbau ausreichende Halbwertszeit von 18,2 min und mit Mo-104 einen kurzlebigeren Vorläufer ( $t_{1/2} = 1$  min), der während des Transports zur Chemieapparatur zerfallen kann (siehe Abbildung 37). Die Hauptlinie des Tc-104 liegt bei 358 keV und damit in einem Energiebereich, in dem die Effizienz der beiden Detektoren gut übereinstimmt (siehe Abbildung 36).

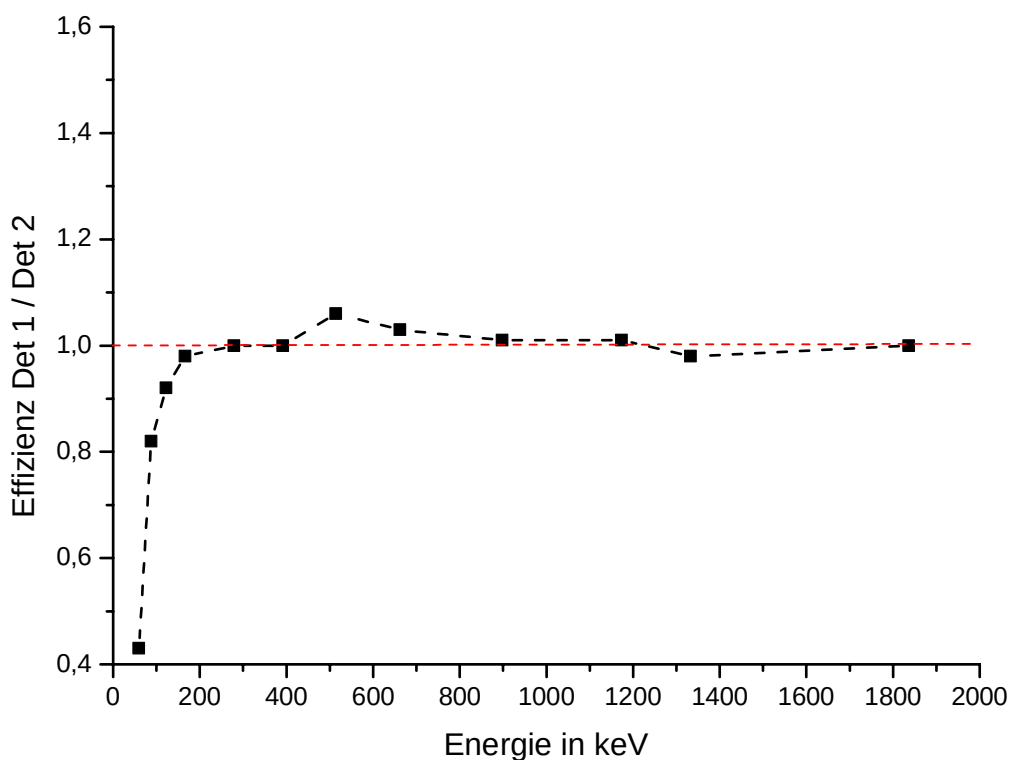


Abbildung 36: Vergleich der Effizienz der beiden bei der TRIGA-Strahlzeit verwendeten Detektoren (Werte in Tabelle 11)

|                                                                           |                                                                                                 |                                                                                    |                                                                                   |                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tc 101</b><br>14,2 m<br><br>$\beta^-$ 1,3 ...<br>$\gamma$ 307; 545 ... | <b>Tc 102</b><br>4,3 m   5,3 s<br>$\beta^-$ 1,6;<br>3,2 ...<br>$\gamma$ 475;<br>631;<br>628 ... |                                                                                    | <b>Tc 103</b><br>54,2 s<br><br>$\beta^-$ 2,2 ...<br>$\gamma$ 346; 136;<br>210 ... | <b>Tc 104</b><br>18,2 m<br><br>$\beta^-$ 5,1 ...<br>$\gamma$ 358; 531;<br>535; 884;<br>893 ... |
|                                                                           | <b>Mo 101</b><br>14,6 m<br><br>$\beta^-$ 0,8; 2,6 ...<br>$\gamma$ 192; 591;<br>1013; 506 ...    | <b>Mo 102</b><br>11,2 m<br><br>$\beta^-$ 1,1<br>$\gamma$ 212; 148;<br>224 ...<br>g | <b>Mo 103</b><br>67,5 s<br><br>$\beta^-$<br>$\gamma$ 83; 424;<br>688; 519 ...     | <b>Mo 104</b><br>1,0 m<br><br>$\beta^-$ 2,2 ...<br>$\gamma$ 69; 70; 36 ...                     |

Abbildung 37: Ausschnitt aus der Nuklidkarte <sup>[KNK]</sup>

Tc-101 konnte für die Berechnung der Extraktionsausbeuten in diesen Experimenten nicht herangezogen werden, da die Halbwertszeit seines Vorläufers Mo-101 mit 14,6 min im Bereich der eigenen ( $t_{1/2} = 14,2$  min) liegt (siehe Abbildung 37); wenn der Vorläufer mit in die Chemieapparatur gelangt, kann das zu untersuchende Isotop auch erst nach der Extraktion in der wässrigen Phase entstehen und dadurch das Ergebnis des

Experiments verfälschen. Man braucht auch nicht auf den Zerfall des Mo-101 zu warten, da Tc-101 in gleichem Maße zerfällt.

## 10.2 Durchführung

Jeder Versuchstag begann mit Routinetests, die zur Kontrolle der einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus dienten. Bevor man den Kernreaktor angefahren konnte, musste die Targetkammer am Reaktorkern im Strahlrohr A auf ihre Dichtigkeit überprüft werden. Dazu füllte man sie mit dem Jetgas Helium auf etwa 2,5 bar und kontrollierte, ob sich dieser Druck in der geschlossenen Kammer mehrere Minuten hielt. Anschließend wurde das Gasjet-System eingeschaltet und ohne KCl ein “Direct-Catch“ gemessen, um zu überprüfen, ob das Target noch intakt war. Dann stellte man die Jetweichen auf “Waste“, während der Ofen auf 640 °C aufheizte und der TRIGA-Reaktor angefahren wurde. Wenn der Ofen seine Temperatur erreicht hatte, wurde wieder ein “Direct-Catch“ gemessen, der anzeigte, ob und wie viele Spaltprodukte der Gasjet aus der Kammer lieferte.

Bevor der Gasjet auf den ARCA-Kopf und damit das Experiment geschaltet wurde, ließ man den gesamten Chemieaufbau einige Minuten laufen, um die Funktion der einzelnen Komponenten – Entgaser, Pumpen, MikroSISAK, Detektorzellen und Druckregelapparat – zu kontrollieren; v.a. die Güte der Separation musste ständig beobachtet werden. Die Sammelzeit des ARCA-Kopfes wurde während der gesamten Experimente auf 20 s eingestellt. Die Länge der Kapillare ( $\varnothing_{\text{innen}} = 1/16'' = 1,5875 \text{ mm}$ ) von dort zum Mischer betrug 70 cm ( $V_{\text{Kapillare}} > 1,4 \text{ ml}$ ) für die Experimente bei 0,2 ml/min und 175 cm ( $V_{\text{Kapillare}} > 3,5 \text{ ml}$ ) für die mit 0,5 ml/min, damit der Vorläufer Mo-104 ( $t_{1/2} = 1 \text{ min}$ ) bis zum Eintritt in MikroSISAK mit  $> 99\%$  (sieben Halbwertszeiten) in das zu untersuchende Nuklid Tc-104 zerfallen war. Sobald die Umleitung des Gasjets auf den Entgaser erfolgte, wurde die Datenaufnahme der beiden Detektoren gestartet und die beiden Phasen in den Zellen zeitgleich gemessen. Spektren der beiden Phasen wurden durchgehend in zehn- oder dreißigminütigen Schritten für die Flussraten 0,2 ml/min und 0,5 ml/min aufgenommen, während man die Temperatur des Mixers mit Hilfe des Heizelements ( $U = 0 \text{ V}, 5 \text{ V}, 7 \text{ V}$ ) erhöhte.

