

**KfK 3844**  
**November 1984**

# **Ein Lichtleiter-Laser-Photometer für In-line-Messungen im Purex-Prozeß**

**J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler**  
**Institut für Heiße Chemie**  
**Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3844  
PWA 82/84

Ein Lichtleiter-Laser-Photometer für  
In-line-Messungen im Purex-Prozeß

J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Ein Lichtleiter-Laser-Photometer wurde entwickelt und in allen Komponenten ausführlich getestet. Der  $N_2$ -Laser sowie die verwendeten Farbstoffe des Farbstofflasers haben sich als tauglich für den Dauerbetrieb erwiesen. Die Lichtleiter sind in dem benutzten Wellenlängenbereich genügend durchlässig, sodaß Entfernungen bis zu 100 m überbrückt werden können. Gegenüber radioaktiver Strahlung zeigen sie erst bei 5 Mrad eine wesentliche Minderung der Transmission von 5 dB pro Meter. Die einzelnen Komponenten der Lichtwege wie Strahlteiler und Küvetteneinheit wurden ausführlichen Tests unterzogen und wo nötig verbessert. Die Messungen über die Reproduzierbarkeit zeigten im Dauerbetrieb eine Schwankungsbreite von 0,2 % der Transmission und keinen erkennbaren Trend. Bei der Bestimmung an U-IV- und U-VI-Lösungen läßt sich nur eine geringe systematische Abweichung von 2 % gegenüber einem nicht optischen Analysenverfahren entdecken. Für die Messungen an Pu-Lösungen wurde als Beispiel einer In-line-Meßstelle ein Versuchsaufbau in einer Handschuhbox erstellt. Die Messungen an Pu-III, Pu-IV- und Pu-III/Pu-IV-Lösungen stimmen mit titrimetrischen Analysen gut überein.

## Abstract

### An Optical-Fiber-Laser-Photometer for In line Measurements in the Purex Process

An optical-fiber-laser-photometer has been developed. It was thoroughly tested with all components. The used  $N_2$ -laser and dyes of the dye laser are very well suited for continuous working. The transmission of the optical fiber is very high in the used wavelength region and decreases to 5 db/m by a radioactive dose of 5 Mrad. The distance between the laser and the measuring cell can be up to 100 m. The reproducibility of the measured transmission without any sample is better than 0.2 % without any trend. The analytical results of U-IV- and U-VI-solutions have only a small systematic deviation of 2.0 % compared with a non optical method. The measurements of Pu-III-, Pu-IV- and Pu-III/Pu-IV-solutions are performed in a glove box. They are in good accordance with a titrimetric method.

## 1 Einleitung

In den salpetersauren Prozeßlösungen, wie sie bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen benutzt werden, kann das Plutonium in den Oxidationsstufen III, IV und VI und das Uran in den Stufen IV und VI auftreten.

Die Wirksamkeit und Ausbeute bei der chemischen Extraktion ist sehr stark abhängig von der Einstellung dieser Oxidationsstufen in den verschiedenen Prozeßströmen, sodaß eine genaue Kenntnis der Wertigkeitskonzentrationen wichtig ist. Außerdem sollte die Säurekonzentration bekannt sein, da der Verteilungskoeffizient des Urans und Plutoniums sowohl im Extraktionsmittel als auch auf den Austauscherharzen von der H-Ionenkonzentration abhängt.

## 2 Uran- und Plutoniumbestimmung

Die Absorptionsspektren des Urans und Plutoniums im sichtbaren und nahen IR-Bereich bieten prinzipiell die Möglichkeit einer Simultanbestimmung der interessierenden Oxidationsstufen, wie schon von R. E. Connick et al. erwähnt wurde (1). Es sind charakteristische scharfe Banden mit relativ hohen Absorptionskoeffizienten. Außerdem läßt sich für jede Oxidationsstufe eine Bande finden bei welcher der Beitrag durch die anderen Wertigkeiten gering ist. Diese Verhältnisse werden durch die in Abb. 1 dargestellten Spektren verdeutlicht (4). Durch die Komplexbildung wird eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten vom Säuregehalt hervorgerufen (2,3).

Schmieder et al. haben diese Zusammenhänge ausführlich untersucht und für die einzelnen Oxidationsstufen Funktionen durch eine Ausgleichsrechnung bestimmt. (4) Mit Hilfe dieser Kurven beschreiben sie eine Auswertemethode, mit der durch Messung der Absorptionsbanden und der Leitfähigkeit die Oxidationsstufen und der Säuregehalt berechnet werden können. Dieses Auswerteverfahren arbeitet iterativ

mit Hilfe eines Rechners. In dem verwendeten Programm sind die experimentell ermittelten Funktionen und die Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit und dem Säuregehalt einer wäßrigen Lösung für Gesamtmetallgehalte von 0 g/l bis 50 g/l in 10 g/l-Schritten in Form von Potenzreihen gespeichert (5). Für die Analyse einer unbekanntes Lösung werden die Extinktionen bei den Absorptionsbanden der verschiedenen Oxidationsstufen sowie als Untergrund die Extinktion bei 518 nm bestimmt und die Leitfähigkeit gemessen.

Zur Auswertung werden im Rechnerprogramm beim ersten Schritt die relativen Absorptionskoeffizienten zum Untergrund, dem "Tal", bei 518 nm berechnet. Mit der Säurefunktion wird als erste Näherung aus der Leitfähigkeit die Säurekonzentration für eine Lösung mit 0 g/l Metallgehalt berechnet. Mit diesem Säuregehalt läßt sich dann aus den Absorptionswerten eine rohe Konzentration der verschiedenen Valenzstufen von Uran und Plutonium errechnen. Mit dieser Metallionenkonzentration kann die Säurekonzentration verbessert werden, die zu einer erneuten Berechnung der Konzentration der verschiedenen Oxidationsstufen verwendet wird. Das Verfahren wird abgebrochen, sobald die Abweichungen bei der Neuberechnung der Metallionenkonzentration kleiner als 3% sind.

### 3 Photometrische In-line-Messung

#### 3.1 Messung durch Lichtleiter

Es wurde schon sehr frühzeitig versucht dieses Verfahren für eine In-line-Messung zu benutzen. (5,6) Als besonders schwierig erwies sich hierbei der Anschluß eines Photometers an eine Durchflußküvette, die in der Nähe der Rohrleitungen mit radioaktiver Prozeßlösung untergebracht sein muß. Es sollte deshalb untersucht werden, ob durch Verwendung eines Lichtleiters diese Probleme gelöst werden können.

#### 3.2 Wahl des Lichtleiters

Als Kriterium bei der Wahl des Lichtleiters setzten wir eine Länge von ca. dreißig Meter zwischen dem Photometer und der Meßstelle voraus.



Damit müßte es möglich sein, in einer In-line-Box die Lichtabsorption einer Durchflßküvette zu messen, wobei das Photometer sich in einem anderen klimatisierten Raum befindet. Eventuell lassen sich bei dieser Länge auch verschiedene Probestationen sequentiell von einem Gerät ausmessen, sodaß der instrumentelle Aufwand verringert wird. Über diese Entfernung sollte der Lichtleiter für den verwendeten Spektralbereich von 400nm bis 850nm eine sehr gute Durchlässigkeit aufweisen. Da er sicher partiell einer mehr oder weniger starken Strahlung ausgesetzt sein wird, muß er über einen Teil seiner Länge eine hohe Strahlenbeständigkeit besitzen.

### 3.3 Kommerzielle Lichtleitertypen

Für den Zweck der reinen Lichtleitung ohne eine Bildübertragung werden meistens ungeordnete Bündellichtleiter benutzt. Sie bestehen aus einem Bündel dünner Glasfasern die mit einem flexiblen Kunststoff verklebt sind. Da sie eine große Aufnahmefläche besitzen, zeichnen sie sich durch eine hohe Lichtübertragung aus. Jedoch sind kommerziell nur Bündelleiter aus Glas erhältlich. Glas zeigt unter Strahleneinfluß eine sehr hohe Schädigungsrate, die zu einer starken Schwächung des transmittierten Lichtes führt.

Bei den Einzelfaserlichtleitern lassen sich wiederum unterschiedliche Ausführungen unterscheiden. Bei den Gradientenlichtleitern nimmt der Brechungsindex von der Achse nach außen fließend ab. Dies bedingt, daß das Licht im Leiter gekrümmte Bahnen zurücklegt. Seine Geschwindigkeit ist je nach Brechungsindex verschieden, sodaß alle Bahnen, die sogenannten Moden, in der gleichen Zeit den Lichtleiter passieren. Diese Leiter eignen sich besonders gut für eine schnelle Datenübertragung, bei der die einzelnen Lichtimpulse nicht "verschmiert" werden dürfen.

Die sogenannten Stufenlichtleiter haben über einem Kern mit höherem Brechungsindex einen Mantel aus niedrigbrechendem Material. Das Licht läuft bei Ihnen auf "Zickzack-Bahnen" im Kern. Dies führt zu etwas unterschiedlichen Weglängen, wodurch eine schnelle Datenübertragung begrenzt wird. Da bei der Lichtübertragung mittels Lichtleiter keine

Informationsübertragung stattfindet, ist nur die Lichtabsorption von Bedeutung. In Bezug auf die Lichtabsorption sind sie den Gradientenlichtleitern aber ebenbürtig.

Als Sonderfall sollen hier noch die sogenannten Monomode-Fasern erwähnt werden. Sie sind ebenfalls Stufenlichtleiter und zeichnen sich durch einen sehr geringen Kerndurchmesser von ca. 2-3  $\mu\text{m}$  aus. Das Licht kann sich jetzt nicht mehr in "Zickzack-Bahnen" durch den Lichtleiter bewegen, sondern läuft parallel entlang der Kernachse. Diese Leiter zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Datenübertragungsrate aus. Außerdem bleibt die Kohärenzbedingung des Lichtes erhalten, sodaß nach der Lichtübertragung weiterhin Interferenzexperimente ausgeführt werden können. Bedingt durch den geringen Kerndurchmesser ist aber die Einkopplung des Lichtes in den Leiter begrenzt.

Für den reinen Zweck der Lichtübertragung genügen die Stufenlichtleiter vollkommen. Sie sind aus reinem Quarz hergestellt und besitzen deshalb von sich aus eine relativ hohe Strahlenresistenz. (7) Mit einer Kobaltquelle wurden zwei Lichtleiter von 1m Länge mit 0,5 und 5,0 Mrad bestrahlt. Eine Messung der Lichtdurchlässigkeit gegenüber einem unbestrahlten Leiter bei einer Wellenlänge von 415 nm erbrachte bei dem höherbestrahlten Leiter eine Transmission von 30 %, während der erste keine wesentliche Absorption zeigte. Dies bedeutet, daß sich in gewissem Umfang Lichtleiter auch in heißen Zellen einsetzen lassen. Eventuell müssen die Leiter in Bleiabschirmungen verlegt werden.

### 3.4 Einkoppeln von Licht

Die Lichtleitung in einem Leiter beruht auf dem Mechanismus der Totalreflexion. Dies bedeutet, daß nur Lichtstrahlen, die bis zu einem Grenzwinkel gegenüber der Lichtleiterachse verlaufen, in diesen reflektiert werden und den Leiter durchlaufen. Dieser Winkel hängt von der Differenz der Brechungsindices des Kern- und Mantelmaterials ab. Der Sinus dieses Winkels wird numerische Apertur genannt und läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\text{N.A.} = \sin\theta = (n_1^2 - n_2^2)^{\frac{1}{2}}$$

Der doppelte Winkel  $2\theta$  wird auch als Akzeptanz- oder Öffnungswinkel des Lichtleiters bezeichnet.

Diese Öffnungswinkel erreichen maximal 30 Grad. Eine kurze Überlegung zeigt, daß sich bei einem Kerndurchmesser von 0,1 mm von einer Lampe nur ein sehr kleiner Anteil des Lichtes einkoppeln lassen.

Der Brennfleck einer Birne habe 1mm Durchmesser und sie strahlt ihr Licht in einen Raumwinkel von  $4\pi$ . Der Anteil  $\Omega$  am gesamten Raumwinkel berechnet sich dann zu:

$$\Omega = 2 \cdot \pi \cdot (1 - \sin\theta)$$

$\theta$  = halber Öffnungswinkel des erfaßten Lichtkegels

Außerdem fällt bei einer 1:1 Abbildung nur ein Prozent dieses Lichtes auf den Lichtleiter, weil die Bildgröße ebenfalls 1 mm beträgt. Bei einer verkleinernden Abbildung wird dagegen die Strahlendivergenz zu groß. Bei 30 Grad Akzeptanz lassen sich unter diesen Bedingungen nur  $1,7 \times 10^{-2}$  Prozent des gesamten Lichtes der Lampe in den Leiter einkoppeln.

Ein Laser zeigt eine ganz andere Abstrahlung. Sein Licht wird in einem dünnen Strahl von ca. 1mm Durchmesser unter einer geringen Divergenz von wenigen Milliradian ausgestrahlt. Bei einer 1:1 Abbildung mit einer Linse von 20mm Brennweite berechnet sich der Brennfleck zu:

$$D = 4 \cdot f \cdot \lambda / (\pi \cdot D_0)$$

f = Brennweite

$\lambda$  = Wellenlänge

$D_0$  = Strahldurchmesser

Es errechnet sich ein Brennfleck von 0,01mm. Das heißt, daß sich

dieses Licht zu 100 Prozent in den Leiter mit einem Kerndurchmesser von 0,1mm einkoppeln läßt.

### 3.5 Auswahl des Lasers.

Kommerziell sind eine Vielzahl von Lasern auf dem Markt zu erhalten. Leider strahlen Festkörper- und Gaslaser ihr Licht nur in diskreten Linien aus, die bei einem Laser nicht überall mit den zu messenden Banden des Urans und Plutoniums übereinstimmen. Nur die Farbstofflaser gestatten es, ihr Licht über einen Wellenlängenbereich von ca. 50nm abzustimmen

### 3.6 Farbstofflaser

Das aktive Lasermaterial bei einem Farbstofflaser ist, wie schon der Name sagt, ein gelöster organischer Farbstoff. Diese Substanzen zeichnen sich durch breite Absorptions- und Fluoreszenzbanden aus. Als Laserfarbstoffe lassen sich die Substanzen verwenden, bei denen diese beiden Banden möglichst wenig Überlappung aufweisen. In der Abbildung 2 ist dieser Sachverhalt am Beispiel des Rhodamin 6G dargestellt.(8) Da jedoch immer ein gewisser langwelliger Anteil der Absorptionsbande in die der Fluoreszenz hineinfällt, tritt das Maximum der Laseremission nicht beim Maximum der Fluoreszenz auf, sondern ist zu längeren Wellenlängen verschoben. Durch Variation der Farbstoffkonzentration läßt sich dieses Maximum in gewissen Grenzen verschieben.

