

Die Laser Induzierte Breakdown Detektion zur Analytik von aquatischen Kolloiden im Ultraspurenbereich

C. Walther, W. Hauser, H. Geckeis, Th. Fanghänel, INE

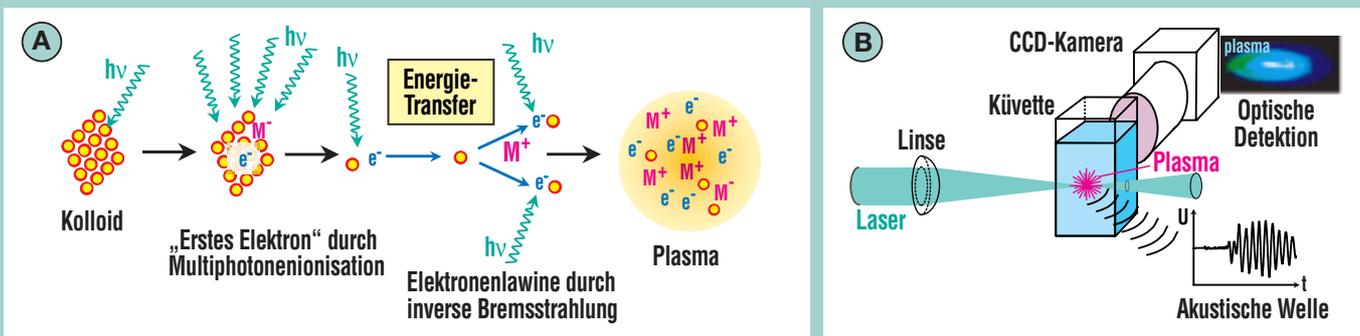
Einleitung

Noch vor wenigen Jahren wurde die Relevanz des kolloidalen Transports von Radionukliden im Grundwasser weitgehend negiert. Eher zufällig wurde bei Untersuchungen im nuklearen Testgelände der Wüste von Nevada die Migration von Plutonium über eine Distanz von 1,3 km im oberflächennahen Grundwasser beobachtet [1]. In den bis dahin „gülti-

gen“ Modellvorstellungen wurde ein schneller Transport von Plutonium nur über wenige Zentimeter prognostiziert. Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass die Migration des Plutoniums kolloidal verursacht sein muss. D.h. kleinste Partikel, sogenannte Kolloide, sind für den Transport verantwortlich, die durch ihre große und reaktive Oberfläche Schadstoffe effizient adsorbieren und mehr oder weniger unretardiert

transportieren. Dies gilt insbesondere für polyvalente Kationen wie die Actiniden, die zusätzlich Eikenkolloide bilden, was die Konzentration in der mobilen Phase signifikant erhöht. Bei der Bewertung eines Endlagerstandortes ist daher der kolloidale Transport insbesondere der Elemente mit hoher Radiotoxizität wie der Actiniden Am, Th, Pu, Np und U von grundlegender Bedeutung.

Grundlagen LIBD



Zeitliche Entwicklung der Plasmafackel über 100 ns, aufgenommen mit 200 ps Belichtungszeit.