In Abbildung 38 und Abbildung 39 sind zwei Spektren dargestellt, die die Idee und den Sinn dieser Experimente einfach beschreiben. Im Spektrum der wässrigen Phase (siehe Abbildung 38) sind die Energielinien aller Nuklide zu erkennen, die mithilfe des Gasjets aus der Targetkammer zum ARCA-Kopf transportiert, anschließend in die flüssige Pha-

se überführt und durch MikroSISAK gepumpt wurden, ohne extrahiert zu werden. Im zweiten Spektrum (Abbildung 39) sind dann nur noch Energielinien der Nuklide zu sehen, die durch das Extraktionsmittel TPAC in die organische Phase extrahiert wurden (Tc-101 und Tc-104). Neben diesen tauchen noch Linien zweier Edelgase in dem Spektrum auf. Das Spaltprodukt Krypton löst sich auch ohne Extraktionsmittel sehr leicht in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform. Argon-41 ist ein Aktivierungsprodukt aus der im Wasser des Reaktortanks gelösten Luft und seine Linie bei 1294 keV findet sich im Untergrund jeder  $\gamma$ -Messung wieder, die in der Reaktorhalle durchgeführt wird.

Die Berechnung der Extraktionsausbeute erfolgt über die Aktivität des Tc-104 bei dessen stärkster Linie (358 keV). Das Messvolumen von 2 ml in den Formeln [X] und [XIV] wird nun durch das Volumen der Durchflusszellen (5,5 ml) ersetzt. Die Gesamtvolumina  $V_{\text{org}}$  und  $V_{\text{aqu}}$  setzen sich multiplikativ aus der Flussrate und der Dauer der Messung zusammen. Da die Messdauer für jeden Einzelwert gleich ist, kürzt sie sich aus dem Bruch heraus, sodass die Flussrate der beiden Phasen übrig bleibt; diese ist zwar ebenfalls gleich für die beiden Phasen, muss aber in der Fehlerfortpflanzung berücksichtigt werden. Nun muss man für die neuen Messvolumina und die Flussrate jeweils einen Fehler angeben, der in die Berechnung der Varianz in Formel [XI] eingeht. Für die Zellvolumina wurde dieser mit  $\sigma_{5,5\text{ml}} = 0,5 \text{ ml}$  und für die Flussrate mit  $\sigma_{fl} = 0,02 \text{ ml/min}$  abgeschätzt. Der für die neue Geometrie berechnete Dichtekorrekturfaktor für Chloroform gegen Wasser bei 300-400 keV ist  $f_{\rho} = 1,012$ .

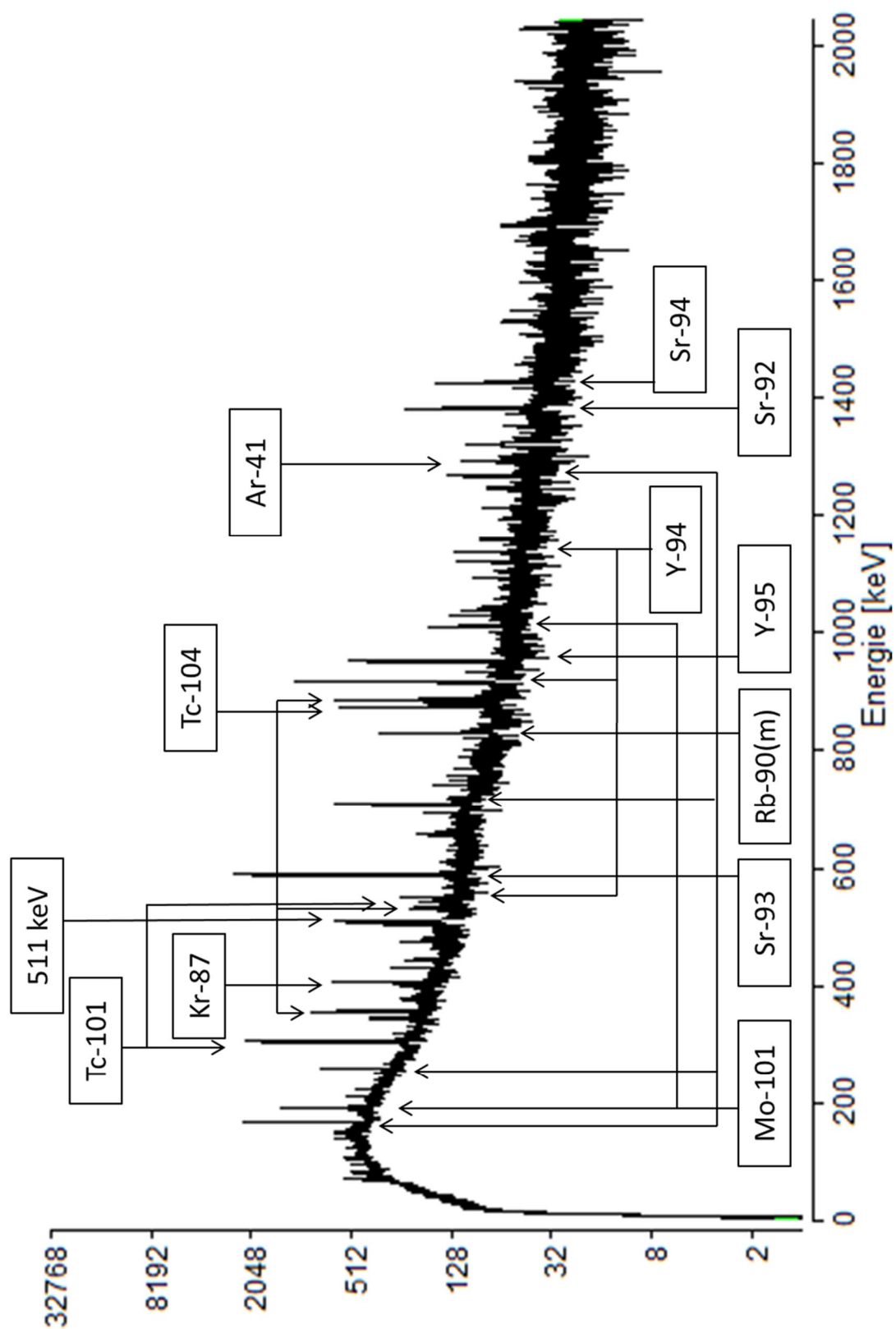


Abbildung 38: Spektrum einer Messung der wässrigen Phase nach einer (nicht vollständigen) Extraktion von Tc mit TPAC