Die Lösungen befinden sich in einer Küvette und werden mit Licht von kürzerer Wellenlänge von einem Laser oder Blitzlichtlampen angeregt. Die Küvette steht in einem optischen Resonator in den auch dispergierende Element eingefügt werden können, um den Laser abzustimmen. Bei der Verwendung von UV-Lasern, wie dem Stickstofflaser als Anregungsquelle, lassen sich Farbstoffe über einen Bereich von 360nm - 930nm anregen.

### 3.7 Beschreibung des Lasersystems.

Die Abbildung 3 zeigt das verwendete Lasersystem. Als Anregungsquelle dient ein Stickstofflaser der Firma Lambda Physik. Seine technischen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 dargestellt:

---

Impulsleistung	1 MW
Impulsbreite	4 ns
Impulsfolge	100 Hz
Wellenlänge	337 nm

---

Tabelle 1 Technische Daten des Anregungslasers

Sein Licht wird mit einer Zylinderlinse auf eine 20mm lange Durchflußküvette aus Edelstahl mit eingesetzten Quarzfenstern fokussiert. Diese steht in dem Resonator des Farbstofflasers, der aus einer Quarzplatte als Auskoppelspiegel und einem holografischen Gitter mit 2440 Linien/mm in einer Littrow Anordnung als dispergierendem Element besteht. Der Gitterantrieb wird über einen mechanischen Sinusantrieb von einem Schrittmotor bewerkstelligt. Zur Strahlaufweitung ist ein Teleskop mit 25 facher Vergrößerung eingefügt, um die Strahlenbelastung des Gitters zu verringern und durch eine Herabsetzung der Strahldivergenz die Auflösung zu steigern. Die folgende Tabelle 2 gibt seine Spezifikationen an.

---

Bandbreite	0,02 nm
Pulsleistung	100 kW
Pulslänge	4 ns
Strahldurchmesser	0,6 mm
Strahldivergenz	1,5 mrad

---

Tabelle 2 Technische Daten des Farbstofflasers

Aufgebaut sind die optischen Komponenten in dem Vierstangensystem der Makrobank, die von der Firma Spindler und Hoyer geliefert wird. Dadurch ist es möglich weitere Komponenten aus diesem Baukastensystem,

wie Blenden, x-y Tische und Strahlteiler anzubauen.

Für die Fünfkomponentenanalyse ist es erforderlich, daß insgesamt sechs Wellenlängenbereiche von 411nm bis 831nm ausgemessen werden. Da der Abstimmbereich eines Farbstoffes nur maximal 50 nm beträgt, ist es erforderlich insgesamt sechs Farbstoffe zu benutzen. Dies bedeutet wiederum, daß sechs Küvetten mit den Behältern und den Pumpen nacheinander bei einer Bestimmung der Konzentration aller möglichen U- und Pu-Wertigkeiten im Laser gewechselt werden müssen.

Damit dieses Wechseln automatisch geschieht sind die Küvetten auf einem präzisen Rollentisch untereinander befestigt und werden nacheinander über eine präzise Kugelumlaufspindel mit einem Schrittmotor in den Strahlengang gefahren. Eine elektronische Steuerung gestattet es die Wellenlängenbereiche anzuwählen. Sie fährt dann den Gitter- und Küvettenantrieb automatisch in die richtige Lage.

Bei der Entwicklung des Systems zeigte es sich, daß die Küvetten geringe Keilfehler ( $<10$  mrad) aufweisen. Dadurch ließ sich bei einem Auskoppelspiegel für alle Küvetten der Laser nicht mehr optimal einjustieren. Aus diesem Grund mußte für jede Küvette ein eigener Spiegel am Rollentisch angebaut werden. Dies hatte jedoch zur Folge, daß die Strahlrichtung bei den einzelnen Wellenlängenbereichen etwas unterschiedlich lag. Hierdurch war es aber nicht mehr möglich die einzelnen Strahlen optimal in einen Lichtleiter einzukoppeln. Eine Modifikation der Küvette, bei der die Ein- und Austrittsfenster bis auf Keilfehler kleiner als 2mrad justierbar sind, führte hier zum Erfolg.

Besser wäre es aber bei der Herstellung der Küvetten sorgfältig zu planen und die Fehler unter 1 mrad zu drücken. Hierdurch könnte man auf die individuellen Auskoppelspiegel verzichten und käme mit nur einem Spiegel aus, sodaß die Strahlrichtung konstant bleibt.

### 3.7 Farbstofflaser mit Interferenzfiltern

Parallel zum Aufbau des Farbstofflasers mit Gitter wurde ein Laser

entwickelt, der die oben beschriebenen Probleme vermeidet und es gestattet Küvetten mit beliebigen Keilfehlern einzusetzen, ohne das sich die Strahlrichtung verändert. Die Abbildung 4 zeigt seinen Aufbau. Es wurde das Makrobanksystem und die Küvettenhalterung auf dem Rollentisch mit dem Antrieb übernommen. Der justierbare Auskoppelspiegel wurde an den Stangen der optischen Bank befestigt. Die einstellbaren rückwärtigen Spiegel und jeweils ein passender Interferenzfilter wurden am Rollentisch angebaut und bilden so den Resonator. Die Filter sitzen dabei in Halterungen, die sich senkrecht zur Resonatorachse drehen lassen. Durch ein Verdrehen aus der Normalen lassen sich die richtigen Wellenlängen einstellen. Der Kippwinkel kann dabei nach folgender Formel berechnet werden.

$$\lambda_x/\lambda_0 = (n^2 - \sin^2\theta)^{1/2}/n$$

$\lambda_0$  = Wellenlänge bei Normaleinfall

$\lambda_x$  = Wellenlänge beim Kippwinkel  $\theta$

$\theta$  = Kippwinkel zur Normalen

$n$  = Gesamtbrechungsindex des Filters

Aus der Formel geht hervor, daß sich das Maximum der Transmission nur zu kürzeren Wellenlängen hin um ca. 5 % verschieben läßt. Deshalb wurden aus den angebotenen Beständen, die in ganzen 10nm-Schritten lagermäßig erhältlich sind, jeweils die Filter mit etwas größerer Wellenlänge ausgewählt.

Getestet wurde die Eigenentwicklung an dem bestehenden System. Wie erwartet, wies der Interferenzlaser bei allen Wellenlängen aufgrund des einen Auskoppelspiegels die gleiche Strahlrichtung auf, sodaß die Einkopplung in die Lichtleiter keine Probleme aufwarf, obwohl Küvetten mit großen Keilfehlern verwendet wurden. Das Einjustieren des Lasers erwies sich als einfach und die Interferenzfilter konnten leicht auf die gewünschten Wellenlängen eingestellt werden. Sie zeigten auch keine Anzeichen einer Zerstörung trotz der hohen Lichtleistung im Impulsbetrieb. Die Intensität war vergleichbar mit dem "Gittertyp".

Als Nachteil muß erwähnt werden, daß die Auflösung wesentlich

schlechter war. Sie lag zwischen 2nm bis 5nm je nach Wellenlänge. Hier ließe sich noch eine Verbesserung erzielen, da die verwendeten Filter nur eine Bandbreite von 10 nm aufweisen. Es sind jedoch auch Filter mit Auflösungen von 2 nm erhältlich. Da die zu messenden Banden teilweise mehr als 10nm Breite besitzen, erfüllen sie jedoch ihren Zweck.

#### 4 Lichtleiter-Laser-Photometer

##### 4.1 Beschreibung des Systems

Die Abbildung 5 zeigt im Blockschaltbild das gesamte Lichtleiter-Laser-Photometer. An das Vierstangensystem des Farbstofflasers ist eine Zentrierplatte mit einer 0,6 mm Blende und einer anschließenden achromatischen Linse von 40 mm Brennweite befestigt. Ein kleines Vierstangensystem aus dem Baukasten "optische Mikrobank" von der Firma Spindler und Hoyer ist ebenfalls an dieser Platte angeflanscht und trägt im Brennpunkt der Linse einen kleinen x-y-Tisch. In seiner Zentralbohrung steckt das Lichtleiterende und kann so auf ein 1/100 mm genau auf den Laserstrahl justiert werden. Es ist empfehlenswert, die Stirnfläche des Leiters etwas vor oder hinter dem Brennpunkt der Linse zu positionieren, da sonst Verbrennungen auf der Oberfläche entstehen.

##### 4.2 Lichtwege und die Strahlteilung

Der angeschlossene Lichtleiter hat eine Länge von 30 m und ist an einen sogenannten Viertorverzweiger angekoppelt. Dieses Element stammt aus der Nachrichtentechnik und verzweigt das einkommende Licht im Verhältnis 1:1 auf zwei Ausgänge. Es besteht aus eingekitteten Lichtleitern, bei denen die Stirnflächen der zwei Ausgangsleiter der eines Eingangsleiter gegenüberstehen. Dieser Aufbau hat den Vorteil, daß das Teilungsverhältnis modenunabhängig ist. Das heißt, geradlinig durch den Leiter laufendes Licht wird im selben Verhältnis geteilt wie Licht auf "Zick-Zack-Bahnen". Aus diesem Grund ist dieser Teiler wellenlängenunabhängig und auch Bewegungen der Lichtleiter sollten wenig Einfluß auf die Lichtaufspaltung haben.



Erste Tests mit diesem Element erbrachten aber keine ausreichende Langzeitkonstanz. Im Laufe von mehreren Stunden veränderte sich das Teilungsverhältnis um ein bis zwei Prozent. Verantwortlich war eine Temperaturempfindlichkeit des Teilers. Er wurde deshalb in einen Kupferkasten eingebaut, der durch einen kleinen Laborthermostat etwas oberhalb der Raumtemperatur gehalten wird. Die Abbildung 6 zeigt die so erreichte Reproduzierbarkeit bei einer fortlaufenden Messreihe von sechs Stunden Dauer. Es sind die Transmissionswerte der verschiedenen Wellenlängen in allgemeinen Koordinaten aufgetragen. Die Schwankungsbreite liegt bei allen Kurven maximal bei 0,2 %.

Nach dem Strahlteiler geht ein kürzerer Lichtleiter von 5 m Länge durch die Boxenwand zur Durchflußküvette. Nach dieser wird das Licht wieder in einen 30 m langen Leiter eingekoppelt, verläßt die Box und läuft zurück zu einer Pin-Diode, die als Empfänger dient. Der andere Zweig des Teilers geht direkt über einen 30 m langen Leiter zu einer zweiten Diode, die den Referenzkanal darstellt.

#### 4.3 Die Durchflußküvette

Die eigentliche Meßzelle wird von einer optischen Durchflußküvette mit der Schichtdicke 1 cm und einer angeschlossenen Leitfähigkeitszelle gebildet. Das Meßvolumen beträgt ca. 3 ml. Dabei wird die Leitfähigkeit mit einem Vierelektrodensystem der Firma Electrofact gemessen. Die Elektroden bestehen aus reinen Platinringen, die hintereinander in einem Glasrohr eingeschmolzen sind. Aufgrund des Kompensationsstroms über die äußeren Elektroden wird selbst bei TBP-haltigen Säuren der Leitwert richtig bestimmt.

Die optische Zelle ist in eine Vorrichtung eingespannt, die dazu dient, Licht aus dem Lichtleiter parallel durch die Küvette zu schicken und dann das Licht wieder in den fortlaufenden Leiter einzukoppeln. Die Abbildung 7 zeigt davon einen Querschnitt. Im U-förmigen Mittelteil ist die Küvette eingespannt. Die beiden Endflansche tragen die Lichtleiterbuchsen und je eine verstellbare Linse von 20 mm Brennweite. Zum Justieren sind die Flansche von beiden

Seiten bis auf 2 mm Wandstärke eingeschlitzt und werden um 90 Grad versetzt am Mittelteil festgeschraubt. Durch vier zusätzliche Schrauben kann man durch ein geringes Verkippfen der Flansche innerhalb der Schlitzte die Lichtleiterenden in eine optische Achse bringen.

#### 4.4 Steuerung

Im Automatikbetrieb wird das gesamte System von einem Mikroprozessor (Intel 8080) gesteuert. Bei einem Kaltstart werden über ein Dialogprogramm verschiedene Parameter, wie Datum, Uhrzeit, Zykluszeit, Korrekturfaktor für die Leitfähigkeit, etc. eingegeben. Außerdem wird der Wellenlängenbereich angegeben, in dem bei den einzelnen Komponenten und dem "Tal" in 0,5 nm-Schritten das Maximum beziehungsweise das Minimum der Extinktion gesucht und ausgemessen wird, da deren Lage von der Säurekonzentration abhängt. Der "Talwert" wird in einem Bereich gemessen, in dem die Komponenten keine Absorption zeigen und soll bei der Berechnung breitbandige Trübungen kompensieren. Danach muß die Durchflußzelle mit reiner Säure gefüllt und ein Eichprogramm gestartet werden. Dabei wird für alle Wellenlängenbereiche der Quotient zwischen Meß- und Referenzkanal in 0,5 nm-Schritten ermittelt und für die nächsten Messungen eine Ausgleichsgerade berechnet, deren Koeffizienten im Rechner gespeichert werden. Diese Maßnahme dient dazu das Potometer zu eichen und Änderungen auf den Lichtwegen zu kompensieren. Dieser Schritt sollte möglichst vor jedem Meßzyklus ausgeführt werden.

Anschließend kann ein Meßprogramm gestartet werden, bei dem die Zykluszeit und die Anzahl der Zyklen eingegeben wird. Der Rechner übernimmt dabei zu Beginn eines Meßzyklus den Leitwert und fährt dann den Farbstofflaser sequentiell vom niedrigsten bis zum höchsten Wellenlängenbereich. Er bestimmt jedesmal die Extinktionswerte und berechnet nach dem zu Anfang beschriebenen iterativen Verfahren die Säure- und Wertigkeitskonzentrationen. Die Meßwerte werden tabelliert ausgegeben und stehen gleichzeitig über einen Digitalanalogkonverter für den Anschluß an einen Linienschreiber bereit.

## 5 Experimentelle Ergebnisse

### 5.1 Maximale Länge der angeschlossenen Lichtleiter

Zu Beginn wurde die Extinktion der Lichtleiter im gesamten Wellenlängenbereich bestimmt. Hierzu wurde die Transmission eines kurzen Leiters von 5 m Länge gemessen und mit der eines 30 m langen Leiters verglichen. Hierbei errechnete sich bei allen Linien eine Transmission von 80 % für eine Leiterlänge von 25 m. Nur die violette Linie bei 415 nm ergab etwas niedrigere Werte von 50 %. Nun mußte im Strahlengang des Lasers zur Anpassung der Lichtintensität an die Photodioden bei den 30 m langen Leitern ein Breitbandfilter mit 10 % Transmission eingebaut werden. Daraus ergibt sich bei dem verwendeten System eine maximale Länge der Lichtleiter von ca. 100 m ohne Intensitätsverlust beim Detektor.