LIBD basiert auf der selektiven Erzeugung eines Plasmas im Fokus eines gepulsten Laserstrahls genau dann, wenn sich ein Partikel in der Fokusregion befindet. Das Plasma der LIBD wird in einem Mehrstufenprozess generiert (Darstellung A). Eng gebündeltes Licht erzeugt hohe elektrische Feldstärken (hier ca. 100 MV/m), die einen Zusammenbruch der dielektrischen Eigenschaften des Mediums zur Folge haben. Quantenphysikalisch heißt das, dass durch Absorption von 5-6 Photonen innerhalb einiger 100 Pikosekunden Atome oder Moleküle ionisiert werden. Es entstehen also einzelne freie Ladungsträger. Dieser Prozess hat eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit – man benötigt 10^{15} Photonen zur Erzeugung eines Elektrons. Dieses wird dann in dem hohen elektrischen Feld des Lasers durch inverse Bremsstrahlung auf Energien beschleunigt, die ausreichen, durch Stöße weitere Elektronen aus benachbarten Atomen herauszuschlagen und eine „Elektronenlawine“ in Gang zu setzen, die innerhalb 1 ns ein Plasma aus freien Ionen und Elektronen (20000 K, 10^{21} Elektronen/m³) erzeugt. Wie jede heiße Materie emittiert dieses Plasma Schwarzkörperstrahlung im sichtbaren Spektralbereich und lässt sich mit einer gewöhnlichen CCD-Kamera nachweisen. Aufgrund der plötzlichen Erhitzung dehnt sich das Plasma mit Überschallgeschwindigkeit aus und generiert eine akustische Schockwelle, die schon mit bloßem Ohr wahrzunehmen ist. Im Experiment wird zur Detektion eine Art Mikrophon – ein piezoelektrischer Detektor verwendet (Darstellung B). Die Kolloidselektivität der LIBD beruht nun darauf, dass es in einem (festen) Partikel viel leichter ist, freie Elektronen zu erzeugen als im Wasser. Das heißt, bei geschickt gewählter, niedriger Laserpulsenergie wird nur dann ein Plasma erzeugt, wenn sich ein Partikel im Fokus befindet [4].



Abb. 1: In-situ-Kolloiddetektion mit einer mobilen LIBD-Anlage (Eigenentwicklung) im Untertagelaboratorium Äspö (Schweden).

Methode

Die geringe Größe sowie die z.T. extrem niedrige Konzentration solcher Kolloide erfordert eine höchstempfindliche Nachweismethode. Konventionelle Methoden, wie z.B. die Streulichtdetektion, werden für Teilchen kleiner als die Wellenlänge des gestreuten Lichts zunehmend unempfindlicher, und mikroskopische Methoden erfordern eine zeitaufwändige Probenpräparation. Aus diesem Grunde wurde im INE die Laser Induzierte Breakdown Detektion (LIBD) [2,3] weiterentwickelt, mit der aquatische Kolloide auch in-situ bis in den ng/l-Bereich bestimmt werden können. Das Prinzip beruht auf der selektiven Zündung eines Plasmas immer dann, wenn sich ein Kolloidpartikel im Fokus eines gepulsten Laserstrahls befindet.

Je nach Art des Plasmanachweises unterscheidet man zwischen akustischer und optischer LIBD. Erstere greift die akustische Schockwelle, die das Plasma erzeugt, mit einem piezoelektri-

schen Mikrofon ab [5,6]. Die Partikelkonzentration ergibt sich aus der Häufigkeit, mit der für eine gegebene Zahl von Laserschüssen Plasmen gezündet wurden (BDH). Detektiert man diese Häufigkeit noch als Funktion der Pulsenergie (s-Kurve), dann lässt sich daraus bei geeigneter Kalibrierung mit Referenzkolloiden auch die Größenverteilung der Kolloidteilchen bestimmen, denn an großen Partikeln zündet das Plasma bereits bei geringerer Flussdichte des Laserlichtes als an kleinen.

Diese Abhängigkeit von der Flussdichte nutzt man bei der optischen LIBD aus [7,8]: Wie in Abb. 2 oben gezeigt nimmt die Flussdichteverteilung im Fokus des Lasers von der Mitte zu den Rändern in charakteristischer Weise ab. Daher kann das Plasma für kleine Kolloidpartikel nur im Zentrum gezündet werden, für größere dagegen auch in der Randzone. Mithin lässt sich aus dem Ort, an dem das Plasma zündet, auf die Größe der Partikel zurückschließen. Man benötigt

dazu lediglich ein Mikroskopobjektiv und eine CCD-Kamera. Abb. 2 zeigt unten die räumliche Verteilung der Plasmaschwerpunkte von 4000 Aufnahmen für Latexpartikel unterschiedlicher Größe. Die von den 19-nm-Teilchen herrührenden Plasmen konzentrieren sich in der Mitte, während größere Partikel zunehmend auch in den Randbereichen detektiert werden. Man spricht von wachsender Zündlänge. Wie bei der akustischen Detektion ergibt sich die Partikelkonzentration aus der Breakdown-Häufigkeit über eine Kalibrierung mit Latexpartikelstandards. Im Folgenden werden drei aktuelle Anwendungen der LIBD vorgestellt.