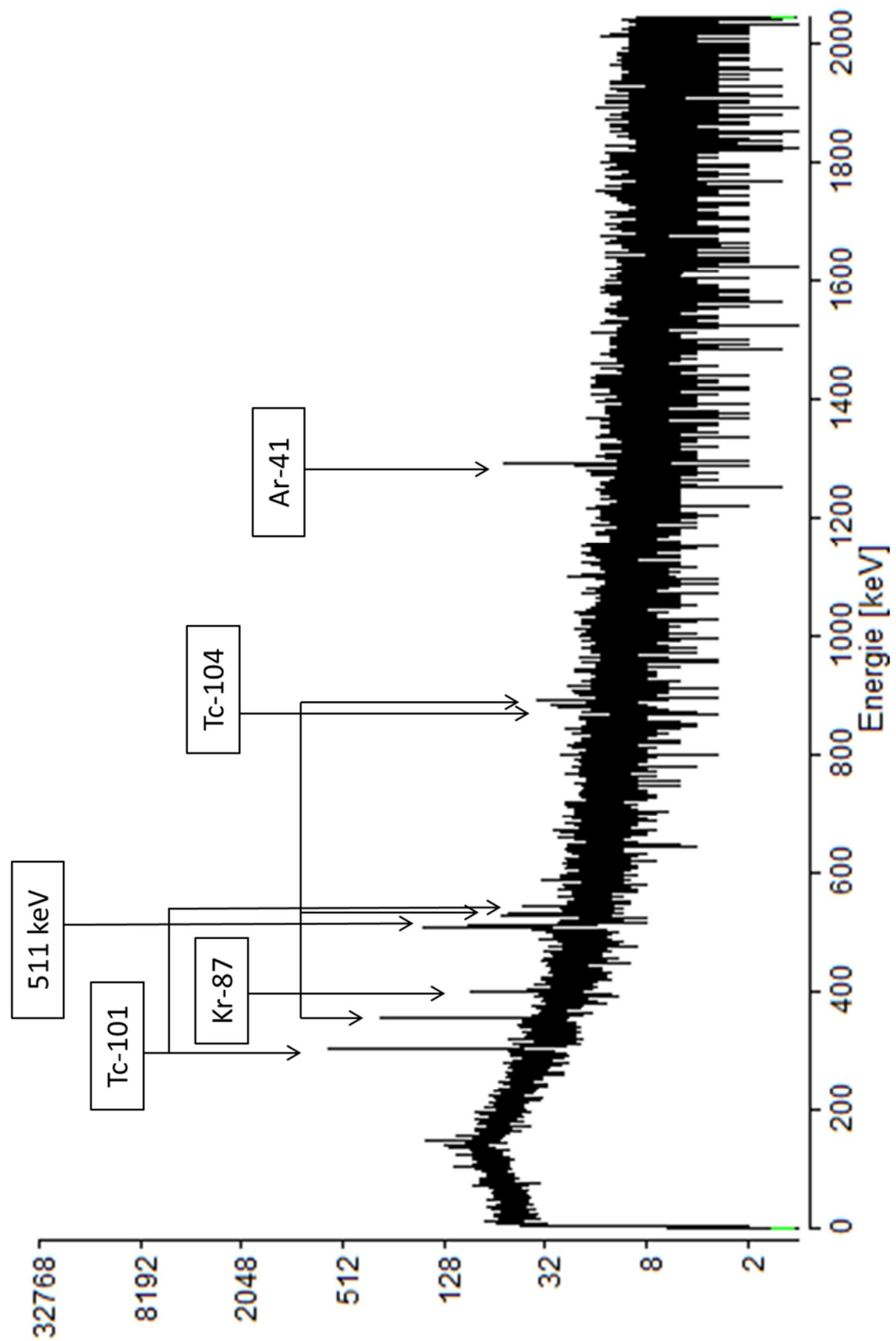


Abbildung 39: Spektrum einer Messung der organischen Phase nach der Abtrennung von Tc mit TPAC



### 10.3 Ergebnis

Die Hauptproblematik dieser Versuchsreihe lag in der Separation. Sobald die Phasentrennung kurzzeitig nicht funktionierte und ein Tropfen einer Phase in der falschen Detektorzelle landete, waren die Ergebnisse unbrauchbar, da die Ausbeute nicht mehr korrekt berechnet werden konnte. Dann mussten die Zellen erst wieder von der “fremden” Lösung gereinigt und die Apparatur von neuem gestartet werden; es dauerte immer einige Zeit, bis die Kapillaren und die Zellen ( $V = 5,5 \text{ ml}$ ) wieder mit den Lösungen gefüllt waren. Die Tatsache, dass die Spektren wegen der knappen Zeit für die Experimente erst nach der Strahlzeit ausgewertet werden konnten, ließ leider keine Einflussnahme auf die laufenden Versuchsreihen zu.

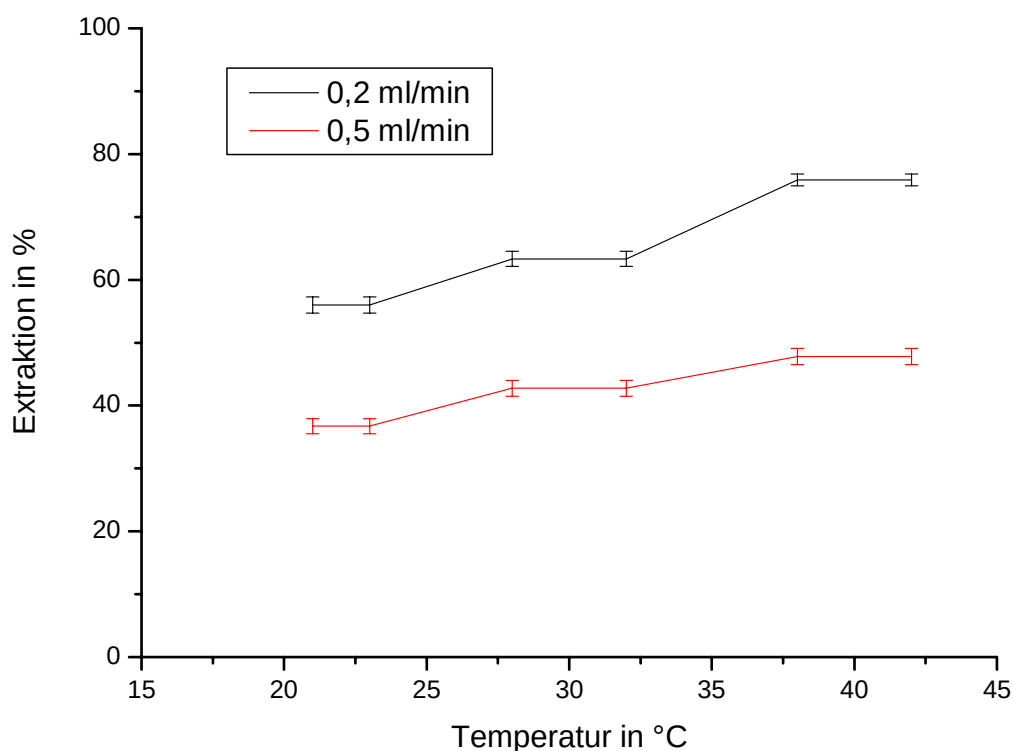


Abbildung 40: Verlauf der Extraktionsausbeute in Abhängigkeit der Temperatur, die während des Experiments über die Spannung des Heizelements erhöht wurde, für die Flussraten 0,2 ml/min und 0,5 ml/min (Werte in Tabelle 12)

Für die beiden untersuchten Flussraten lieferten die Experimente für die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von der Temperatur die gleiche, nämlich eine ansteigende Ten-

denz (siehe Abbildung 40). Die Abweichung der Einzelmesswerte lag mit etwa 0,9-1,3 % im Bereich der Standardabweichung der einzelnen Mittelwerte und war damit höher als bei den offline-Experimenten. Dies ist auf die schlechtere Zählstatistik wegen niedrigerer Aktivitäten zurückzuführen. Um eine bessere Statistik für die Extraktionsausbeute bei den verschiedenen Temperaturen zu erhalten, wurden die Werte jeweils für ein Temperaturintervall zusammengefasst (siehe Abbildung 40). Vergleicht man die erreichten Ausbeuten für 0,2 ml/min mit denen aus den offline-Experimenten, die in der Abbildung 30 auf Seite 58 gezeigt sind, ist die gleiche Abhängigkeit der Temperatur und auch ein ähnlicher Maximalwert von knapp unter 80% erkennbar. Die Ausbeuten für die höhere Flussrate von 0,5 ml/min liegen allerdings bei niedrigeren Werten von 36% bis knapp 50%, was, wie schon in vorherigen Experimenten gezeigt, aus der kürzeren Kontaktzeit der beiden Phasen im Mischer hervorgeht. Im Gegensatz zum Technetium aus dem Generator, liegt das aus der Spaltung nicht unbedingt in der für die Extraktion benötigten Oxidationsstufe +VII vor, weshalb die Extraktionsausbeute – zumindest für niedrigere Temperaturen – niedriger ist, als in den offline-Experimenten. Wird dann die Temperatur erhöht, erfolgt eine schnellere Oxidation durch das  $\text{KBrO}_3$ , sodass die Extraktionsausbeute stärker ansteigt.

So ist festzuhalten, dass, nach den Versuchen mit dem Vorgängermodell <sup>[Ebe3]</sup>, auch das aktuelle MikroSISAK-Modell erfolgreich für online-Experimente mit kurzlebigen Spaltprodukten am TRIGA Mainz eingesetzt wurde. Auch die Kombination der Detektorzellen mit MikroSISAK ist umsetzbar, bedarf jedoch noch etwas Routine, um konstant zu arbeiten. Mithilfe des neu gefertigten ARCA-Kopfes, der in diesen Experimenten zum ersten Mal als Entgaser verwendet wurde, konnte MikroSISAK an ein Gasjet-System gekoppelt werden. Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, die MikroSISAK-Apparatur für Experimente mit superschweren Elementen einzusetzen.