### 5.2 Langzeitstabilität

Bei einem In-line-Gerät ist eine ausreichende Langzeitstabilität das wichtigste Gütekriterium, weil das Betriebspersonal der Anlage Änderungen im Betriebsverlauf anhand der angezeigten Schreiberprotokolle beurteilen muß. Eine mangelnde Stabilität kann hier Trends vortäuschen und voreilige Handlungen auslösen. Aus diesem Grund wurden zu Anfang an den Laser ein 30 m langer Leiter angekoppelt, der dann über den Strahlteiler und zwei ebenfalls 30 m lange Leiter an die Dioden das Licht sandte. Beim Abkühlversuchen mit Kältespray, während die Messungen liefen, wurde der Strahlteiler als temperaturempfindlich erkannt. Nachdem er mit einem kleinen Laborthermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde, zeigte ein Test über 8 Stunden bei den gemessenen Transmissionen Abweichungen unter 0,5 Prozent. Dies entspricht je nach dem zu analysierendem Ion einen Konzentrationsfehler von 2 mg bis 20 mg pro Liter.

Anschließend wurde versucht die minimal nachweisbare Konzentration zu messen. Dazu wurde mit reiner Säure die Eichung durchgeführt und kurze Zeit später ein Zyklus von Messungen an der gleichen Lösung

vorgenommen. Die Güte der Anlage wurde dabei anhand der Transmission, die 100 % sein müßte, kontrolliert.

Bei dem gelieferten Farbstofflaser mit dem Gittermonochromator fiel auf, daß die Transmissionswerte bei den Komponenten regelmäßig bei ca. 99 % lagen, während die Messungen im "Tal" ca. 101 % ergaben. Ein genaues Ausmessen der Transmissionen im manuellen Betrieb in 0,5 nm-Schritten erbrachte ein verblüffendes Ergebnis. Die Meßwerte oszillierten um ca.  $\pm 1.0$  % innerhalb eines Wellenlängenbereichs. Da der Rechner bei den Komponenten jeweils den niedrigsten und beim "Tal" den höchsten Transmissionswert sucht und mißt, war das vorherige Ergebnis klar. Für die beobachteten Schwankungen bleibt als Erklärung nur das Auftreten von Interferenzerscheinungen aufgrund der Schmalbandigkeit des Lasers. Deshalb wurden die anschließenden Messungen mit dem Interferenzfilterlaser ausgeführt, der wegen seiner schlechten Auflösung diese Phänomene nicht zeigt. Hier ergaben die gleichen Experimente den erwarteten Fehler von  $\pm 0,5$  %.

Danach wurde die Küvetteneinheit in den einen Strahlengang eingebaut. Sie wurde mit einem Heizband umwickelt und wiederum die Transmission über einen 8 Stundenzyklus aufgezeichnet. Dabei wurde das Band vorsichtig bis auf eine Temperatur von 41 Grad Celsius aufgeheizt. Die Abbildung 8 und 9 stellen das Ergebnis dar. Es zeigt sich bei allen Wellenlängen ein Anstieg bis zu 7 Prozent. Jedoch ist dieser Trend bei allen Linien gleichmäßig. Da bei der Auswertung jeweils die relativen Absorptionskoeffizienten durch Differenzbildung mit dem Talwert benutzt werden, macht sich diese Instabilität in den Analysenergebnissen nicht bemerkbar und die Küvetteneinheit muß nicht thermostatisiert werden.

### 5.3 Stabilität der Farbstoffe

Die Tabelle 3 enthält die bei den einzelnen Komponenten verwendeten Farbstoffe und ihre Lösungsmittel. Da einige von ihnen relativ aggressiv gegenüber Kunststoffen sind, war man gezwungen speziell bei den Küvetten Metalldichtungen aus Indium zu verwenden. Dieses Material hat sich sehr gut bewährt. Nach anfänglichen Schwierigkeiten wurden

die Küvetten auf Dauer einwandfrei dicht.

Wellenlängenbereich	Farbstoff	Lösungsmittel	Konzentration(g/l)
404-425	Stilben 1A	Äthylglykol	0,4
469-490	Coumarin 152A	Dioxan	2,9
503-525	Coumarin 307	Äthanol	1,35
589-610	Rhodamin 6G	Äthanol	2,4
638-660	Rhodamin 101	Äthanol	3,0
814-835	DOTC + HITC	DMSO	0,66 DOTC + 0,06 HITC

Tabelle 3 Verwendete Farbstoffe und Lösungsmittel

Die eingesetzten Farbstoffe zeigten eine erstaunliche Lebensdauer. Im intermittierenden Experimentalbetrieb machte sich bei einigen erst nach einem Jahr Intensitätsabnahmen bemerkbar. Nur der Infrarotfarbstoff DOTC erwies sich als sehr kurzlebig. Eine angesetzte Lösung hält maximal 14 Tage. Hierbei muß es sich um eine reine Zersetzung handeln, die unabhängig von der Lichtintensität ist, denn auch unbenutzte Lösungen verlieren ihre Eigenschaft. Dieser Wellenlängenbereich wird zur Messung des sechswertigen Plutoniums benutzt, das in den meisten Strömen einer Wiederaufarbeitungsanlage nicht vorkommt, sodaß die entsprechende Wellenlänge kaum verwendet werden muß.

#### 5.4 Messungen an Uranlösungen

##### 5.4.1 Messungen an U-VI-Lösungen

Zuerst wurden Messungen an reinen Uranlösungen durchgeführt. Hierbei enthielten zu Anfang die Proben nur sechswertiges Uran. Um die Langzeitstabilität mit ausgewerteten Meßergebnissen zu prüfen, wurde über 5 Stunden verteilt die gleiche Probe zehnmal gemessen. Die errechneten Werte ergeben einen Mittelwert von 8,19 mg/ml U-VI mit einer Standardabweichung von nur 0,1 %. Es war statistisch auch kein signifikanter Trend zu erkennen. Die Abbildung 10 zeigt dann die Abweichungen der Meßergebnisse zu den bei einer Verdünnungsreihe

eingesetzten Konzentrationen. Die Molarität der Säure betrug bei allen Proben ca. 2,0. Die Fehler liegen bei niedrigen Konzentrationen in der Meßgenauigkeit und weichen erst bei den höheren Werten systematisch bis auf +2.0 % ab. Dies deutet auf einen ähnlichen Fehler im Auswertealgorithmus hin. Wahrscheinlich sind die verwendeten relativen molaren Extinktionskoeffizienten für U-VI geringfügig zu klein. Eine mangelhafte Auflösung oder eine nicht exakte Wellenlängenjustierung hätte zu kleine Absorptionswerte erbracht und damit nach der Auswertung zu negativen Abweichungen geführt. Bei Messungen mit konventionellen Spektrometern und gleicher Auswertung werden ähnliche Abweichungen festgestellt.

Auffallend ist, daß die berechneten Säurekonzentrationen generell bis zu 10 % zu niedrig sind. Dies deutet auf einen Fehler in der Abhängigkeit zwischen der Säurekonzentration und der Leitfähigkeit hin. Eigene Messungen haben dies bestätigt und führten zu besseren Funktionskoeffizienten, die in den verwendeten Rechner noch einprogrammiert wurden und sich bei den Messungen an Pu-Lösungen bewährt haben. Da der molare Extinktionskoeffizient des U-VI mit steigender Säurekonzentration auch größer wird, ist hier eine geringfügige Verbesserung von ca. 0.7 % zu erwarten.

In der Abbildung 11 ist die relative Abweichung der Meßwerte bei steigender Säurekonzentration von 1.0 bis 4.0 molar dargestellt. Hier ist ebenfalls ein systematischer Trend zu erkennen, der bis 6 % geht. Auch hier wurden die Säurewerte zu niedrig ermittelt, sodaß die Meßwerte speziell im oberen Bereich noch zu verbessern sind. Bei reinen U-VI-Lösungen liegen die gemessenen Werte damit über den gesamten Meßbereich unter den erwarteten 5 %.

Gemessen und ausgewertet wurden bei diesen Kurven alle Komponenten bis auf das sechswertige Plutonium.

#### 5.4.2 Messungen an U-VI- und U-IV-Lösungen

Bei der Dreikomponentenanalyse von U-IV, U-VI und Salpetersäure gestaltet sich die Bereitstellung von Eichlösungen etwas schwieriger.

Reine U-IV-Lösung läßt sich nur schwer herstellen und über einen längeren Zeitraum aufbewahren. Deshalb wurde aus zwei Lösungen (die erste enthielt ca. 80 % U-IV und die zweite war eine reine U-VI-Lösung) eine Verdünnungsreihe angesetzt. Das U-IV war dabei mit 0,2 m Hydrazin stabilisiert und die Proben wurden zwischen den Messungen im Kühlschrank aufbewahrt.

Nach den Messungen zeigte es sich, daß die ermittelten Werte sowohl beim U-IV, wie beim U-VI um 15 % zu hoch lagen. Deshalb wurden die Proben im Analytiklabor des IHCH untersucht. Tatsächlich waren offensichtlich die Konzentrationsangaben der Stammlösungen zu niedrig. Analysiert wurde bei den Proben der gesamte Urangehalt mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse, deren Genauigkeit unter 1 % liegt, der U-VI-Gehalt wurde dann komplexometrisch mit Dicarbonsäure titriert und die U-IV-Konzentration durch eine Differenzbildung bestimmt. Hierdurch liegen die Fehler dieser Methode sicher bei mehreren Prozent.

In den folgenden Abbildungen 12-17 sind die absoluten Abweichungen der Analyseergebnisse des Laserphotometers und der Analytik bei der U-IV-Bestimmung gegenüber den aus der Verdünnungsreihe berechneten Werten aufgetragen. Hierbei stellen die Dreiecke die Analytikwerte und die Kreuze die Messwerte des Lasers dar. Als Parameter ist bei den einzelnen Abbildungen der Säuregehalt zwischen 1.0 und 4.0 Mol/l und die U-VI-Konzentration zwischen 10 mg/ml und 20 mg/ml variiert worden. Deutlich ist ein geringer systematischer Fehler von maximal 0,2 mg/ml zwischen beiden Meßreihen zu erkennen. Jedoch zeigen beide Verfahren die gleiche Streubreite und auch die Steigungen der Geraden sind in Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Damit ist auch bei den U-IV-Bestimmungen die Meßgenauigkeit als In-line-Gerät befriedigend.

## 6 Messungen an Plutoniumlösungen

### 6.1 Experimentieraufbau

Zur Messung an Plutoniumlösungen wurde die Küvetteneinheit mit der Leitfähigkeitsmesszelle in eine Box eingebaut. Die Abbildung 18 zeigt schematisch diesen Aufbau. Die Lichtleiter, die von der

Küvetteneinheit kommen, werden in Stopfen, in die sie eingeklebt sind, durch die Boxenwand geführt. Die Küvetteneinheit ist mit einer Pipettierpumpe versehen, sodaß Einzelproben gemessen werden können. Der Aufbau läßt sich auch schnell zu einem Testkreislauf erweitern, sodaß In-line-Messungen simuliert werden können und stellt damit das Beispiel einer In-line Meßstelle dar.

In der Box wurde außerdem eine titrimetrische Uran- und Plutoniumanalytik aufgebaut, um die Lösungen sofort analysieren zu können. Die Lichtleiter laufen dann aus diesem Labor über ein 25 m langes Kunststoffrohr in einen anderen Raum, in dem das Photometer steht.

## 6.2 Messungen an Pu-IV-Lösungen

Zu Anfang wurden aus einer reinen Pu-IV-Stammlösung durch Verdünnen ein Satz von 16 Probelösungen hergestellt. Dabei wiesen jeweils vier Proben eine konstante Säurekonzentration auf mit steigendem Pu-Gehalt von ca. 0,5 g/l bis ca 5,0 g/l. Die Säure wurde zwischen den Probesätzen von ca. 1,0 molar bis ca. 4,0 molar  $\text{HNO}_3$  variiert. In der Abbildung 19 sind die Meßwerte des Lasers aufgetragen. Für einen sicheren Vergleich wurden die Proben titrimetrisch analysiert. Hierbei wurde das Pu-IV mit Titriplex-V titriert. Als Indikator wurde Xylenolorange benutzt und der Umschlagspunkt wurde photometrisch bestimmt. Diese Analysenwerte sind ebenfalls im Diagramm eingetragen. Bis auf die Proben mit dem höchsten Pu-IV-Gehalt stimmen die Messungen gut überein. Im allgemeinen liegen die Laserwerte bis zu 5 % höher. Zu den Meßwerten mit Pu-Gehalten von ca. 5,0 g/l muß gesagt werden, daß hier die Grenze des Gerätes für Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm erreicht ist. Die Transmission der Absorptionsbande beträgt bei dieser Konzentration 2 %, sodaß sich hier der reine Meßfehler des Gerätes von ca. 0,5 % schon stark bemerkbar macht. Es konnte aber experimentell bewiesen werden, daß durch die Verwendung von Küvetten mit kleinerer Schichtdicke der Konzentrationsbereich selbst bei dieser stark absorbierenden Komponente bis auf 50,0 g/l erweitert werden kann, ohne das Abweichungen vom Lambert Beer'schen Gesetz auftreten.



### 6.3 Messungen an Pu-III- und Pu-IV-Lösungen

Zur Überprüfung der Meßgenauigkeit des Laserphotometers bei Pu-III-Lösungen wurden ebenfalls Meßproben durch eine Verdünnungsreihe gewonnen. Das Pu-III wurde dazu durch eine achtstündige elektrolytische Reduktion aus einer Pu-IV-Lösung hergestellt und mit 0,2 m Hydrazin stabilisiert. Laut einer photometrischen Analyse hatte die Stammlösung folgende Zusammensetzung:

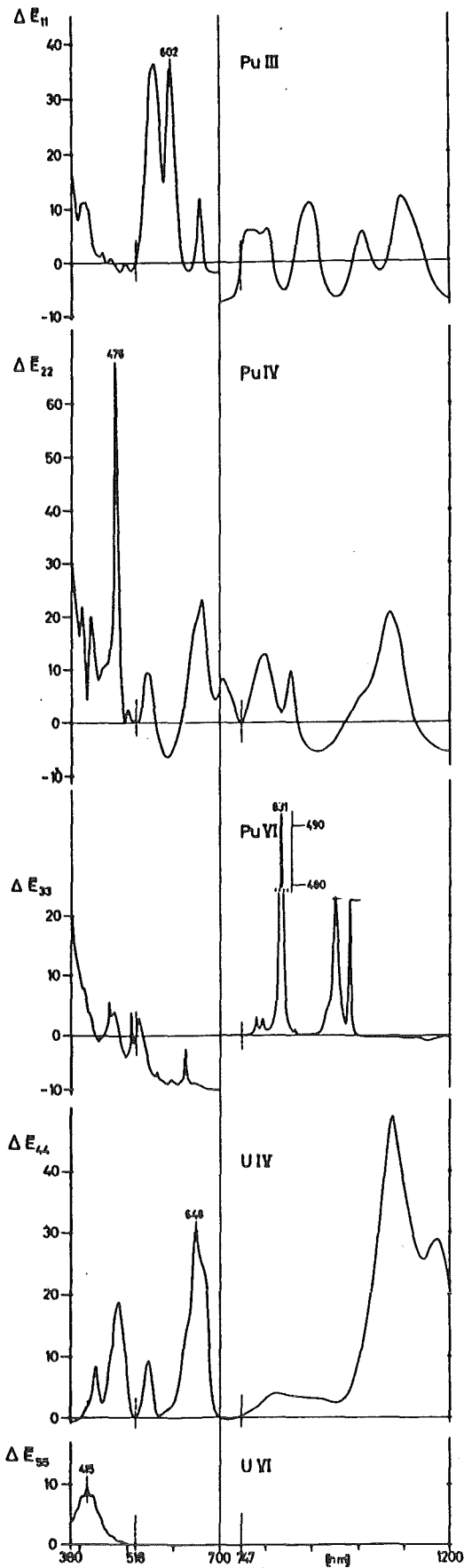
Pu-III	39,9 g/l
N <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,2 Mol/l
HNO <sub>3</sub>	1,0 Mol/l

Es wurden wieder 16 Proben benutzt mit Pu-Gehalten von ca. 1,0 g/l bis ca. 10,0 g/l und Säurekonzentrationen von ca. 0,5 Mol/l bis ca. 3,0 Mol/l. Beim Auswerten der Meßreihen mußten wir feststellen, daß systematisch zu höheren Säurekonzentrationen wachsende Pu-IV-Anteile gemessen wurden. Diese Reoxidation ist offensichtlich bei dem Verdünnungsschritt geschehen, da keine zeitliche Abhängigkeit beobachtet wurde. Zum Einstellen der Säurekonzentration war eine 10,5 molare Säure ohne Hydrazinzusatz benutzt worden, die längere Zeit in einer Polyäthylenflasche dem Licht ausgesetzt war. In ihr hatte sich salpetrige Säure gebildet, die beim Verdünnen das Pu-III oxidierte.