Kolloid-Migration

Eine im INE entwickelte mobile LIBD-Anlage (Abb. 1) wurde bei Experimenten im Schweizer Felslabor in Grimsel eingesetzt. Ziel des internationalen Projekts ist die Untersuchung des Kolloideinflusses auf die Radionuklidmigration in einer Grundwasser führen-

den Scherzone in Granitgestein. Als Verfüllmaterial eines granitischen Endlagers für radioaktive Abfälle wird Bentonit diskutiert, aus dem Tonkolloide herausgewaschen werden können. Für ein möglichst realistisches Experiment wurde daher ein Cocktail aus natürlichem Grundwasser, Bentonit-Kolloiden (20 mg/l) und inaktiven bzw. radioaktiven Tracern (ca. 10^{-8} mol/l) über ein Bohrloch in die Grundwasser führende Scherzone injiziert (Abb. 3).

Am Ende der Migrationsstrecke (hier 5 m) wird das Grundwasser abgepumpt und kontinuierlich der LIBD-Messzelle zugeführt. Abb. 3 zeigt die gemessene Durchbruchkurve von Bentonit-Kolloiden, die sich gut mit dem mittels ICP-Massenspektrometrie kontinuierlich gemessenen Verlauf der Konzentration an Al deckt, welches als Leitelement für Bentonit dient. Der mittlere Durchmesser der nach 40 Min. im Durchbruch eluierten Kolloide ist mit 116 nm deutlich kleiner als der der injizierten Kolloide (148 nm). Aufgrund dieser Größenabnahme und dem errechneten Kolloidmassenwiedererhalt von nur 55% wird geschlossen, dass eine Fraktion kleinerer Kolloide nahezu vollständig durch die Scherzone migriert, während die größeren Kolloide herausfiltriert werden. Wegen der vergleichsweise großen spezifischen Oberfläche der kleinen mobilen Kolloidfraktion kommt insbesondere hier die Radionuklidsorption zum Tragen. In mehreren derartigen Migrationsexperimenten wurde für die drei- und vierwertigen Actiniden Am, Pu, und Th eine starke Mobilisierung durch Kolloide festgestellt [9].

Kolloidgrößenverteilung

Die bisherige Auswertung der LIBD-Daten (Einsatzschwelle der s-Kurven bzw. Zündlänge) ergibt lediglich eine gewichtete mittlere Kolloidgröße, was bei natürlichen Systemen breiter Kolloidgrößenverteilungen (multimodalen Systemen) unbefriedigend ist.

Im Gegensatz zu Streulichtmethoden wird bei der LIBD die Empfindlichkeit für kleine Partikel nur wenig durch die gleichzeitige Präsenz großer Kolloide beeinträchtigt und die s-Kurve (also die Abhängigkeit der BDH von der Laserpulsenergie) beinhaltet gleichzeitig Information aller Größenfraktionen. Jede monomodale Probe ergibt eine s-Kurve mit definierter Einsatzschwelle und Steigung, eine multimodale Suspension, als Summe mehrerer monomodaler Systeme, erzeugt auch eine Art „Summsignal“. Wird in die Auswertung die gesamte Kurvenform einbezogen, ergibt eine Entfaltung die Konzentrationen in den einzelnen Größenfraktionen.

Mit Hilfe dieser Technik verfolgen wir die Agglomeration von Bentonit-Kolloiden (Abb. 4). Der linke Teil zeigt den Ausgangszustand. Etwa $\frac{2}{3}$ der Kolloidmasse liegt im Größenbereich um 100 nm (7 ppb) vor, $\frac{1}{3}$ der Kolloidmasse (3 ppb) hat eine Größe von 20 nm. Aufgrund ihres viel geringeren Volumens (nur $\frac{1}{125}$) ist die Anzahl kleiner Kolloide aber sehr viel höher.