## 11 Resümee

Im Fokus der Untersuchungen standen jeweils zwei Elemente der Gruppen 4 und 7, als leichte Homologe der superschweren Elemente Rutherfordium und Bohrium. Während Hafnium und Rhenium in molaren Mengen eingesetzt wurden, lagen Zirkonium und Technetium in trägerfreien Mengen vor, letzteres auch als Spaltprodukt in einem online-Experiment.

Der erste wichtige Schritt lag in der vollständigen Separation der beiden Phasen. Mit Hilfe einer speziell für das MikroSISAK-System entwickelten Druckregelapparatur kann für die beiden hier untersuchten Extraktionssysteme eine vollständige Phasentrennung erreicht werden.

Die Extraktionsausbeuten können durch den Einsatz eines Heizelements enorm verbessert werden. Auch der Einbau einer Verweilstrecke in den Mikroreaktor brachte für die beiden Extraktionssysteme bedingt durch eine längere Kontaktzeit eine Erhöhung der Extraktionsausbeute. Bei Raumtemperatur wurde diese von 20-30% auf über 60% verbessert; durch das Erwärmen des Mischers auf 40 °C kann sie bis auf 80% erhöht werden.

Für Extraktionsexperimente mit Technetium aus der Spaltung von Uran-235 wurde die MikroSISAK-Apparatur mittels eines Gasjet-Transportsystems an den TRIGA-Reaktor Mainz gekoppelt. Zur Abtrennung des Transportgases und zum Lösen der Spaltproduktaktivität in der wässrigen Phase wurde die neue Version eines ARCA-Kopfes als Entgaser verwendet. Die schnelle und selektive Abtrennung des Technetiums aus dem Spaltproduktgemisch gelang mit einer Ausbeute von 80%. Zur kontinuierlichen Detektion der Aktivität wurden Durchflussmesszellen eingesetzt. Dadurch wurde gezeigt, dass MikroSISAK für Experimente mit superschweren Elementen geeignet ist.

## 12 Ausblick

MikroSISAK ist aus der Idee heraus entstanden, sehr kurzlebige superschwere Elemente chemisch über Flüssig-Flüssig-Extraktion zu untersuchen. Nach den erfolgreichen Experimenten am TRIGA-Reaktor Mainz kann MikroSISAK nun für diesen Zweck eingesetzt werden. Die reine Aufenthaltszeit in der MikroSISAK-Apparatur – inklusiv der Verweilstrecke – ( $V_{\text{innen}} = 78,42 \text{ mm}^3$ ) beträgt bei einer Flussrate für beide Phasen von 0,2 ml/min nur 12 s. Die für chemische Untersuchungen geeigneten Isotope von Rutherfordium oder Bohrium zerfallen mit Halbwertszeiten von 10-100 s unter Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens oder über Spontanspaltung (SF). Bei Flussraten von 0,2 ml/min bis 1,0 ml/min kommt nur LSC (liquid scintillation counting) als Detektionssystem in Frage. Dieses besitzt eine hohe Effizienz, aber eine schlechtere Auflösung. Außerdem bleibt das Problem, dass die wässrige Phase nicht direkt detektiert werden kann. Eine weitere Extraktion müsste durchgeführt werden, deren Verteilungskoeffizient vorher zu bestimmen aber nicht möglich ist. Untersuchungen zur Verringerung der Flussraten bei konstant hoher Extraktionsausbeute sind denkbar, da es bei Flussraten  $\leq 0,1 \text{ ml/min}$  möglich wäre, die Lösungen direkt nach dem Austritt aus der MikroSISAK-Apparatur auf einem inerten Probenträger (z. B. Tantalscheiben) einzudampfen, um diesen dann an einem Halbleiterzähler zu vermessen. Diese besitzen zwar eine schlechtere Effizienz als LSC, aber eine bessere Auflösung – und beide Phasen könnten detektiert werden.

Ein mögliches Isotop für ein MikroSISAK-Experiment mit einem SHE ist  $^{267}_{107}\text{Bh}$  mit einer Halbwertszeit von  $17^{+14}_{-6} \text{ s}$ , das in der Reaktion  $^{249}_{97}\text{Bk}(^{10}_{22}\text{Ne}, 4n)$  mit einem Wirkungsquerschnitt von  $96^{+55}_{-25} \text{ pb}$  dargestellt werden kann <sup>[Wil]</sup>. Bei einer Targetbelegung von etwa 500  $\mu\text{g/cm}^2$  Berkelium, einer Strahlintensität von 1  $\mu\text{A}_{\text{Particle}}$ , einer Transmission von TASCA von 7%, einer Jetausbeute von 50% und einer Übertragungseffizienz des ARCA-Kopfes von 30% könnte man in einer Strahlzeit an der GSI ein bis zwei Atome pro Tag in MikroSISAK erhalten. Zwei bis drei Wochen sollten genügen, um einen Verteilungskoeffizienten angeben zu können.

Es wurden bereits SISAK-Experimente mit Extraktionssystemen für Elemente der Gruppen 5 (Niob und Tantal als Homologe von Dubnium) <sup>[Zhe]</sup>, Gruppe 6 (Molybdän und Wolfram als Homologe von Seaborgium) <sup>[Joh]</sup> und Gruppe 8 (Ruthenium und Osmium als Homologe von Hassium) <sup>[Sam]</sup> durchgeführt, die ebenfalls auf MikroSISAK übertragen werden könnten.

Eine Alternative zum MikroSISAK-System ist die Phasentrennung nach dem sog. "slug flow"-Verfahren (slug flow engl. für „träge Strömung“) <sup>[Kas]</sup>. Eine entsprechende Apparatur wurde vom *Institut für Mikrotechnik Mainz* realisiert. Dabei wird die Emulsion in ein Y-Stück geleitet, dessen eine Hälfte aus Teflon, die andere aus einem lipophoben

Metall (z. B. Tantal) besteht. Die Trennung der beiden Phasen erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Benetzung der Materialien beim Durchgang durch die Apparatur. In ersten Versuchen hat sich herausgestellt, dass auch diese Apparatur sehr empfindlich gegen Druckschwankungen reagiert. Außerdem muss ein adäquater Mischer gefunden werden, der dem Separator vorgeschaltet wird.