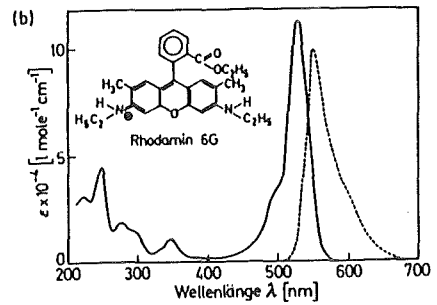
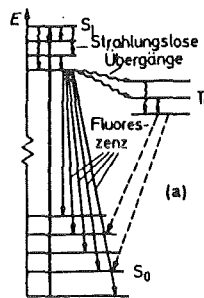
In den Abbildungen 20 und 21 sind für eine Messreihe mit konstantem Plutonium- und steigendem Säuregehalt im unteren Bild die Pu-IV- und im oberen Bild die Pu-IV- und Pu-Gesamt-Messwerte bei gleichem Maßstab aufgezeichnet. Es wird deutlich, daß zu hohen Säurekonzentrationen die Pu-III-Werte kontinuierlich bis zu 20 % abfallen und dafür die Pu-IV-Werte in der gleichen Größe ansteigen. Die Pu-Gesamt-Werte, die durch Summenbildung erhalten wurden, zeigen Abweichungen, die kleiner als 5 % sind. Mit dieser Messreihe konnte gleichzeitig gezeigt werden, daß das Laserphotometer auch bei wechselnden Pu-III/Pu-IV-Gehalten richtig mißt.

## Literatur

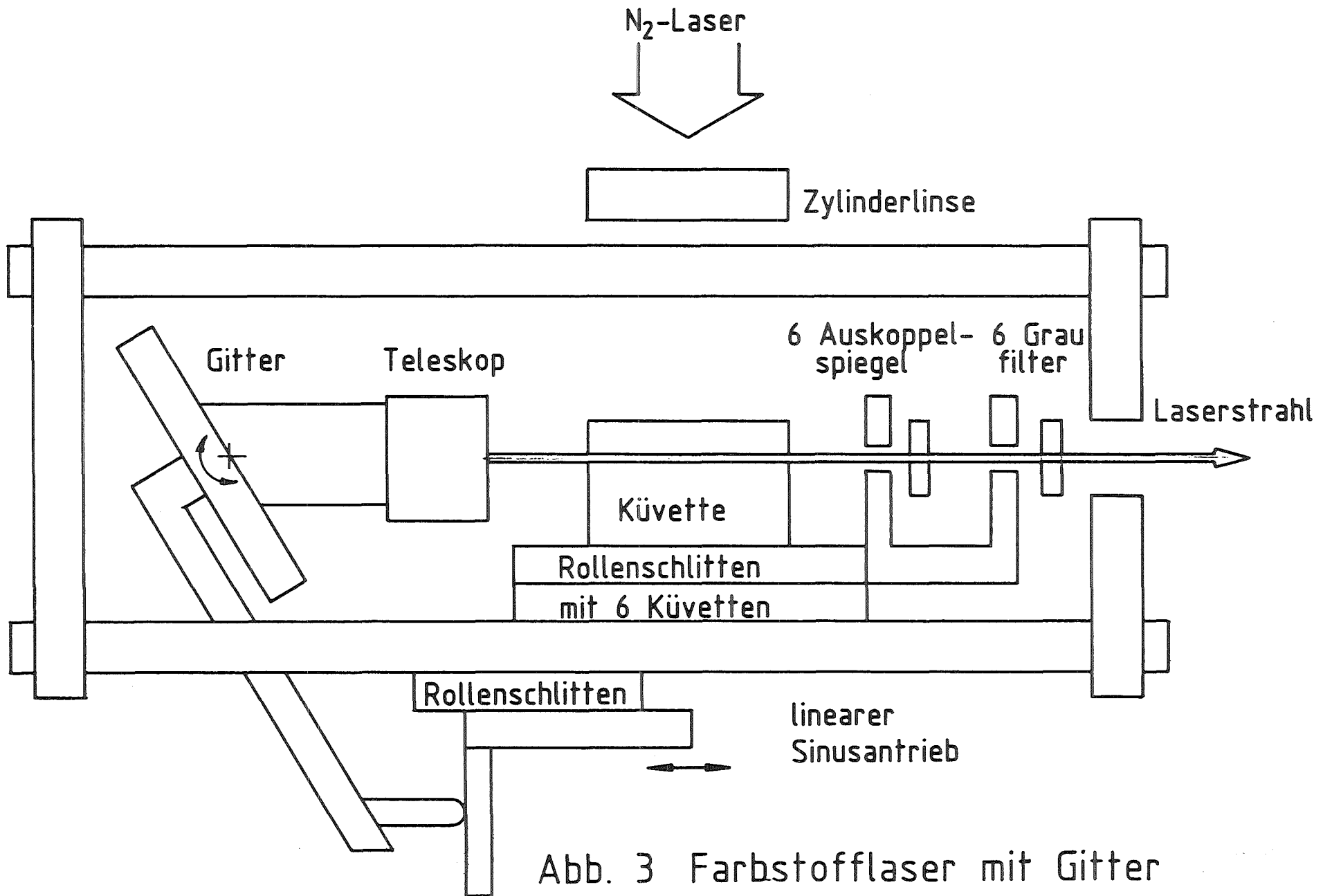
1. R.E. Connick et al.  
Spektrophotometric Studies of Plutonium in Aqueous Solution  
The Transuranium Elements NNES IV-14B, 559  
Mc. Graw-Hill Book Co, New York, 1949
2. V.B. Shevchenko, V.G. Timoshev, A.A. Volkova  
Stability Constants of Nitrate Complexes of Trivalent  
Plutonium in Aqueous and TBP Solutions  
Sov. Journ. Atom. Energy (engl. Transl.) 6. (1960), 293
3. H.A.C. Mc Kay, J.L. Woodhead  
A Spectrophotometric Study of the Nitrate Complexes of Uranium-IV  
J. chem. Soc. 142 (1964) , 717
4. H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld  
Die Absorptionsspektren von Pu-III, Pu-IV, Pu-VI, U-IV und  
U-VI in Salpetersäure und Tri-n-butylphosphat-n-Alkan -  
Lösungen und ihre Anwendung in der automatischen Prozeßkontrolle  
KFK-Bericht 1306 (1970)
5. J.W. Landry  
In-line Instrumentation: Gamma Monitor, Uraniummonitor  
ORNL-2978, (1960) Oak Ridge Nat. Lab.
6. D.W. Colvin  
A Colorimeter for In-line Analysis of Uranium and  
Plutonium Solutions  
DP-461 (1960) Savannah River Lab.
7. G. Seeger  
Eignung von Lichtleitfasern für Anwendungen in  
kerntechnischen Anlagen  
BMFT-FB (02 U 5311) 1982
8. W. Demtröder  
Grundlagen und die Techniken der Laserspektroskopie  
Springerverlag Berlin Heidelberg New York  
ISBN 0-387-08331 (1977)



**Abb.1**  
Absorptionsspektren von Pu III, Pu IV, Pu VI, UIV, UVI in 2,2 M HNO<sub>3</sub> bei 23°C und deren relative molare Extinktionskoeffizienten, bezogen auf die "Titer" bei 516 und 747 nm (4)