Unter den gewählten chemischen Bedingungen (pH = 6, 10 mM NaCl) agglomerieren die Kolloide fast ungehindert, erkennbar an der Verschiebung der Verteilung

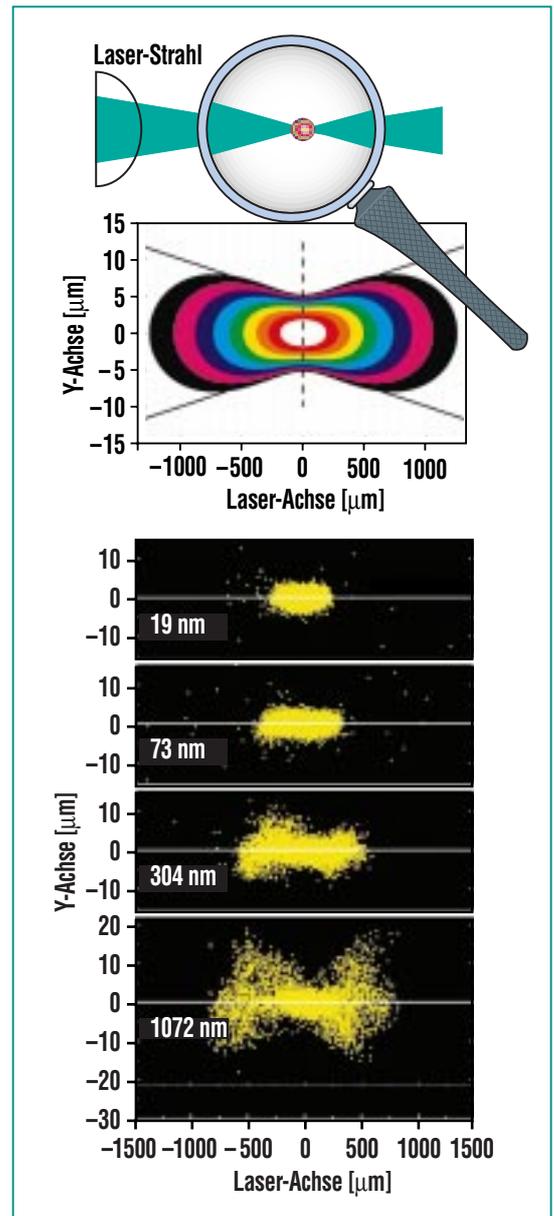


Abb. 2: Oben: Im Laserfokus haben die Isolinien, also Regionen gleichen Photonennflusses eine Erdnuss-förmige Gestalt. Unten: Kleine Kolloide werden nur in der Mitte bei hohem Fluss detektiert, große Kolloide zünden auch am Rand.

zu größeren Durchmessern hin nach schon 5 min (Mitte). Der Anteil der 100 nm Partikel bleibt fast unverändert, da die geringere Anzahldichte einen Stoß zweier