## Abkürzungsverzeichnis

|        |                                                                                                                                                                                                                     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AKUFVE | Apparatur zur kontinuierlichen Untersuchung von Verteilungskoeffizienten via Flüssig-Flüssig-Extraktion (von schwed. <i>Anordning för Kontinuerlig Undersökning av Fördelningsjämvikter vid Vätske Extraktion</i> ) |
| ARCA   | Automated Rapid Chemistry Apparatus                                                                                                                                                                                 |
| BGS    | Berkeley Gasfilled Separator                                                                                                                                                                                        |
| DBP    | Dibutylphosphorsäure                                                                                                                                                                                                |
| DC     | Direct-Catch                                                                                                                                                                                                        |
| DGFRS  | Dubna Gas-Filled Recoil Separator                                                                                                                                                                                   |
| GSI    | Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH (früher Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH)                                                                                                                   |
| LBNL   | Lawrence Berkeley National Laboratory                                                                                                                                                                               |
| LSC    | Flüssigszintillationszähler (von engl. <i>liquid scintillation counting</i> )                                                                                                                                       |
| PCTFE  | Polychlortrifluorethylen ( <b>3M</b> Kel-F <sup>®</sup> )                                                                                                                                                           |
| PE     | Polyethylen                                                                                                                                                                                                         |
| SF     | Spontanspaltung (von engl. <i>spontaneous fission</i> )                                                                                                                                                             |
| SHE    | Superschwere Elemente (von engl. <i>superheavy elements</i> )                                                                                                                                                       |
| SISAK  | Short-lived Isotopes Studied by the AKUFVE-technique                                                                                                                                                                |
| TAN    | Transactinoide                                                                                                                                                                                                      |
| TASCA  | TransActinide Separator and Chemistry Apparatus                                                                                                                                                                     |
| TOA    | Trioctylamin                                                                                                                                                                                                        |
| TPAC   | Tetraphenylarsoniumchlorid                                                                                                                                                                                          |
| TRIGA  | Training, Research, Isotope production, General Atomics                                                                                                                                                             |
| UNILAC | Universal Linear Accelerator                                                                                                                                                                                        |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Aktuelles Periodensystem der Elemente, farbig markiert: die Zuordnung der bereits chemisch untersuchten superschweren Elemente zu ihren Gruppen <sup>[GSI]</sup> .....                                                                                                                                            | 13 |
| Abbildung 2: Schematische Beispiele für die kalte und heiße Fusion <sup>[Schä2]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                    | 14 |
| Abbildung 3: Zerfallskette für <sup>269</sup> Hs mit seinen Tochternukliden. Die Wahrscheinlichkeit für das zufällige Auftreten der Ereignisse ist kleiner als 0,4% <sup>[Zwe]</sup> .....                                                                                                                                     | 15 |
| Abbildung 4: Schematische Darstellung des SISAK-Aufbaus, der es erlaubt, nach der Extraktion die Aktivität in beiden Phasen per LSC zu messen <sup>[Omt3]</sup> .....                                                                                                                                                          | 19 |
| Abbildung 5: MikroSISAK in seinen Einzelteilen: Mischer (M), Separationseinheiten (S) mit Teflonmembran (weiß), Umlenkplatten, Dichtungen und Ein- bzw. Ausgang (links u. rechts); die Stifte fixieren die Platten übereinander in den mittleren Löchern, die Schrauben pressen die Scheiben aneinander <sup>[IMM]</sup> ..... | 21 |
| Abbildung 6: Links: Prinzip des "interdigital mixing" <sup>[Ehr]</sup> ; rechts: Mischerplatte mit 2x16 Mischkanälen <sup>[IMM]</sup> .....                                                                                                                                                                                    | 22 |
| Abbildung 7: Separationseinheit des MikroSISAK-Reaktors mit Dichtung und Teflonmembran: an den Enden der bananenförmigen Membran befinden sich beidseitig die Zu- und Abläufe für die verschiedenen Lösungen; in der Mitte können die Phasen an der Membran vorbeigeführt werden <sup>[IMM]</sup> .....                        | 23 |
| Abbildung 8: Flussschema der beiden Phasen durch die MikroSISAK-Apparatur <sup>[IMM]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                               | 23 |
| Abbildung 9: MikroSISAK zusammengesetzt <sup>[IMM]</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 24 |
| Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Berechnung eines Absorptionsfaktors für unterschiedliche Dichten der Lösungsmittel in einem kreisrunden Probengefäß .....                                                                                                                                                           | 26 |
| Abbildung 11: Schematische Darstellung der Druckregelapparatur für das MikroSISAK-System.....                                                                                                                                                                                                                                  | 27 |
| Abbildung 12: Versuchsaufbau für die Separationsexperimente .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 29 |
| Abbildung 13: Separation der organischen Phase durch MikroSISAK in Abhängigkeit des angelegten Gegendrucks am Ausgang der wässrigen Phase, für die Flussrate 1,25 ml/min (Werte in Tabelle 1) .....                                                                                                                            | 31 |
| Abbildung 14: Abhängigkeit des benötigten Gegendrucks von der Flussrate für eine reine organische Phase (Werte in Tabelle 2) .....                                                                                                                                                                                             | 32 |
| Abbildung 15: Kurve zur Aktivierungsberechnung bei 100 kW-Betrieb des TRIGA Mainz für eine natürliche Isotopenmischung des Elements Hafnium <sup>[KCh]</sup> .....                                                                                                                                                             | 34 |
| Abbildung 16: $\gamma$ -Spektrum einer organischen Lösung für die Extraktion von Hf mit TOA in Toluol aus verdünnter Schwefelsäure mit MikroSISAK .....                                                                                                                                                                        | 35 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 17: Extraktionsausbeute für verschiedene Flussraten: Extraktion von Hf mit 1 mol/l TOA in Toluol aus 0,5 mol/l Schwefelsäure; in rot die Ausbeute aus den Schüttelversuchen (Werte in Tabelle 3).....                                                                                | 37 |
| Abbildung 18: $\gamma$ -Spektrum einer organischen Phase für die Extraktion von Zr-95 mit TOA in Toluol aus verdünnter Schwefelsäure mit MikroSISAK.....                                                                                                                                       | 39 |
| Abbildung 19: Extraktionsausbeuten für verschiedene Flussraten: Extraktion von Zr mit 0,1 mol/l TOA in Toluol aus 0,5 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 4).....                                                                                                                            | 40 |
| Abbildung 20: $\gamma$ -Spektrum einer organischen Phase für die Extraktion von Tc-99m mit TPAC in Chloroform aus verd. Salpetersäure mit MikroSISAK.....                                                                                                                                      | 44 |
| Abbildung 21: Extraktionsausbeuten für verschiedene Flussraten: Extraktion von Tc mit $10^{-4}$ mol/l TPAC in Chloroform aus 0,01 mol/l Salpetersäure; die rote Linie gibt die Ausbeute aus den Schüttelversuchen an (Werte in Tabelle 5).....                                                 | 45 |
| Abbildung 22: Aufsicht auf MikroSISAK mit angebrachtem Heizelement zur Temperaturregelung während der Extraktion .....                                                                                                                                                                         | 47 |
| Abbildung 23: Aufbau MikroSISAK mit Heizelement zur Temperaturerhöhung, ohne Druckregelapparatur (das Kupferband, das den Mischer und das HE umschließt und zur besseren Temperaturübertragung dient, ist nur transparent angedeutet).....                                                     | 48 |
| Abbildung 24: Separation bei verschiedenen Flussraten und Konzentrationen der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur; System I: 1,0 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l Schwefelsäure; System II: 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,1 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 6) .....        | 50 |
| Abbildung 25: Extraktion von Hf bei verschiedenen Flussraten und Konzentrationen der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur; System I: 1,0 mol/l TOA in Toluol gegen 0,5 mol/l Schwefelsäure; System II: 0,1 mol/l TOA in Toluol gegen 0,1 mol/l Schwefelsäure (Werte in Tabelle 7) ..... | 51 |
| Abbildung 26: Mischeinheit mit neuer Verweilstrecke (grau) mit dazugehörigen Dichtungen (schwarz).....                                                                                                                                                                                         | 52 |
| Abbildung 27: Extraktion von Hf mit TOA aus Schwefelsäure mit Verweilstrecke in Abhängigkeit von der Flussrate bei Raumtemperatur (23 °C) (Werte in Tabelle 8) .....                                                                                                                           | 54 |
| Abbildung 28: Experimenteller Aufbau von MikroSISAK mit Verweilstrecke, Druckregelapparatur und Heizelement (das Kupferband wird wieder transparent angedeutet).....                                                                                                                           | 55 |
| Abbildung 29: Extraktion von Hf mit TOA mit zusätzlicher Verweilstrecke in der MikroSISAK-Apparatur in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Flussraten (Werte in Tabelle 9).....                                                                                                   | 56 |
| Abbildung 30: Extraktionsausbeute für die Extraktion von Tc mit TPAC in Chloroform aus verdünnter Salpetersäure mit Verweilstrecke und Heizelement für die Flussrate 0,2 ml/min (Werte in Tabelle 10) .....                                                                                    | 58 |
| Abbildung 31: Spektrum einer organischen Phase der Messreihe für die Extraktion von Re mit TPAC in Chloroform aus verdünnter Salpetersäure.....                                                                                                                                                | 61 |
| Abbildung 32: Aufbau des Gasjetsystems zum Transport der Spaltprodukte aus der Targetkammer zur Chemieapparatur .....                                                                                                                                                                          | 63 |



|                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 33: Spaltausbeute über die Massenzahl für die Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen <sup>[Lie]</sup> .....                                                                                                    | 64 |
| Abbildung 34: Schematischer Aufbau des sog. ARCA-Kopfes, der als Entgaser fungiert.....                                                                                                                                            | 65 |
| Abbildung 35: Durchflusszelle, links: Schema, rechts: Foto .....                                                                                                                                                                   | 67 |
| Abbildung 36: Vergleich der Effizienz der beiden bei der TRIGA-Strahlzeit verwendeten Detektoren (Werte in Tabelle 11) .....                                                                                                       | 68 |
| Abbildung 37: Ausschnitt aus der Nuklidkarte <sup>[KNK]</sup> .....                                                                                                                                                                | 68 |
| Abbildung 38: Spektrum einer Messung der wässrigen Phase nach einer (nicht vollständigen) Extraktion von Tc mit TPAC .....                                                                                                         | 71 |
| Abbildung 39: Spektrum einer Messung der organischen Phase nach der Abtrennung von Tc mit TPAC .....                                                                                                                               | 72 |
| Abbildung 40: Verlauf der Extraktionsausbeute in Abhängigkeit der Temperatur, die während des Experiments über die Spannung des Heizelements erhöht wurde, für die Flussraten 0,2 ml/min und 0,5 ml/min (Werte in Tabelle 12)..... | 73 |