**Abb.2** Vereinfachtes Termschema eines Farbstoffmoleküls und Spektren des Rhodamin 6G (8)



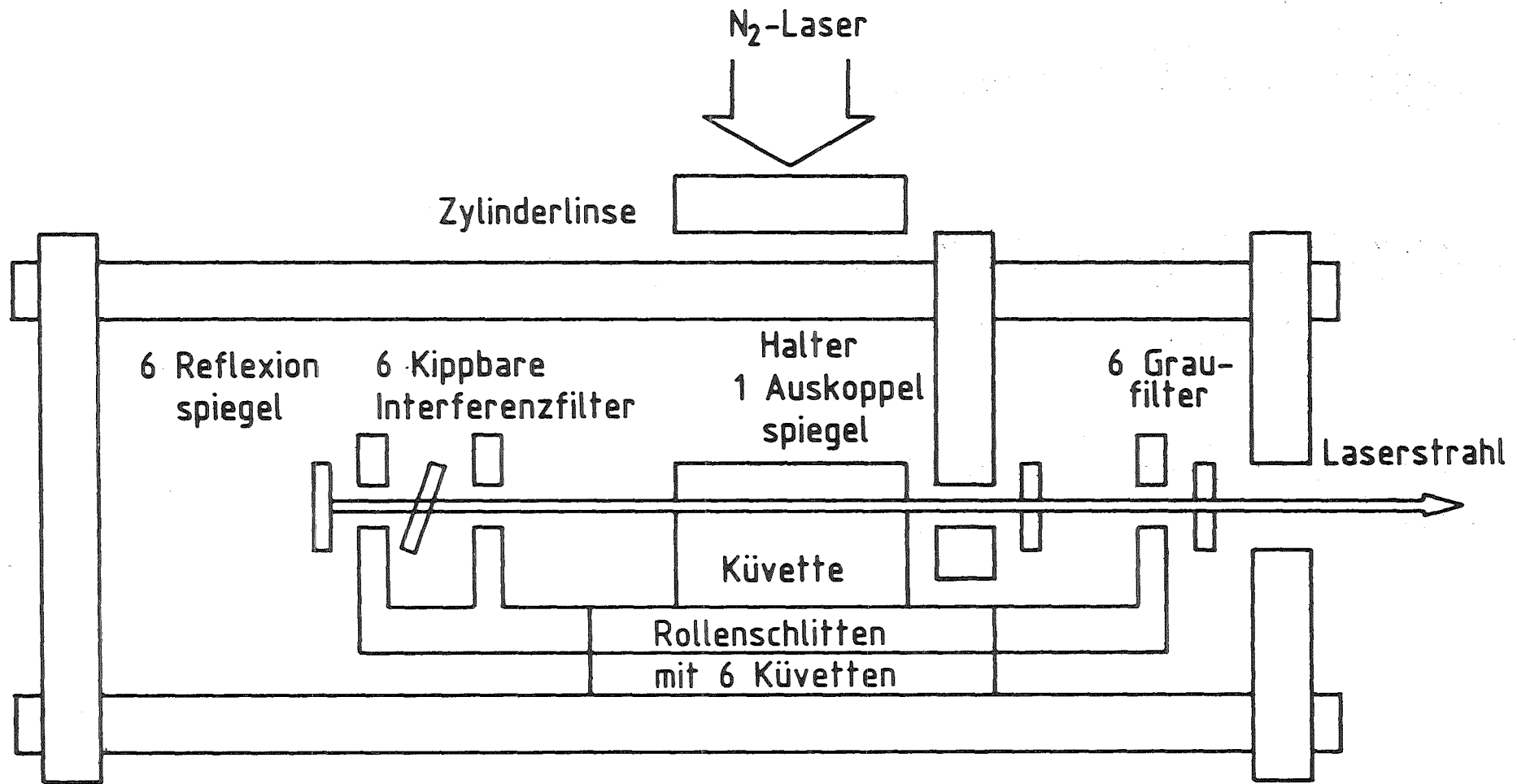


Abb. 4 Farbstofflaser mit Interferenzfilter

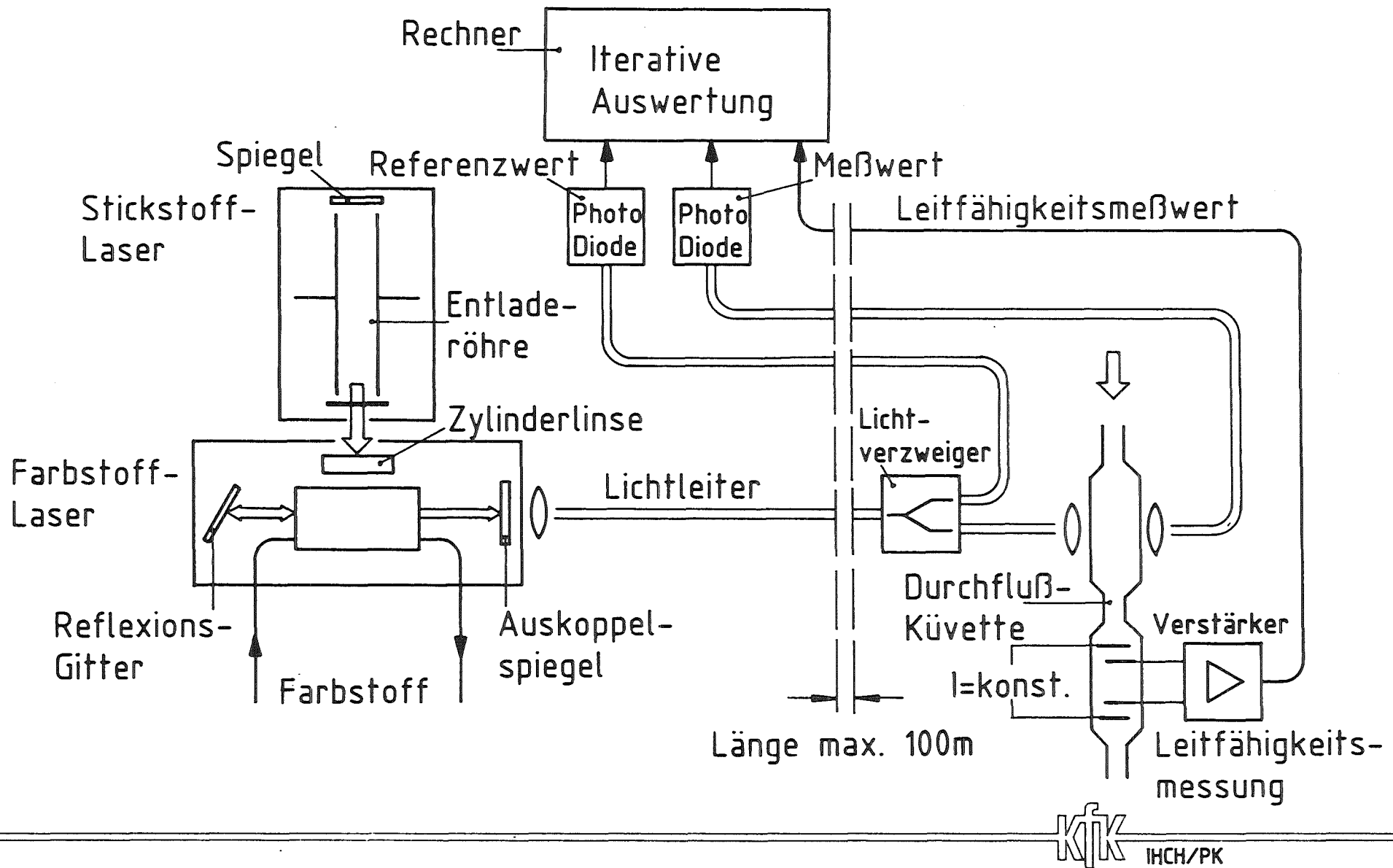


Abb. 5 Photometrie/Leitfähigkeitsmessung

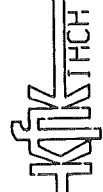
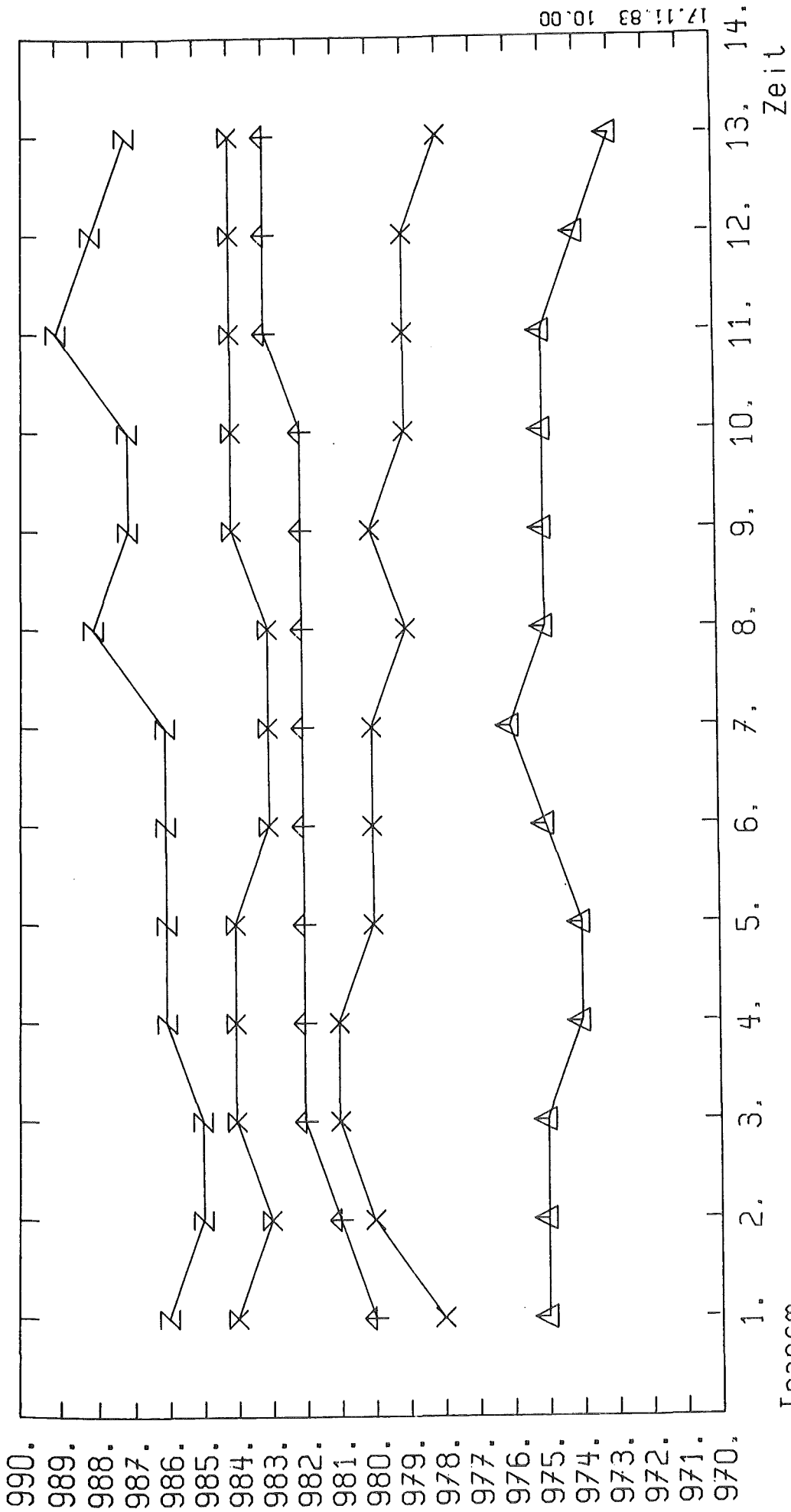


Abb. 6 Reproduzierbarkeit (Y-Achse relativ)