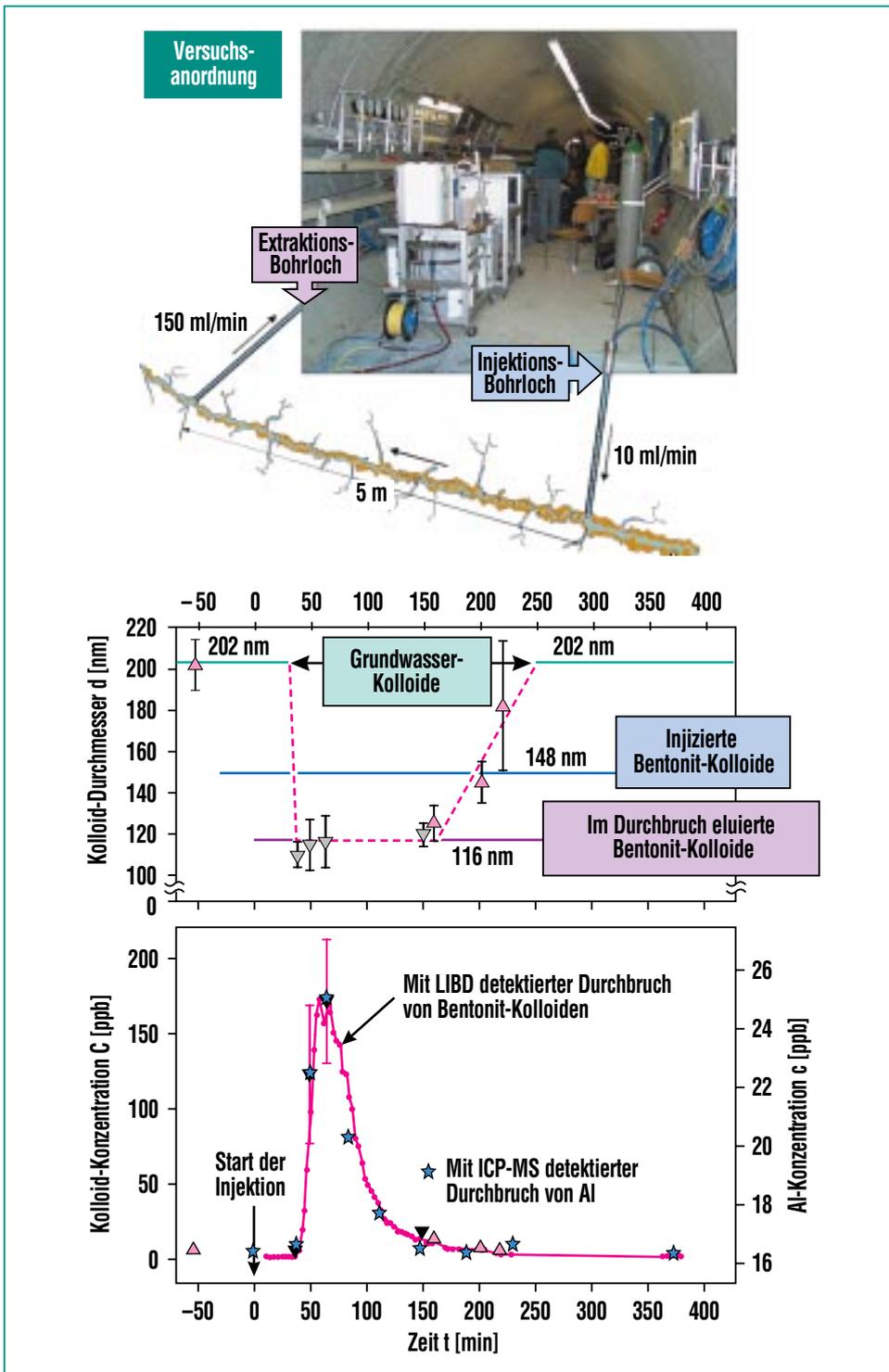


Abb. 3: Einsatz einer mobilen LIBD-Anlage (oben) bei einem Migrations-Experiment im Felslabor Grimsel. Die Abbildungen unten zeigen, dass die mittleren Kolloiddurchmesser im Durchbruchspeak abnehmen, d.h. größere Tonpartikel werden in der Scherzone ausgefiltert.

100-nm-Teilchen untereinander viel unwahrscheinlicher macht. Nach 40 min sind praktisch alle Partikel (9.3 ppb) bereits auf 100 nm oder größer gewachsen. Zur Zeit ist unser Instrument noch auf den Größenbereich bis 100 nm limitiert, an der Erweiterung auf größere Teilchen wird aber gearbeitet.

Eine Standardmethode zur Charakterisierung von multimodalen Suspensionen ist die Fluss-Feldflussfraktionierung (FFFF) bei der die Kolloide in einem dünnen bandförmigem Kanal, der von einer Trägerlösung durchflossen wird, entsprechend ihres hydrodynamischen Durchmessers voneinander getrennt werden. Die Auftrennung geschieht in einem parabolischen Flussprofil durch Anlegen eines zweiten Flusses, der senkrecht zur Trägerfließrichtung verläuft. Der Trennkanal wird von einer keramischen Fritte und einer Ultrafiltrationsmembran nach oben und unten begrenzt (Abb. 5). Unter Verwendung eines kommerziellen Laserlichtstreuendetektors (LLS) kann eine Mischung von Polystyrolkolloiden (Durchmesser 19, 50 und 102 nm) teilweise nicht mehr detektiert werden. Verwendet man statt dessen die LIBD als Durchflussdetektor [10], werden insbesondere kleine Kolloide mit Durchmessern <100 nm deutlich empfindlicher nachgewiesen. Die FFFF-LIBD-Kombination eignet sich daher prinzipiell zur Größencharakterisierung verdünnter multimodaler Kolloiddispersionen, ist allerdings invasiv, da die unter Umständen starke Verdünnung in kollektiven Gleichgewichte eingreifen kann.