## Formelverzeichnis

|               |                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Formel I:     | $B^* \rho = \frac{m^* v}{q^* e}$ .....                                                                                                                                                                                                         | 16 |
| Formel II:    | $q_{ave} \propto v^* \sqrt[3]{Z}$ .....                                                                                                                                                                                                        | 16 |
| Formel III:   | $B^* \rho = \frac{0,2207 \cdot A}{\sqrt[3]{Z}}$ .....                                                                                                                                                                                          | 16 |
| Formel IV:    | $\frac{c_{Phase1}}{c_{Phase2}} = K$ mit $K = \exp\left(\frac{\mu_1^\circ - \mu_2^\circ}{RT}\right)$ .....                                                                                                                                      | 17 |
| Formel V:     | $K = \frac{W_{Phase1}}{W_{Phase2}}$ .....                                                                                                                                                                                                      | 17 |
| Formel VI:    | Extraktionsausbeute $E$ [%] = $\frac{100 \cdot M_{org}}{M_{org} + M_{aqu}}$ .....                                                                                                                                                              | 18 |
| Formel VII:   | $2(C_8H_{17})_3N + H_2(SO_4) \rightarrow ((C_8H_{17})_3NH)_2SO_4$ .....                                                                                                                                                                        | 18 |
| Formel VIII:  | $M(SO_4)_2 + 2((C_8H_{17})_3NH)_2SO_4 \rightarrow ((C_8H_{17})_3NH)_4M(SO_4)_4$ , $M = Zr, Hf$ ..                                                                                                                                              | 18 |
| Formel IX:    | $(C_6H_5)_4AsCl + MO_4^- \rightarrow (C_6H_5)_4AsMO_4 + Cl^-$ , $M = Tc, Re$ .....                                                                                                                                                             | 18 |
| Formel X:     | $E = \frac{100 \cdot \left(\frac{\Gamma_{org}}{2ml}\right) \cdot V_{org}}{\left(\frac{\Gamma_{org}}{2ml}\right) \cdot V_{org} + \left(\frac{\Gamma_{aqu}}{2ml}\right) \cdot V_{aqu}}$ .....                                                    | 24 |
| Formel XI:    | $\varepsilon^2 = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial x_i}\right)^2 \cdot \sigma_i^2$ .....                                                                                                                                                 | 25 |
| Formel XII:   | $I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot d\right)$ .....                                                                                                                                                                    | 25 |
| Formel XIII:  | $f_\rho = \frac{I_{org}}{I_{aqu}}$ .....                                                                                                                                                                                                       | 26 |
| Formel XIV:   | $E = \frac{100 \cdot \left(\frac{\Gamma'_{org}}{2ml}\right) \cdot V_{org}}{\left(\frac{\Gamma'_{org}}{2ml}\right) \cdot V_{org} + \left(\frac{\Gamma'_{aqu}}{2ml}\right) \cdot V_{aqu}}$ mit $\Gamma'_{org} = f_\rho \cdot \Gamma_{org}$ ..... | 26 |
| Formel XV:    | $\bar{E} = \frac{\sum_i w_i E_i}{\sum_i w_i}$ mit $w_i = \frac{1}{\varepsilon_i^2}$ .....                                                                                                                                                      | 26 |
| Formel XVI:   | $\varepsilon(\bar{E}) = \sqrt{\frac{1}{\sum_i w_i}}$ .....                                                                                                                                                                                     | 26 |
| Formel XVII:  | $^{180}_{72}Hf + ^1_0n \rightarrow ^{181}_{72}Hf + \gamma$ .....                                                                                                                                                                               | 33 |
| Formel XVIII: | $^{37}_{17}Cl + ^1_0n \rightarrow ^{38}_{17}Cl + \gamma$ .....                                                                                                                                                                                 | 33 |
| Formel XIX:   | $^{235}_{92}U + ^1_0n \rightarrow ^{236}_{92}U^* \rightarrow ^{95}_{40}Zr + ^{141-v}_{52}Te + v n$ .....                                                                                                                                       | 38 |
| Formel XX:    | $^{235}_{92}U + ^1_0n \rightarrow ^{236}_{92}U^* \rightarrow ^{99}_{42}Mo + ^{137-v}_{50}Sn + v n$ .....                                                                                                                                       | 42 |
| Formel XXI:   | $^{99}_{42}Mo \rightarrow ^{99m}_{43}Tc + \gamma + e^- + \bar{\nu}_e$ .....                                                                                                                                                                    | 42 |
| Formel XXII:  | $^{99m}_{43}Tc \rightarrow ^{99}_{43}Tc + \gamma$ .....                                                                                                                                                                                        | 42 |
| Formel XXIII: | $^{185}_{75}Re + ^1_0n \rightarrow ^{186}_{75}Re + \gamma$ .....                                                                                                                                                                               | 60 |
| Formel XXIV:  | $^{187}_{75}Re + ^1_0n \rightarrow ^{188}_{75}Re + \gamma$ .....                                                                                                                                                                               | 60 |

## Tabellen

Tabelle 1: Werte zum Graph in Abbildung 13

| Gegendruck in mbar | Abweichung in mbar | Separation in % | Abweichung in % |
|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| 0                  | 0                  | 64              | 2               |
| 50                 | 10                 | 73              | 2               |
| 100                | 10                 | 78              | 2               |
| 140                | 10                 | 84              | 2               |
| 180                | 10                 | 90              | 2               |
| 200                | 10                 | 94              | 2               |
| 240                | 10                 | 100             | 2               |

Tabelle 2: Werte zum Graph in Abbildung 14

| Flussrate in ml/min | Gegendruck in mbar | Abweichung in mbar |
|---------------------|--------------------|--------------------|
| 0,50                | 120,00             | 10,00              |
| 0,75                | 160,00             | 28,28              |
| 1,00                | 241,67             | 37,53              |
| 1,25                | 253,33             | 23,09              |
| 1,50                | 316,67             | 15,28              |
| 1,75                | 295,00             | 19,30              |
| 2,00                | 440,00             | 25,00              |

Tabelle 3: Werte zum Graph in Abbildung 17

| Flussrate in ml/min | Extraktion in % | Abweichung in % |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0,2                 | 15,4            | 4,53            |
| 0,3                 | 20,3            | 4,89            |
| 0,4                 | 19,2            | 6,07            |
| 0,5                 | 25,1            | 4,07            |
| 0,6                 | 22,8            | 4,52            |
| 0,7                 | 24,1            | 5,03            |
| 0,75                | 26,5            | 5,97            |
| 0,8                 | 23,4            | 4,28            |
| 0,9                 | 27,4            | 5,85            |
| 1                   | 22,5            | 3,93            |
| 1,25                | 23,9            | 5,71            |
| 1,5                 | 22,9            | 2,07            |
| 2                   | 23,4            | 1,08            |
| Schüttelversuche:   | 90              |                 |