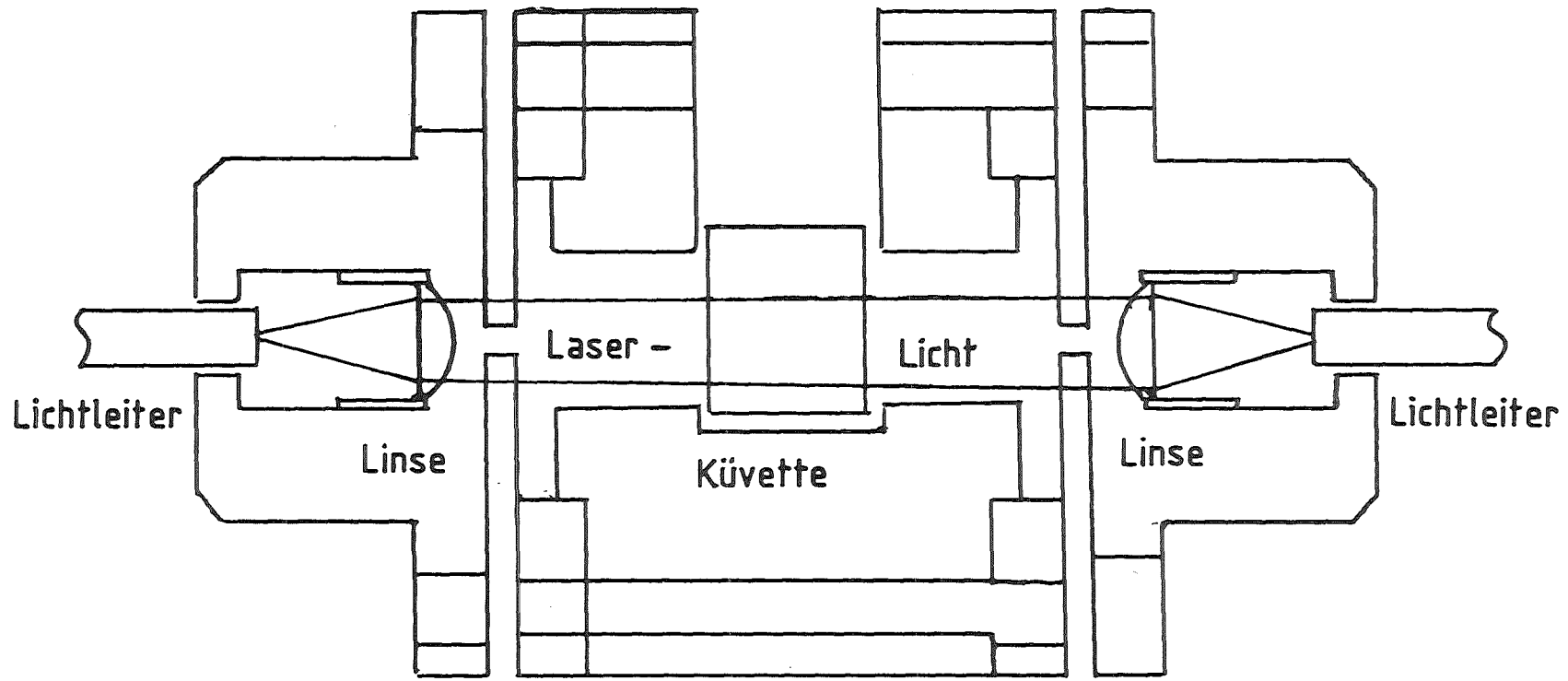


Abb. 7 Küvetteneinheit



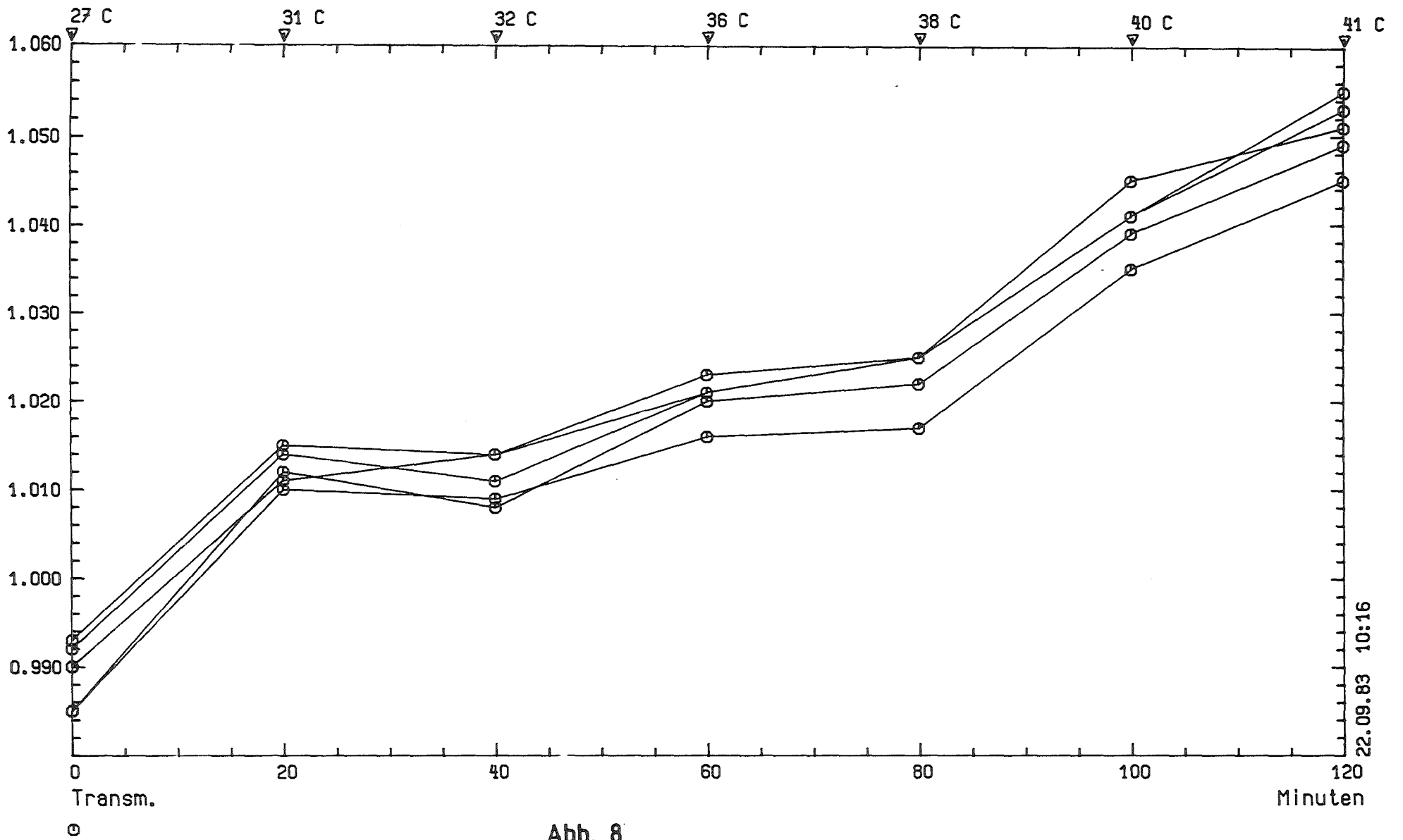


Abb. 8

Temperaturabhängigkeit der Küvetteneinheit / Geh. aufgeheizt

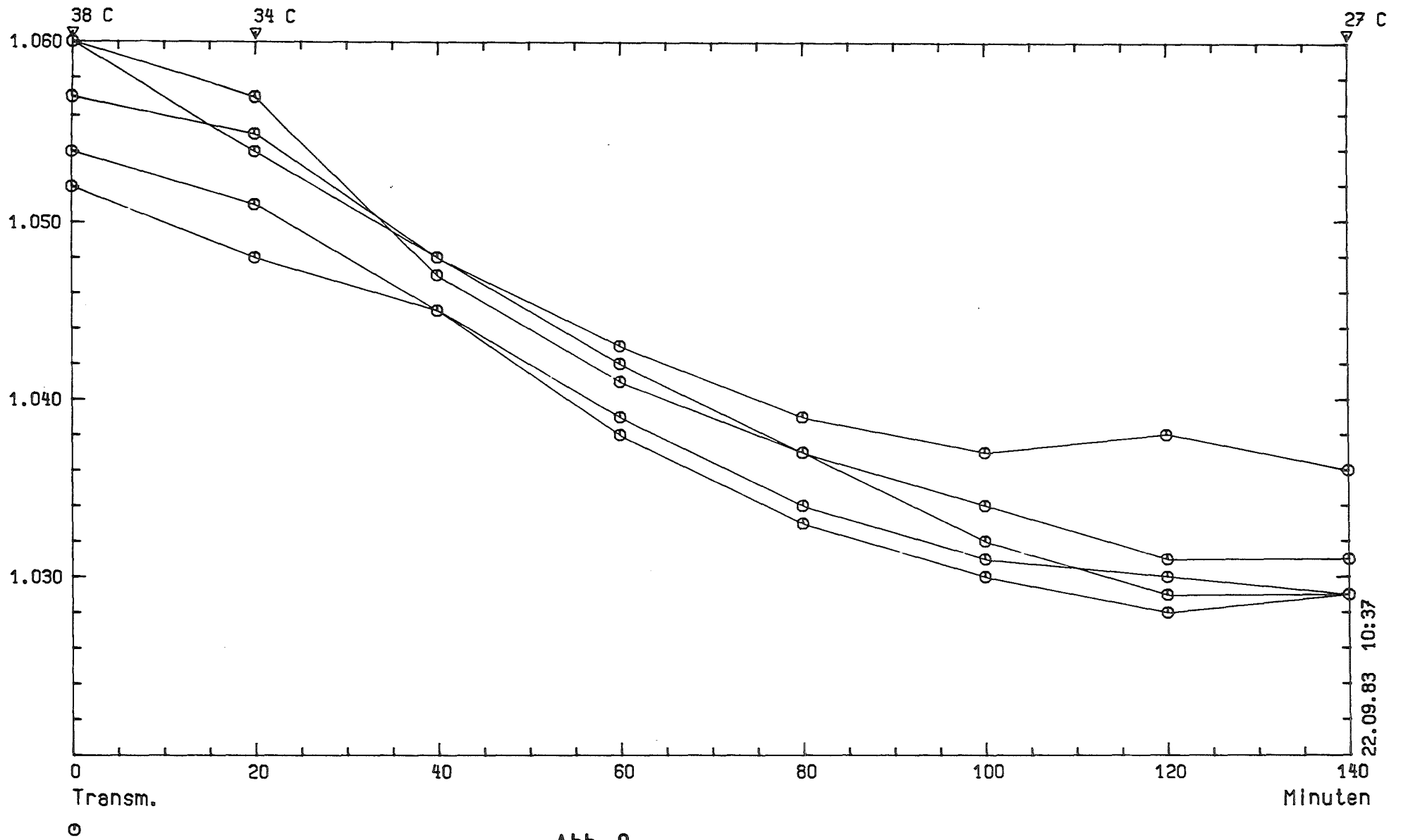
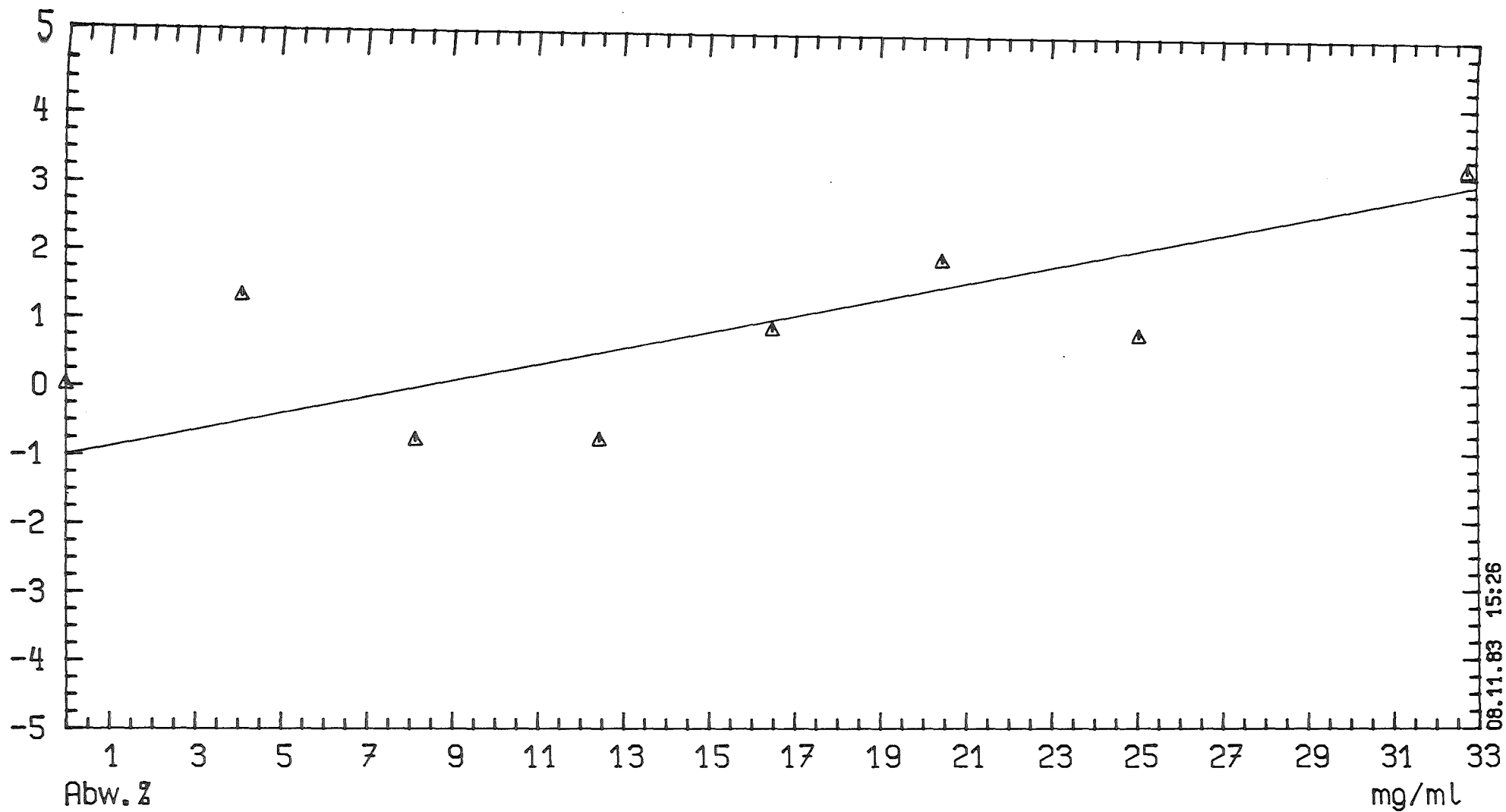


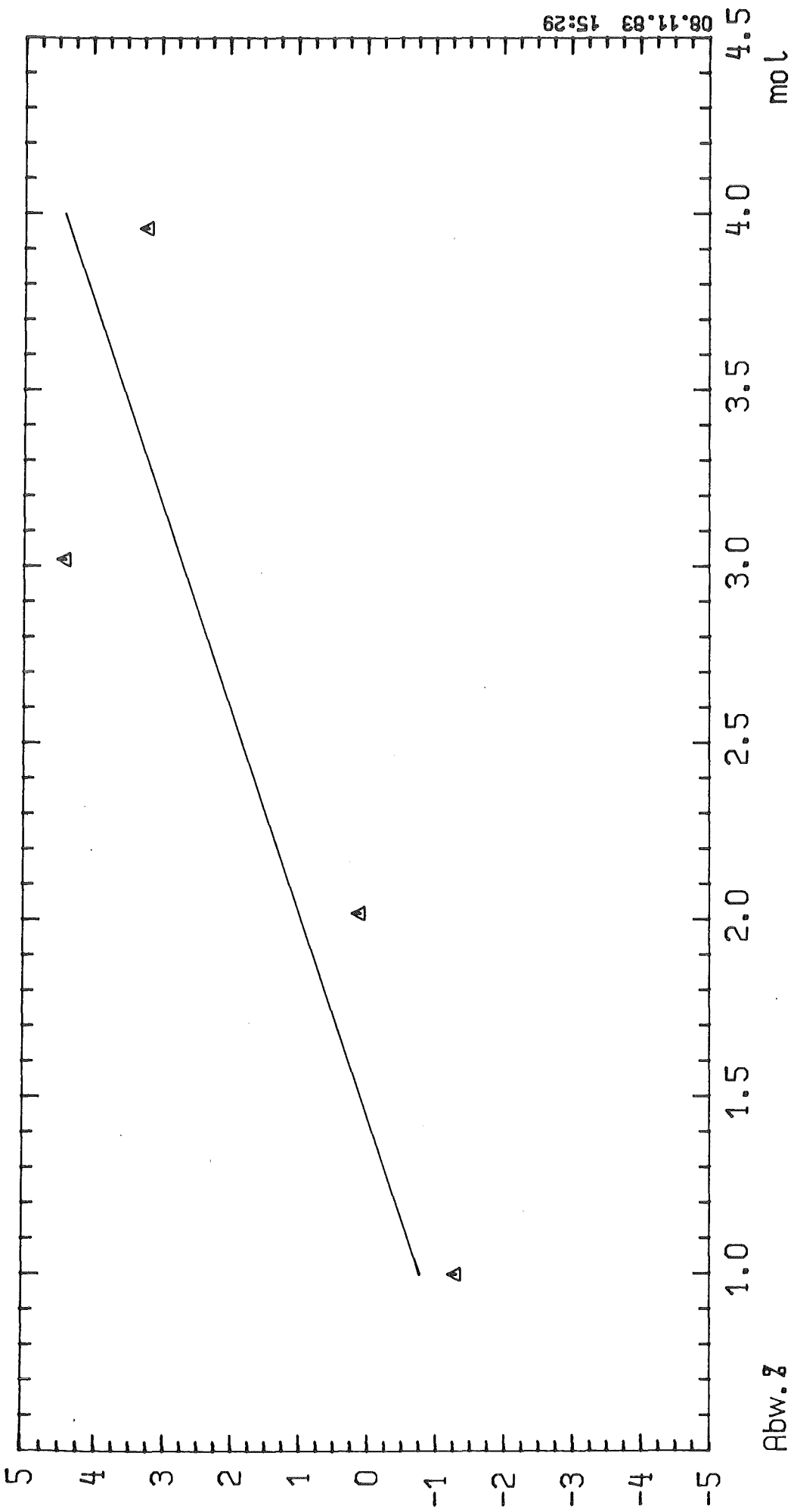
Abb. 9

*Temperaturabhängigkeit der Küvetteneinheit / Geh. abgekühlt*



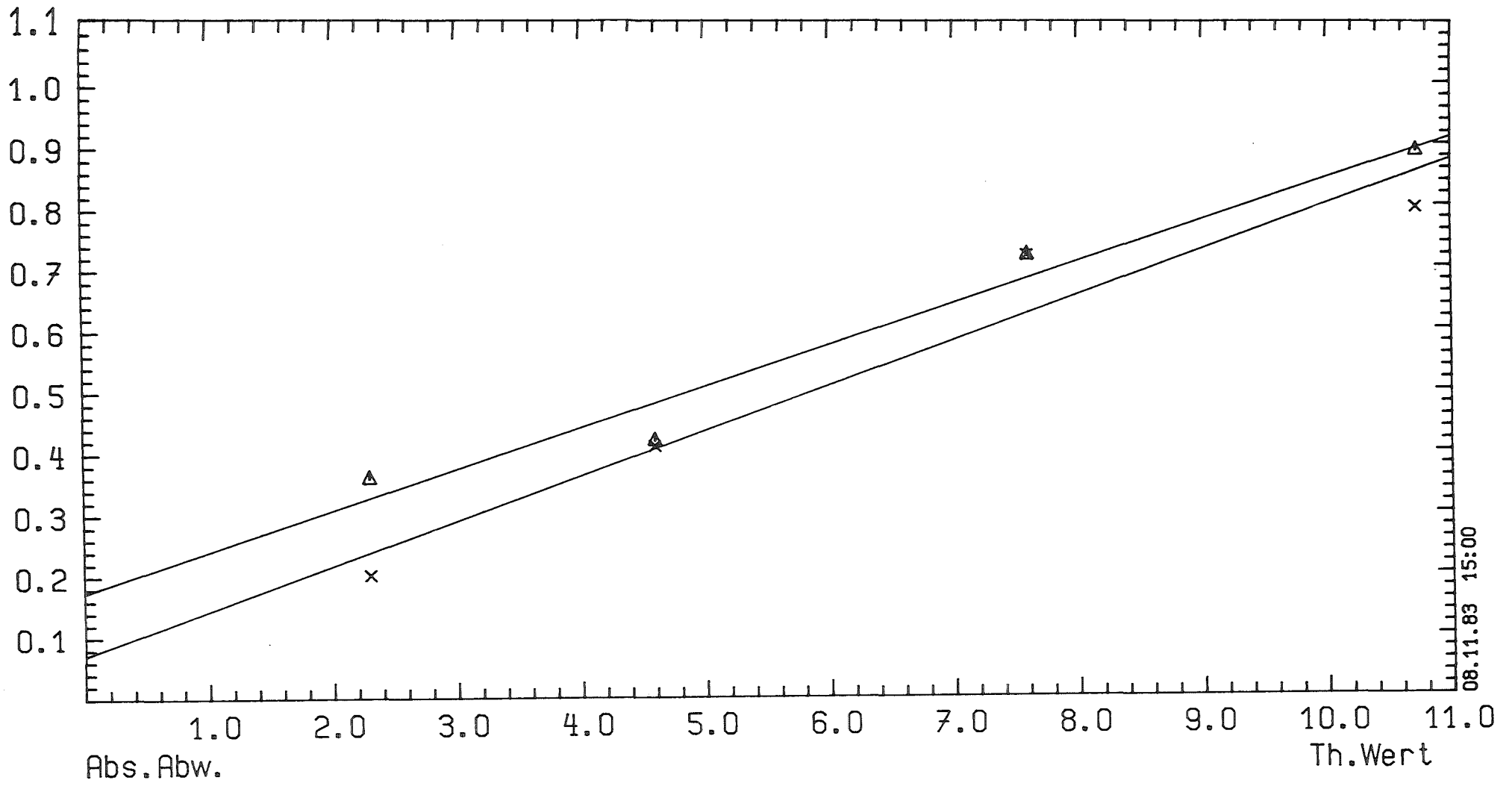
KIK  
TICH

Abb.10 Proz.Abw. U-VI (Säure 2 mol)