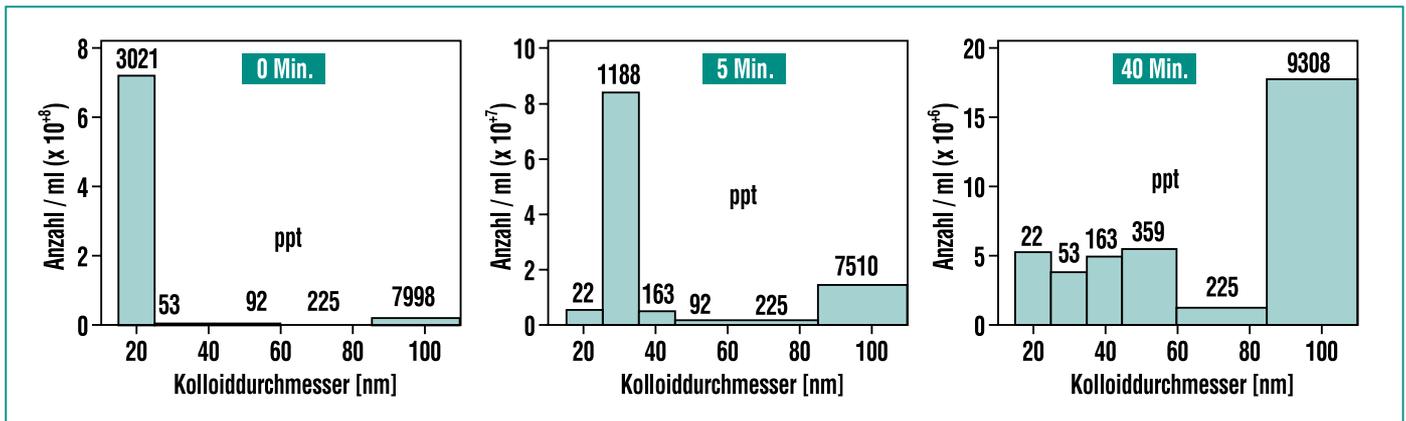


Abb. 4: Zeitaufgelöste Beobachtung der Agglomeration einer multimodalen Bentonit-Kolloidsuspension (10 ppb) bei pH = 6 nach 5 min bzw. 40 min.

Kolloidbildung in übersättigten Plutonium(IV)-Lösungen

Neben der Untersuchung aquatischer Kolloide lässt sich die LIBD auch zur Ermittlung thermodynamischer Löslichkeitsdaten einsetzen. Plutonium ist von spezieller Relevanz für die Langzeitsicherheit der Endlagerung, da nach Abklingen kurzlebiger Spaltprodukte ($T_{1/2} < 100$ a) sowie des ^{241}Am ($T_{1/2} \sim 430$ a) zum Zeitpunkt der zu erwartenden Behälterkorrosion nach ca. 1000 Jahren, ^{239}Pu mehr als 90% der Radiotoxizität des Abfalls bildet. Die Freisetzung von Plutonium wird dabei maßgeblich durch die Löslichkeit der entsprechenden Festphasen unter den gegebenen geochemischen Bedingungen kontrolliert. Klassisch wird die Löslichkeit bestimmt, indem man bei Bildung eines Bodenkörpers die verbleibende Menge Pu in Lösung massenspektrometrisch oder radiochemisch misst. Wichtig ist die Unterscheidung zwischen Kolloiden und echt gelösten ionischen Spezies, da Kolloide schon „Festkörper“ darstellen,

nur sind diese so klein, dass sie durch die Brownsche Molekularbewegung in der Schwebelösung gehalten werden.

Die Löslichkeit ist also nicht erst überschritten, wenn sich ein Bodenkörper bildet, sondern schon wenn die ersten Kolloide entstehen.