Tabelle 4: Werte zum Graph in Abbildung 19

| Flussrate in ml/min | Extraktion in % | Abweichung in % |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0,5                 | 19,31           | 0,31            |
| 1,0                 | 21,66           | 0,37            |
| 1,5                 | 34,43           | 0,49            |
| 2,0                 | 33,33           | 0,68            |

Tabelle 5: Werte zum Graph in Abbildung 21

| Flussrate in ml/min | Extraktion in % | Abweichung in % |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0,3                 | 28,12           | 3,69            |
| 0,4                 | 28,31           | 6,00            |
| 0,5                 | 27,35           | 2,56            |
| 0,6                 | 30,32           | 1,19            |
| 0,7                 | 26,59           | 1,68            |
| 0,8                 | 25,46           | 4,07            |
| 0,9                 | 25,40           | 3,66            |
| 1,0                 | 24,89           | 3,65            |
| Schüttelversuche:   | 91,51           |                 |

Tabelle 6: Werte zu den Graphen in Abbildung 24

| Temperatur<br>in °C | 0,5 ml/min<br>Separation in % | System I<br>Abweichung in % | 1,0 ml/min<br>Separation in % | System I<br>Abweichung in % | 0,5 ml/min<br>Separation in % | System II<br>Abweichung in % |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 23                  | 66,2                          | 5,9                         | 59,49                         | 5,59                        | 70,97                         | 5,05                         |
| 40                  | 54,02                         | 3,15                        | 48,61                         | 5,68                        | 66,29                         | 5,01                         |
| 50                  | 53,66                         | 3,53                        | 43,82                         | 3,53                        | 63,04                         | 4,4                          |

Tabelle 7: Werte zu den Graphen in Abbildung 25

| Temperatur<br>in °C | 0,2 ml/min<br>Separation in % | System I<br>Abweichung in % | 0,5 ml/min<br>Separation in % | System I<br>Abweichung in % | 1,0 ml/min<br>Separation in % | System I<br>Abweichung in % |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 23                  | 15,40                         | 4,53                        | 25,10                         | 4,07                        | 22,50                         | 3,93                        |
| 40                  | 44,51                         | 3,05                        | 37,04                         | 3,38                        | 33,69                         | 2,89                        |
| 50                  | 64,87                         | 2,26                        | 47,84                         | 2,75                        | 46,26                         | 2,31                        |

| Temperatur<br>in °C | 0,2 ml/min<br>Separation in % | System II<br>Abweichung in % | 0,5 ml/min<br>Separation in % | System II<br>Abweichung in % |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 23                  | 45,39                         | 3,16                         | 37,07                         | 2,40                         |
| 40                  | 65,74                         | 2,24                         | 44,25                         | 1,41                         |
| 50                  | 81,97                         | 1,08                         | 55,09                         | 0,52                         |

Tabelle 8: Werte zum Graph in Abbildung 27

| Flussrate in ml/min | Extraktion in % | Abweichung in % |
|---------------------|-----------------|-----------------|
| 0,2                 | 75,01           | 2,87            |
| 0,5                 | 61,55           | 5,35            |
| 1,0                 | 55,13           | 2,52            |

Tabelle 9: Werte zu den Graphen in Abbildung 29

| Temperatur<br>in °C | 0,2 ml/min      |                 | 0,5 ml/min      |                 | 1,0 ml/min      |                 |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                     | Extraktion in % | Abweichung in % | Extraktion in % | Abweichung in % | Extraktion in % | Abweichung in % |
| 22                  | 75,01           | 2,87            | 61,55           | 5,35            | 55,13           | 2,52            |
| 31                  | 80,66           | 4,61            | 73,50           | 4,24            | 68,32           | 3,46            |
| 41                  | 82,41           | 2,68            | 82,01           | 1,59            | 67,78           | 4,31            |
| 50                  | 85,25           | 4,30            | 83,02           | 2,60            | 78,07           | 2,50            |
| 58                  | 86,66           | 3,04            | 84,60           | 2,83            | 78,13           | 2,61            |

Tabelle 10: Werte zum Graph in Abbildung 30

| Temperatur in °C | Extraktion in % | Abweichung in % |
|------------------|-----------------|-----------------|
| 21               | 70,71           | 7,86            |
| 31               | 77,04           | 2,88            |
| 41               | 83,32           | 2,78            |

Tabelle 11: Werte zum Graph in Abbildung 36

| Energie in keV | Verhältnis Aktivität Det1/Det2 |
|----------------|--------------------------------|
| 59,54          | 0,43                           |
| 88,04          | 0,82                           |
| 122,06         | 0,92                           |
| 165,86         | 0,98                           |
| 279,2          | 1                              |
| 391,69         | 1                              |
| 514,01         | 1,06                           |
| 661,68         | 1,03                           |
| 898,04         | 1,01                           |
| 1173,24        | 1,01                           |
| 1332,5         | 0,98                           |
| 1836,06        | 1                              |

Tabelle 12: Werte zu den Graphen in Abbildung 40

| Temperatur<br>in °C | 0,2 ml/min      |                 | 0,5 ml/min      |                 |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                     | Extraktion in % | Abweichung in % | Extraktion in % | Abweichung in % |
| 22                  | 56,00           | 1,27            | 36,74           | 1,19            |
| 30                  | 63,33           | 1,20            | 42,77           | 1,26            |
| 40                  | 75,91           | 0,94            | 47,81           | 1,28            |

## Literaturverzeichnis

[Arm] P. Armbruster, *Shifting the closed proton shell to  $Z = 122$  – A possible scenario to understand the production of superheavy elements  $Z = 112-118$* , The European Physical Journal A **37**, 159-167 (2008)

[Aro] P.O. Aronsson, B.E. Johansson, J. Rydberg, G. Skarnemark, J. Alstad, B. Bergersen, E. Kvale, M. Skarestad, *SISAK – A new technique for rapid, continuous (radio)chemical separation*, Journal of inorganic and nuclear chemistry **36**, 2397-2403 (1974)

[Dül] Ch.E. Düllmann, *Physical separators for the heaviest elements*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **266**, 4123-4130 (2008)

[Ebe1] K. Eberhardt, J. Alstad, H. Breivik, H.W. Gäggeler, J.E. Dyve, E.A. Hult, M. Johansson, D. Jost, J.V. Kratz, G. Langrock, M. Mendel, A. Nähler, J.P. Omtvedt, G. Skarnemark, N. Trautmann, A. Türlér, N. Wiehl, *Einsatz des Zentrifugensystems SISAK-3 zum Nachweis von  $^{261}\text{Rf}$  mittels Flüssigszintillationsspektroskopie und digitaler Pulsformanalyse (3)*, Institut für Kernchemie, Annual Report, **A6** (2000)

[Ebe2] K. Eberhardt, Y. Dienes, J.V. Kratz, A. Müller, N. Trautmann, P. Zeimentz, *Weiterentwicklung der MicroSISAK-Apparatur*, Institut für Kernchemie, Annual Report, **A4** (2002)

[Ebe3] K. Eberhardt, B. Horn, H. Hummrich, J.V. Kratz, P. Löb, L. Niewisch, G. Skarnemark, *Separation of Tc from fission products with the extraction system MicroSISAK*, Institut für Kernchemie, Annual Report, **A8** (2005)

[Ehr] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors – New Technology for Modern Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim 2000, S. 64f

[GSI] Bilderarchiv der Arbeitsgruppe Kernchemie an der GSI Darmstadt, B. Schausten, M. Schädel

[Gui] R. Guillaumont, J.P. Adloff, A. Peneloux, *Kinetic and thermodynamic aspects of tracer - scale and single atom chemistry*, Radiochimica Acta **46**, 169-176 (1989)

[Hil1] D. Hild, *Diplomarbeit*, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008

[Hil2] D. Hild, K. Eberhardt, J.V. Kratz, P. Löb, B. Werner, *Liquid-liquid-extraction with the MicroSISAK-system*, Institut für Kernchemie, Annual Report, **A18** (2008)

[Hin] W.C. Hinds, *Aerosol Technology – Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, 2. Edition, John Wiley & Sons Inc. (1999)