KISTICH

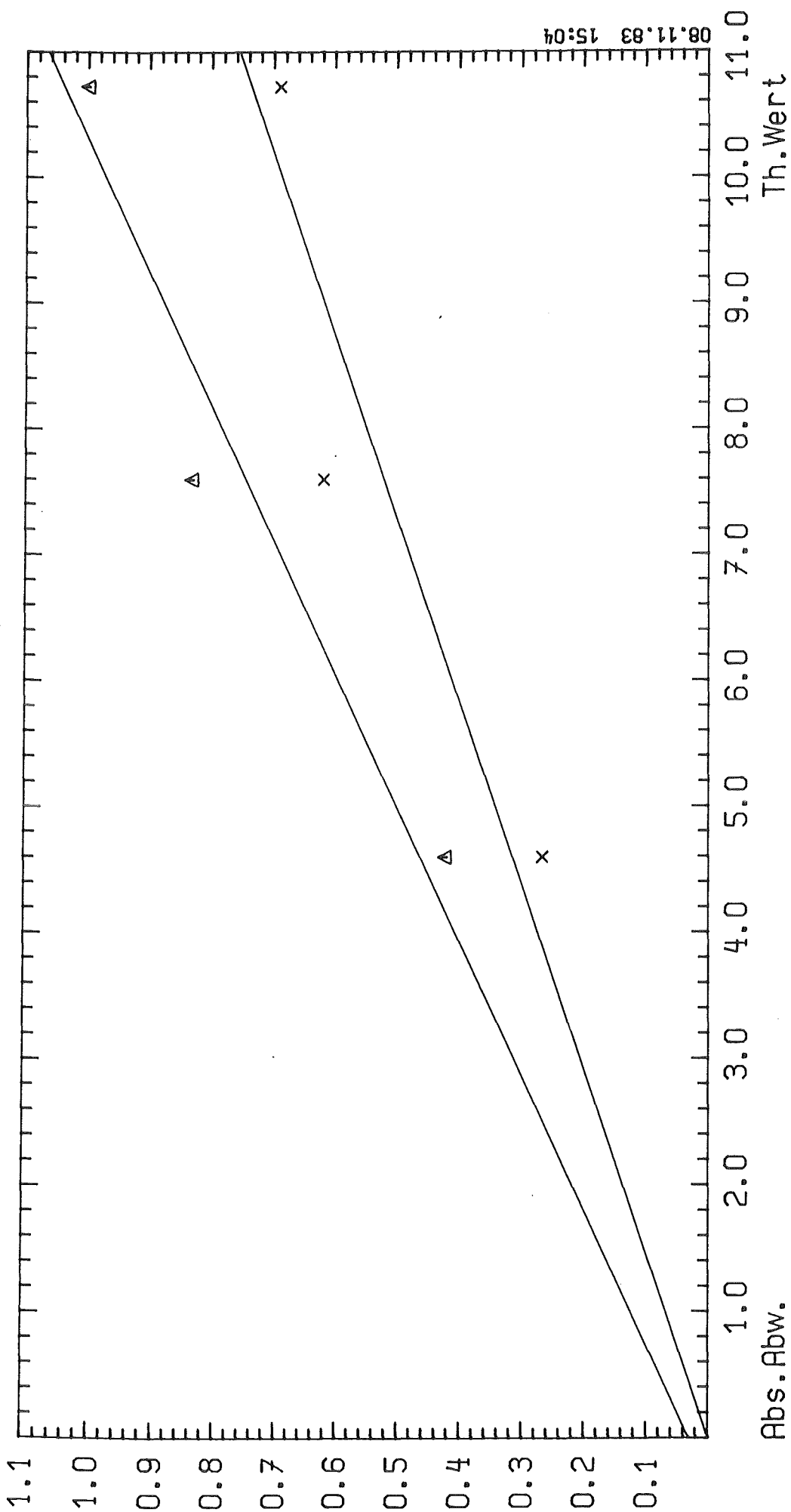
Abb. 11 Proz. Abw. U-VI (Säure 1-4 mol)



08.11.83 15:00

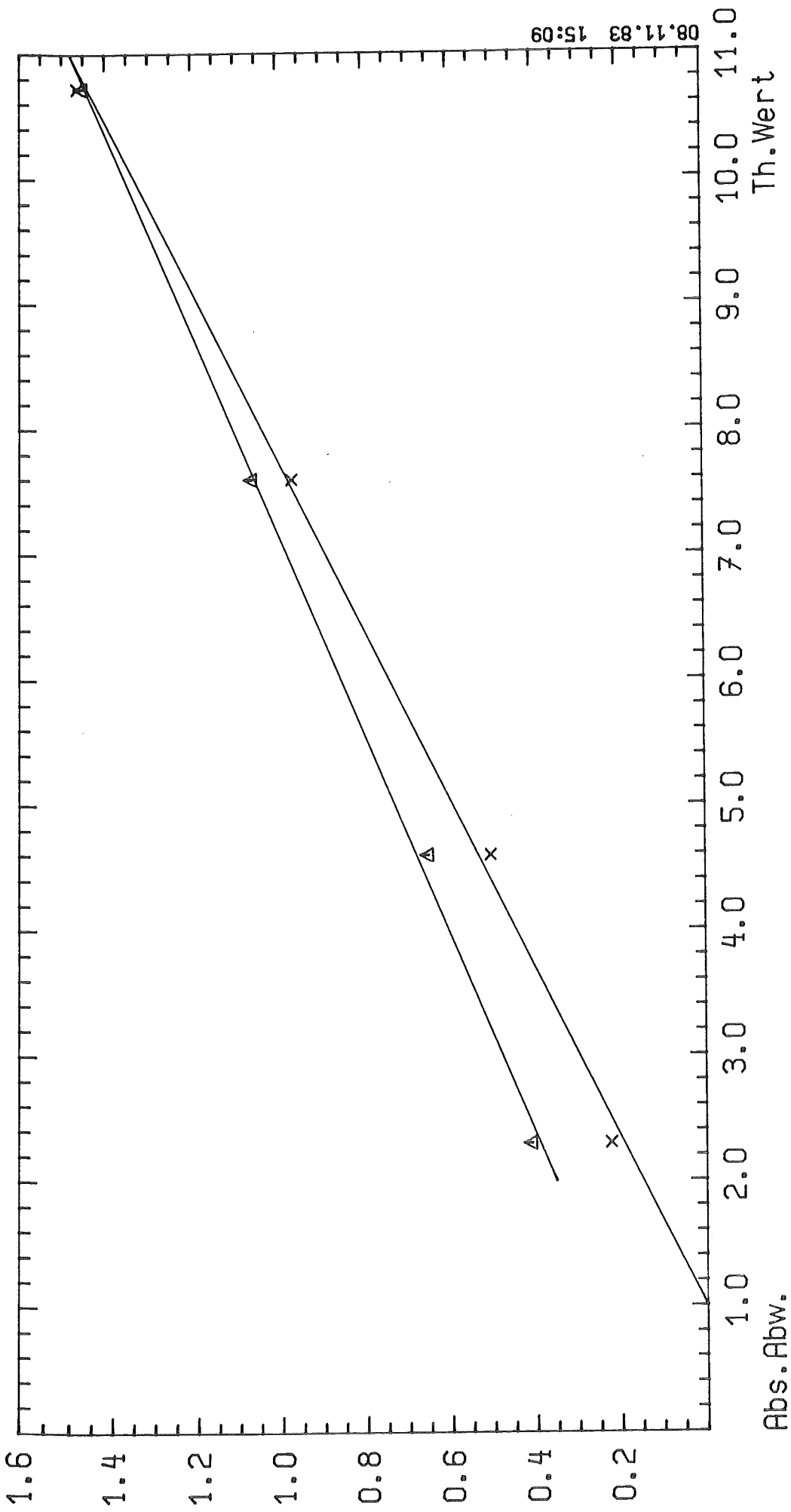


Abb.12 Abs. Abw. U-IV (Säure 2 mol, U-VI 10 mg/ml)



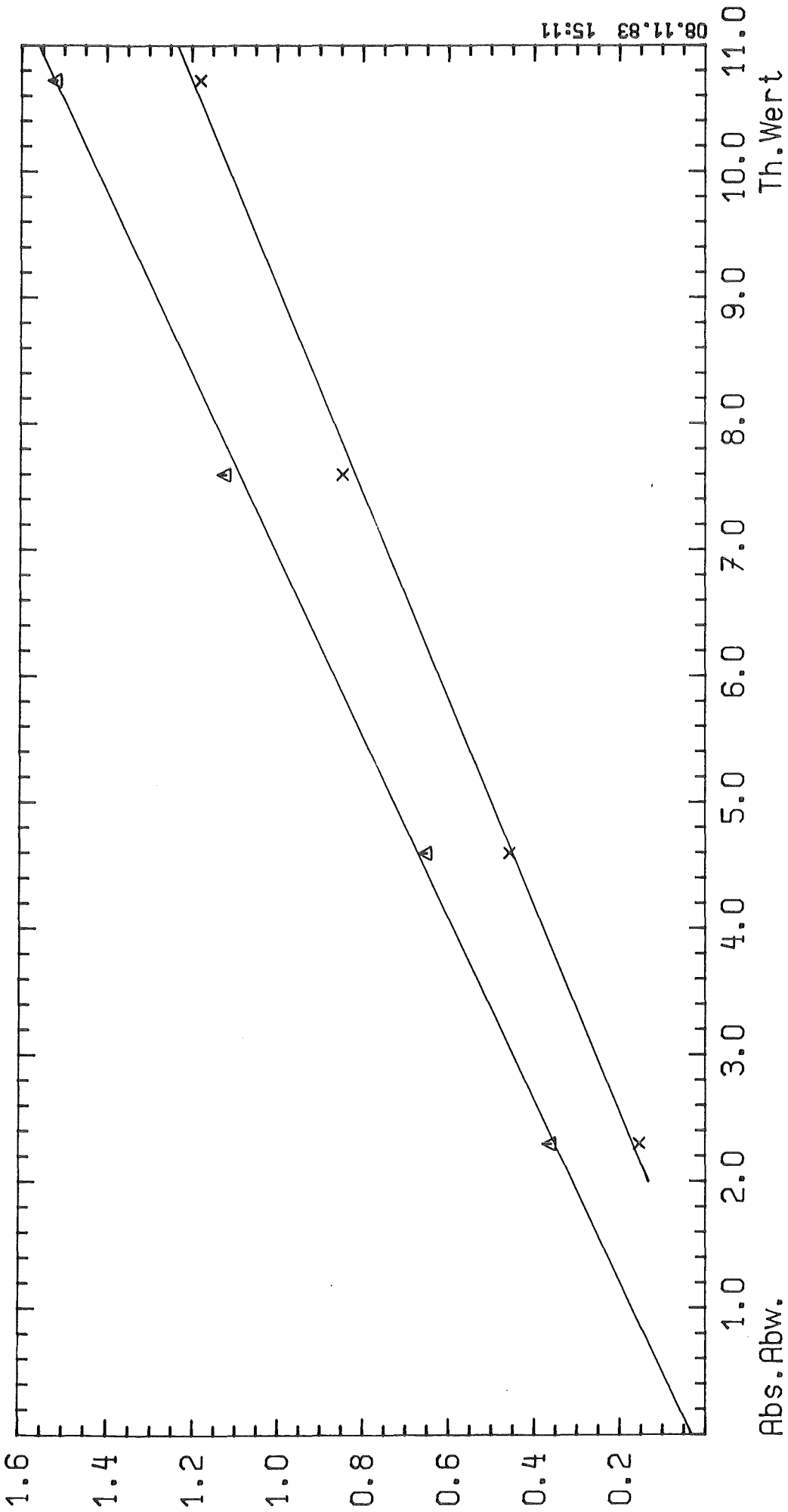
KJSTICH

Abb. 13 Abs. Abw. U-IV (Säure 2 mol, U-VI 20 mg/ml)



KKSTICH

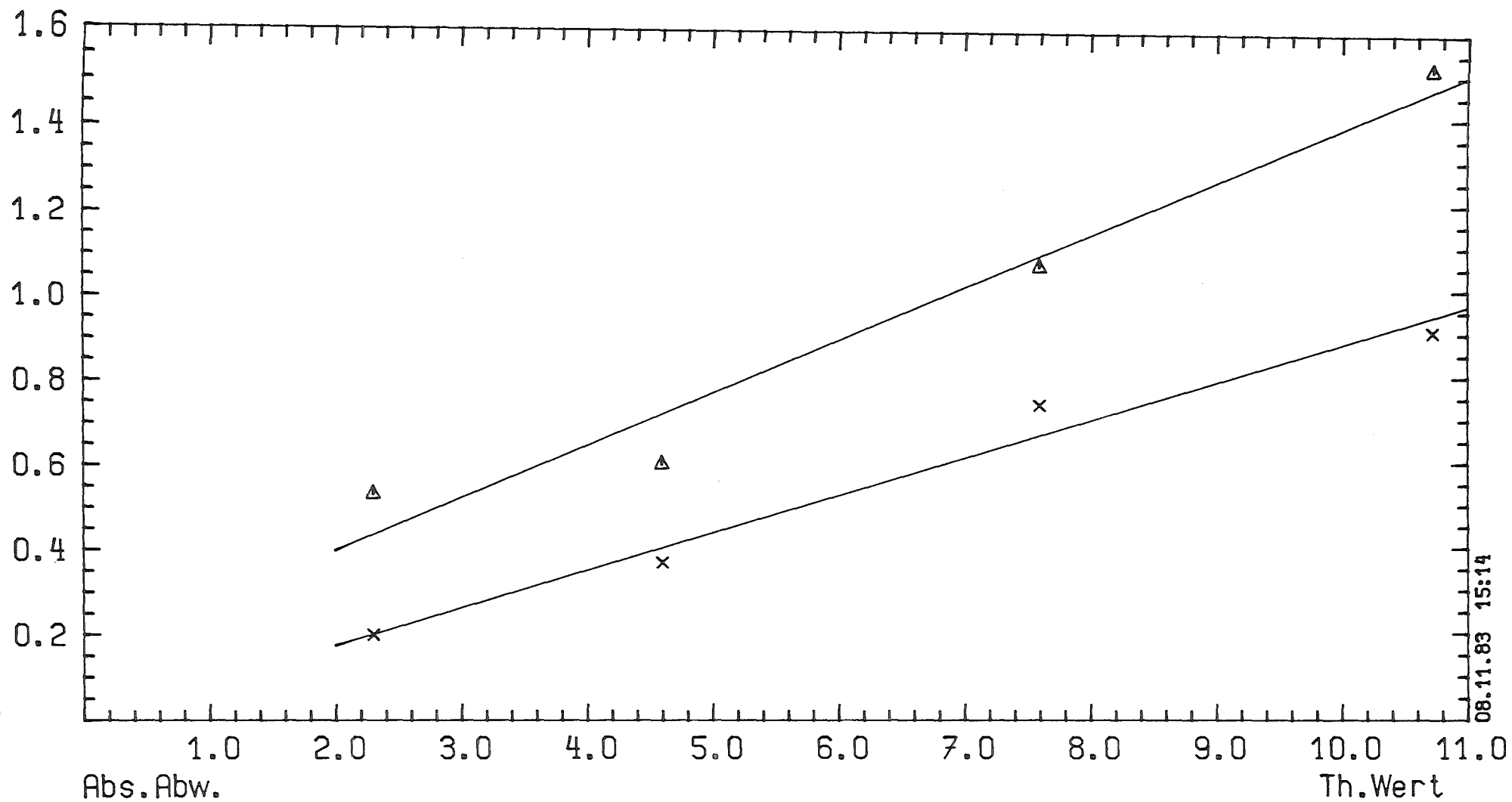
Abb. 14 Abs. Abw. U-IV (Säure 3 mol, U-VI 10 mg/mL)