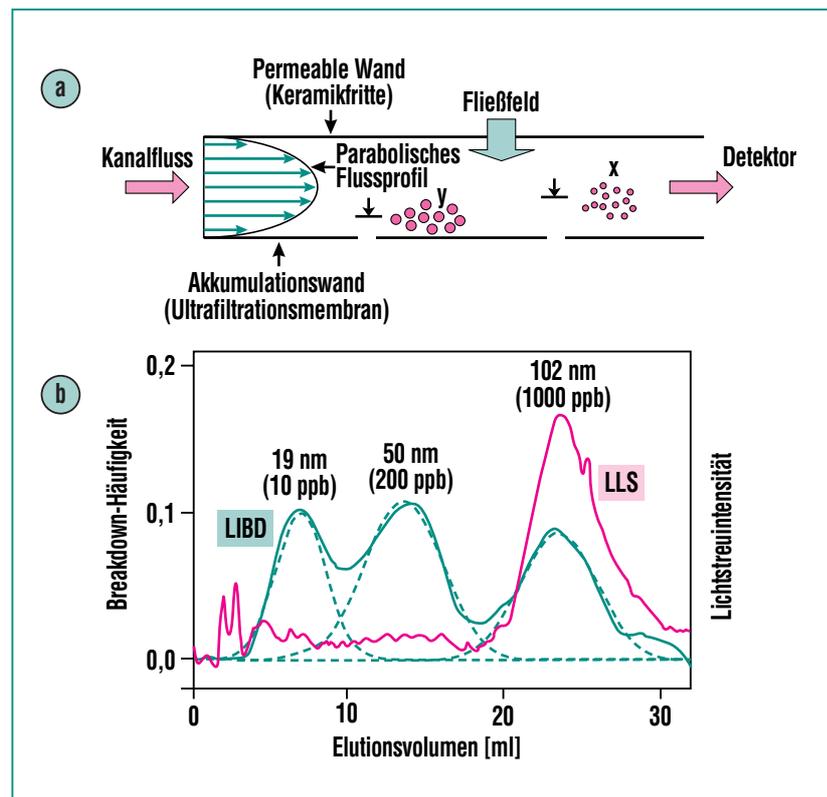


Abb. 5 a): Prinzip der Fluss-Feldflussfraktionierung (FFFF) (siehe Text); b): Fraktogramm einer Probelösung mit Polystyrolkolloiden mit nominellen Durchmessern von 19, 50 und 102 nm detektiert mit der LIBD und einem kommerziellen Laserstreulichtdetektor.

hen. Diese Unterscheidung ist mit herkömmlichen Methoden nicht möglich, wir aber machen sie uns bei den folgenden Untersuchungen zu Nutze (Prinzip [11-13]).

Eine $^{242}\text{Pu}(\text{IV})$ -Stammlösung in 0.5 M Salzsäure wird durch Zugabe von 0.5 M NaCl-Lösung verdünnt und damit gleichzeitig die Pu-Konzentration gesenkt und

der pH erhöht (Abb. 6 links oben). Ab einem bestimmten pH (hier 1.3) setzt die Kolloidbildung ein, erkennbar an dem stark ansteigenden LIBD-Signal (Abb. 6 links unten). Den Punkt, an dem die Breakdown-Häufigkeit 1% übersteigt, bezeichnen wir als Einsatzschwelle. Verändert man die Pu-Konzentration der Stammlösung, erhält man parallelverschobene Verdünnungsreihen, deren jeweilige Einsatzschwellen in Abb. 6 rechts doppelt logarithmisch dargestellt sind. Die Datenpunkte folgen einer Geraden mit Steigung -2 . Dies zeigt, dass die Pu-Kolloide aus dem zweifach hydrolysierten Pu-Ion gebildet werden, die Reaktion folgt also der Gleichung $\text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pu}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$, und $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ befindet sich im Gleichgewicht mit Pu(IV)oxidhydrat-Kolloiden. Aus der bekannten Hydrolysekonstanten lässt sich das gesuchte Löslichkeitsprodukt zu $\log K_{\text{sp}} = -59.0$ bestimmen.