[IMM] Bilderarchiv des IMM, P. Löb, B. Werner, C. Hofmann

[Joh] M. Johansson, J. Alstad, J.P. Omtvedt, G. Skarnemark, *A comparison of the extraction of carrier-free  $^{176,177}\text{W}$  and  $^{99}\text{Mo}$  with that of U, Th, Am, Cm, La, Ce, Tm, Yb, Lu and Hf into Aliquat 336 in toluene from nitric, phosphoric, and sulphuric acid media*, Radiochimica Acta **91**, 351-355 (2003)

[Kas] M.N. Kashid, Y.M. Harshe, D.W. Agar, *Liquid-Liquid Slug Flow in a Capillary: An Alternative to Suspended Drop or Film Contactors*, Industrial and Engineering Chemistry Research **46**, 8420-8430 (2007)

[KCh] Institut für Kernchemie der Universität Mainz, *Technische Unterlagen für Bestrahlungen am FR TRIGA Mainz*, Stand: November 1989

[KNK] J. Magill, G. Pfennig, J. Galy, *Karlsruher Nuklidkarte*, 7. Auflage 2006

[Kra] J.V. Kratz, *Chemistry of Transactinides*, 925-1004 in A. Vértes, S. Nagy, Z. Klenocsár, R.G. Lovas, F. Rösch, *Handbook of nuclear chemistry*, 2. Auflage, Springer 2011

[Lan] G. Langrock, *Zu Problemen der Flüssigszintillationsspektroskopie bei Transactiniden-Experimenten*, Dissertation, Universität Mainz 2002

[Lie] K.H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991

[NDS] S.Y.F. Chu, L.P. Ekström and R.B. Firestone, *The Lund/LBNL Nuclear Data Search*, Version 2.0, February 1999 (<http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>), (letzter Zugriff April 2012)

[Nil] S.G. Nilsson, J.R. Nix, A. Sobiczewski, Z. Szymański, S. Wycech, C. Gustafson, P. Möller, *On the spontaneous fission of nuclei with Z near 114 and N near 184*, Nuclear Physics **A115**, 545-562 (1968)

[NIS] National Institute of Standards and Technology (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>), (letzter Zugriff April 2012)

[Omt1] J.P. Omtvedt, J. Alstad, K. Eberhardt, K. Fure, R. Malmbeck, M. Mendel, A. Nähler, G. Skarnemark, N. Trautmann, N. Wiehl, B. Wierczinski, *Review of the SISAK system in transactinide research recent developments and future prospects*, Journal of Alloys and Compounds **271-273**, 303-306 (1998)

[Omt2] J.P. Omtvedt, J. Alstad, H. Breivik, J.E. Dyve, K. Eberhardt, C.M. Folden III, T. Ginter, K.E. Gregorich, E.A. Hult, M. Johansson, U.W. Kirchbach, D.M. Lee, M. Mendel, A. Nähler, V. Ninov, L.A. Omtvedt, J.B. Patin, G. Skarnemark, L. Stavsetra, R.

- Sudowe, N. Wiehl, B. Wierczinski, P.A. Wilk, P.M. Zielinski, J.V. Kratz, N. Trautmann, H. Nitsche, D.C. Hoffman, *SISAK Liquid-liquid extraction experiments with presepated <sup>257</sup>Rf*, Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences **3**, 121-124 (2002)
- [Omt3] J.P. Omtvedt, J. Alstad, T. Bjørnstad, Ch.E. Düllmann, K.E. Gregorich, D.C. Hoffman, H. Nitsche, K. Opel, D. Polakova, F. Samadani, F. Schulz, G. Skarnemark, L. Stavsetra, R. Sudowe, L. Zheng, *Chemical properties of the transactinide elements studied in liquid phase with SISAK*, The European Physical Journal D **45**, 91-97 (2007)
- [Per] H. Persson, G. Skarnemark, M. Skålberg, J. Alstad, J.O. Liljenzin, G. Bauer, F. Haberberger, N. Kaffrell, J. Rogowski, N. Trautmann, *SISAK 3 – An improved system for rapid radiochemical separations by solvent extraction*, Radiochimica Acta **48**, 177-180 (1989)
- [Sam] F. Samadani, J. Alstad, T. Bjørnstad, J.P. Omtvedt, L. Stavsetra, *Development of a SISAK extraction system for chemical studies of element 108, hassium*, Radiochimica Acta **98**, 757-764 (2010)
- [Schä1] M. Schädel, W. Bröchle, B. Haefner, *Fast radiochemical separations with an automated rapid chemistry apparatus*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **264**, 308-318 (1988)
- [Schä2] M. Schädel, *Chemie superschwerer Elemente*, Angewandte Chemie **118**, 378-414 (2006)
- [Schä3] M. Schädel, *Superheavy element chemistry at GSI – status and perspectives*, European Physical Journal D **45**, 67-74 (2007)
- [Schä4] M. Schädel, D. Ackermann, L.L. Andersson, J. Ballof, M. Block, R.A. Buda, W. Bröchle, I. Dragojević, Ch.E. Düllmann, J. Dvorak, K. Eberhardt, J. Even, J.M. Gates, J. Gerl, A. Gorshkov, P. Golubev, R. Graeger, K.E. Gregorich, E. Gromm, W. Hartmann, F.P. Heßberger, D. Hild, R. Hoischen, A. Hübner, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, I. Kojouharov, J.V. Kratz, J. Krier, N. Kurz, S. Lahiri, D. Liebe, B. Lommel, M. Maiti, M. Mendel, E. Merchan, D. Nayak, J. Nilssen, J.P. Omtvedt, K. Opel, P. Reichert, D. Rudolph, A. Sabelnikov, F. Samadani, H. Schaffner, B. Schausten, R. Schuber, E. Schimpf, A. Semchenkov, L. Stavsetra, J. Steiner, J. Szerypo, P. Thörle-Pospiech, A. Toyoshima, A. Türler, J. Uusitalo, N. Wiehl, H. Wollersheim, T. Wunderlich, A. Yakushev, *TASCA commissioning completed*, Scientific Report 2008, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung (2009)
- [Ska] G. Skarnemark, P.O. Aronsson, K. Brodén, J. Rydberg, T. Bjørnstad, N. Kaffrell, E. Stender, N. Trautmann, *An improved system for fast continuous chemical separations (“SISAK 2”) in nuclear spectroscopic studies*, Nuclear Instruments and Methods **171**, 323-328 (1980)



- [Skå] M. Skålberg, *Rapid chemical Separations Applied in Nuclear Research*, Doctoral thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg (1991)
- [Ste] E. Stender, N. Trautmann, G. Herrmann, *Use of Alkali Halide clusters in a gas-jet recoil-transport system*, Radiochem. Radioanal. Letters **42/4-5**, 291-296 (1980)
- [Wed] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1997
- [Wie] B. Wierczinski, K. Eberhardt, G. Herrmann, J.V. Kratz, M. Mendel, A. Nähler, F. Rocker, U. Tharum, N. Trautmann, K. Weiner, N. Wiehl, J. Alstad, G. Skarnemark, *Liquid-szintillation spectroscopie of  $\alpha$ -particle emitters and detection of spontaneous fission events for on-line studies of actinide and transactinide elements*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **370**, 532-538 (1996)
- [Wil] P.A. Wilk, K.E. Gregorich, A. Türler, C.A. Laue, R. Eichler, V. Ninov, J.L. Adams, U.W. Kirbach, M.R. Lane, D.M. Lee, J.B. Patin, D.A. Shaughnessy, D.A. Strellis, H. Nitsche, D.C. Hoffman, *Evidence for New Isotopes of Element 107:  $^{266}\text{Bh}$  and  $^{267}\text{Bh}$* , Physical Review Letters Volume **85** Nr. 13, 2697-3000 (2000)
- [Zhe] L. Zheng, J.P. Omtvedt, D. Polakova, L. Stavsetra, J. Alstad, T. Bjørnstad, *Extraction of Nb and Ta, homologues of Db, from sulphuric acid solutions with TOA in toluene using SISAK*, Radiochimica Acta **96**, 41-48 (2008)
- [Zwe] A. v. Zweidorf, *Dissertation*, Universität Mainz (2003)