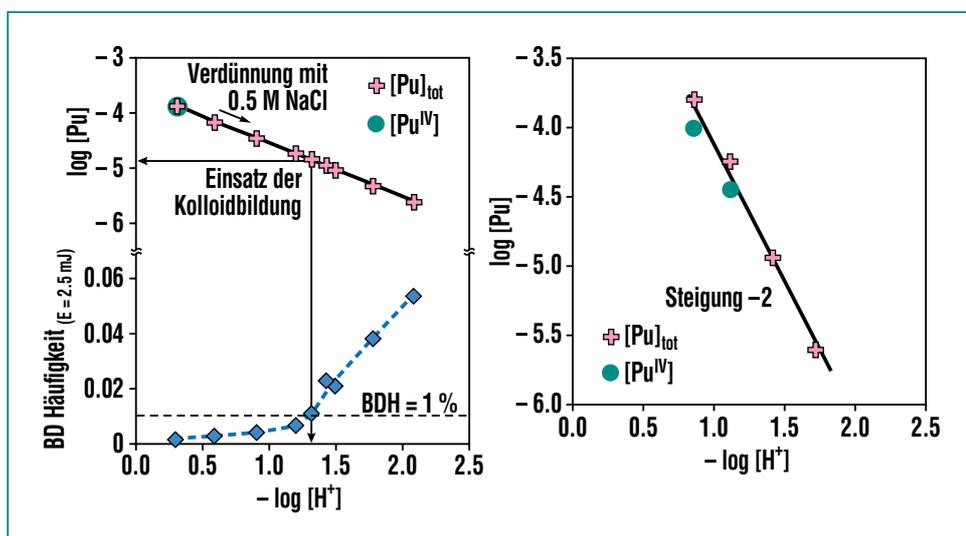


Abb. 6: Links: Durch Verdünnung mit NaCl-Lösung wird gleichzeitig die Pu-Konzentration gesenkt und der pH erhöht bis Pu(IV)-Kolloide entstehen (Einsatzschwelle). Die Kolloide werden mittels LIBD detektiert. Rechts: Mit abnehmender Pu-Konzentration verschiebt sich die Einsatzschwelle zu höherem pH. Aus der Steigung $= -2$ lässt sich erkennen, dass Pu(IV) zweifach hydrolysiert ist und sich im Gleichgewicht mit Kolloiden befindet (Löslichkeitsprodukt $\log K_{\text{sp}} = -59.0$).

Literatur

- [1] A. B. Kersting, D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith, J. L. Thompson, *Nature*, vol. 397, pp. 56-59, 1999.
- [2] T. Kitamori, K. Yokose, K. Suzuki, T. Sawada, Y. Goshi, *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. 27, pp. L983-L985, 1988.
- [3] F. J. Scherbaum, R. Knopp, J. I. Kim, *Appl. Phys. B*, vol. 63, pp. 299-306, 1996.
- [4] C. Walther, C. Bitea, W. Hauser, J. I. Kim, F. J. Scherbaum, *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 195, pp. 374-388, 2002.
- [5] J. I. Kim, R. Klenze, F.-J. Scherbaum, *FZK Nachrichten*, vol. 28, pp. 321-328, 1996.
- [6] W. Hauser, R. Götz, *Patent: DE 196 02 048*, 1999
- [7] W. Hauser, T. Bundschuh, *Patent: DE 198 33 339*, 2000
- [8] T. Bundschuh, W. Hauser, J. I. Kim, R. Knopp, F. J. Scherbaum, *Coll. Surf. A*, vol. 180, pp. 285-293, 2001.
- [9] W. Hauser, H. Geckeis, J. I. Kim, T. Fierz, *Coll. Surf. A*, vol. 203, pp. 37-45, 2002.
- [10] N. M. Thang, R. Knopp, H. Geckeis, J. I. Kim, H. P. Beck, *Anal. Chem.*, vol. 72, pp. 1-5, 2000.
- [11] C. Bitea, R. Müller, V. Neck, C. Walther, J. I. Kim, *Coll. Surf. A*, vol. 217, pp. 63-70, 2002.
- [12] T. Bundschuh, R. Knopp, R. Müller, J. I. Kim, V. Neck, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta*, vol. 88, pp. 625-629, 2000.
- [13] V. Neck, R. Müller, M. Bouby, M. Altmaier, J. Rothe, M. A. Denecke, J. I. Kim, *Radiochim. Acta*, vol. 90, pp. 485-494, 2002.