KITZCH

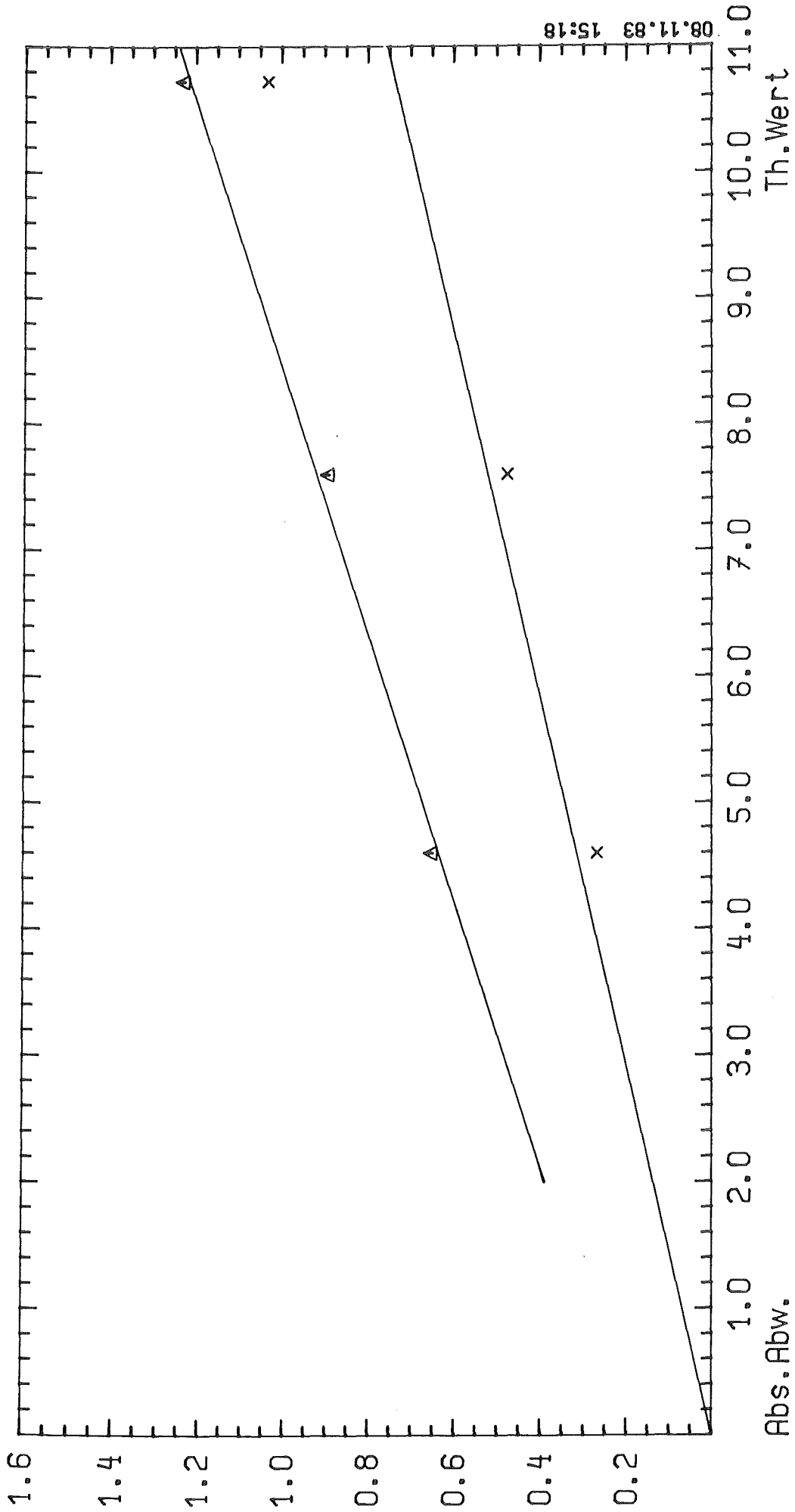
Abb. 15 Abs. Abw. U-IV (Säure 3 mol, U-VI 20 mg/mL)





KIK  
YHCH

Abb. 16 Abs. Abw. U-IV (Säure 4 mol, U-VI 10 mg/ml)



KIKTCH

Abb. 17 Abs. Abw. U-IV (Säure 4 mol, U-VI 20 mg/ml)

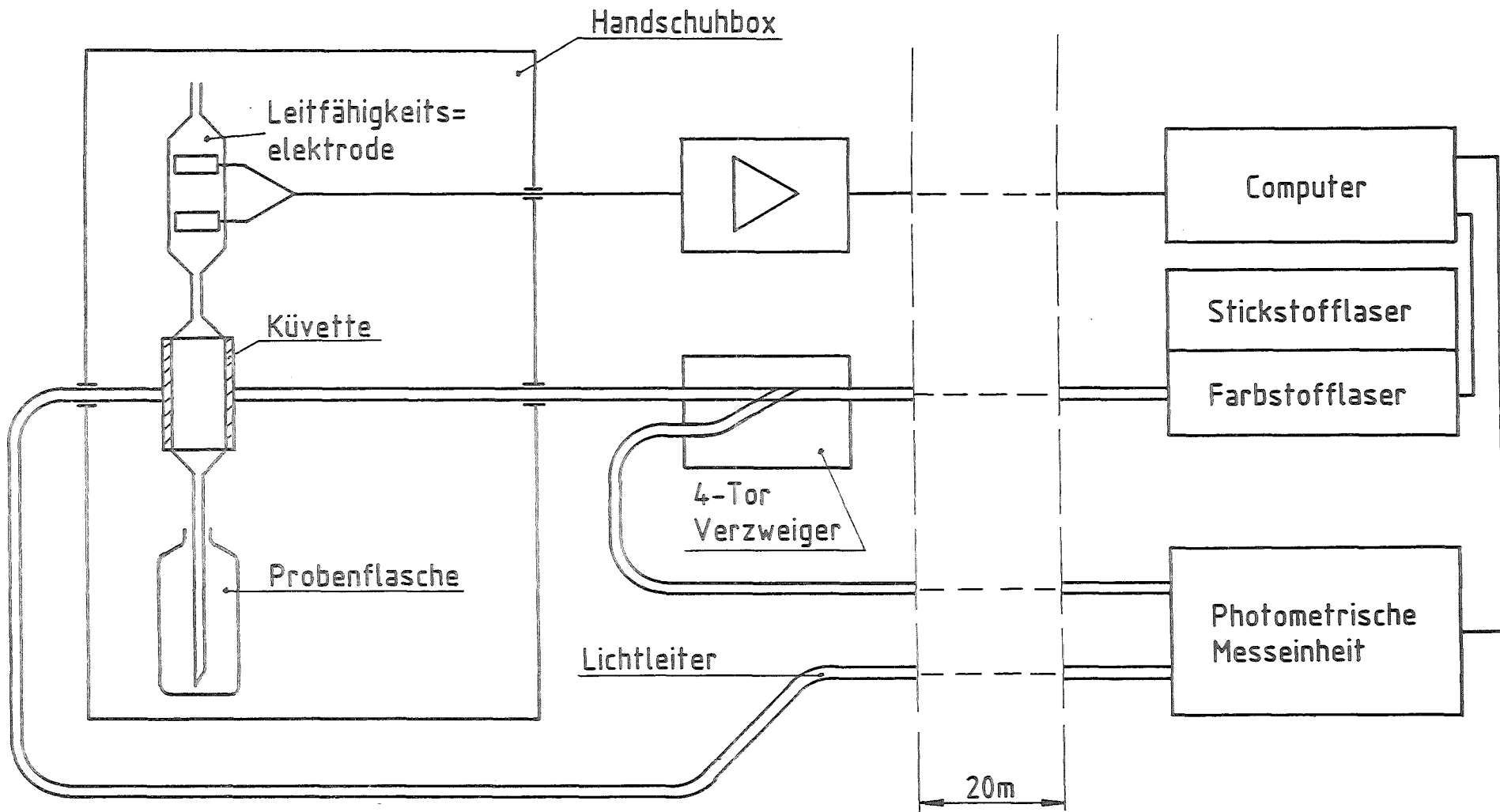
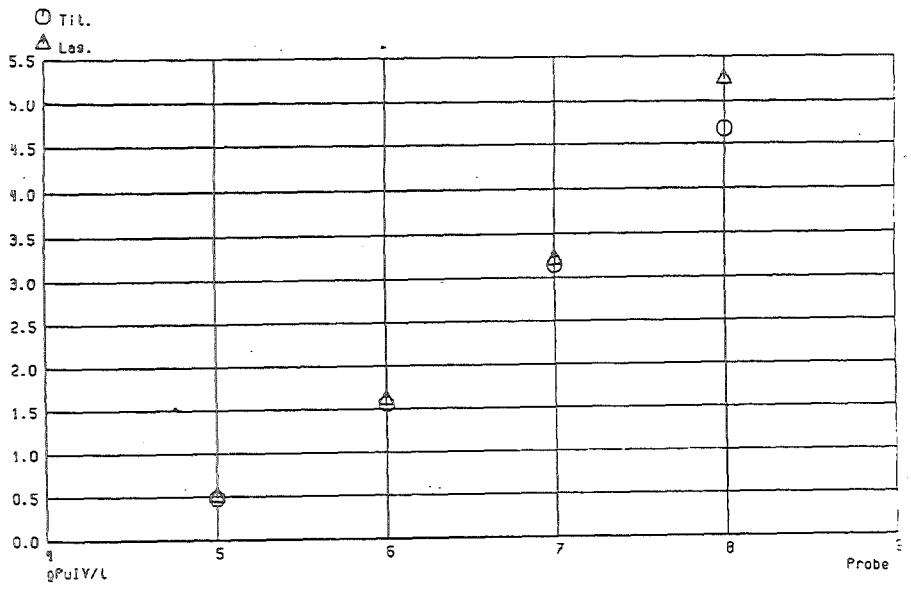
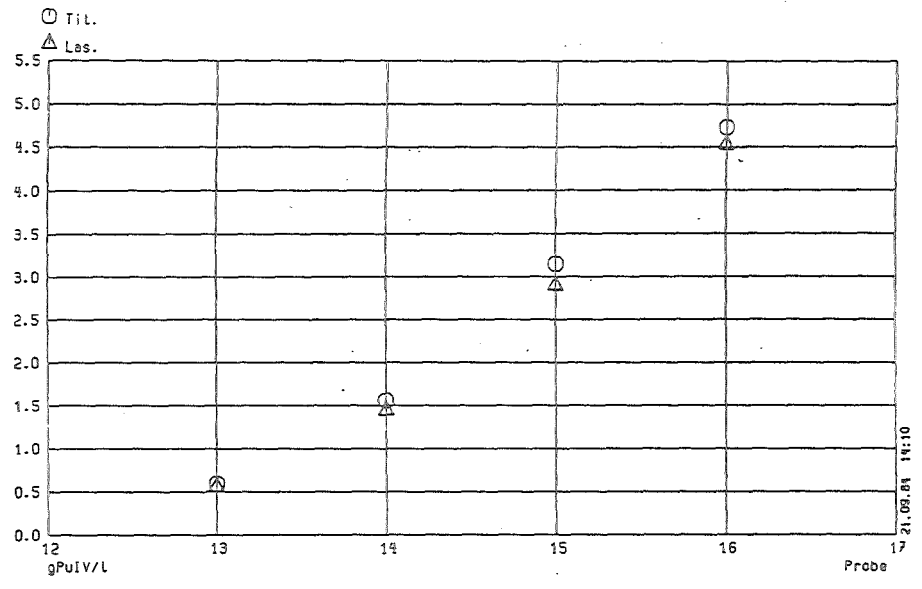


Abb. 18

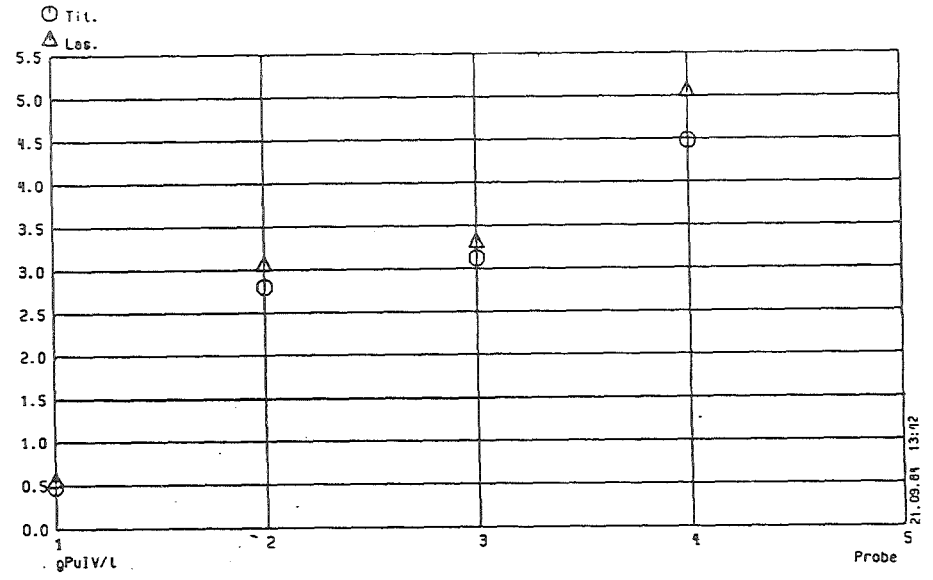
Meßanordnung



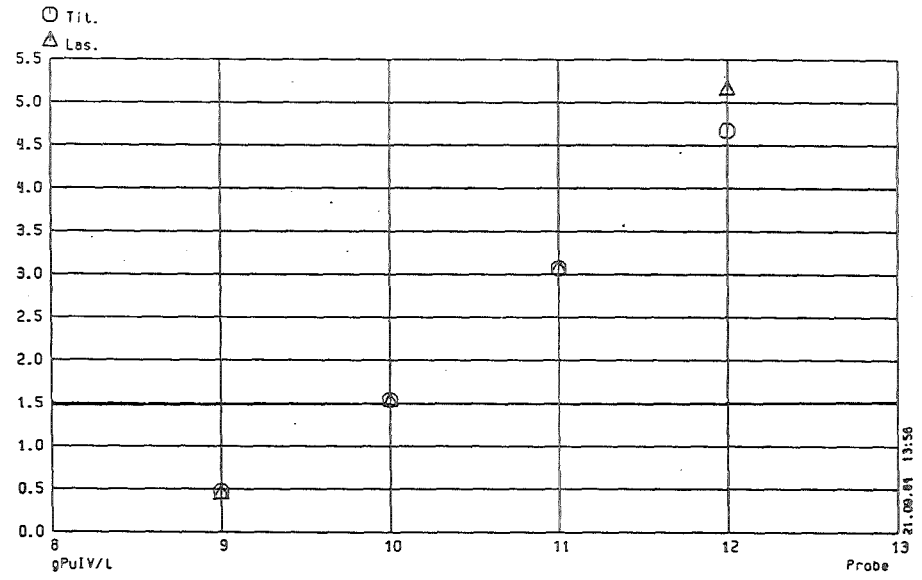
1.88 mol HNO<sub>3</sub>/L



3.65 mol HNO<sub>3</sub>/L



0.95 mol HNO<sub>3</sub>/L



2.81 mol HNO<sub>3</sub>/L

Abb. 19 Messungen an Pu-IV-Lösungen



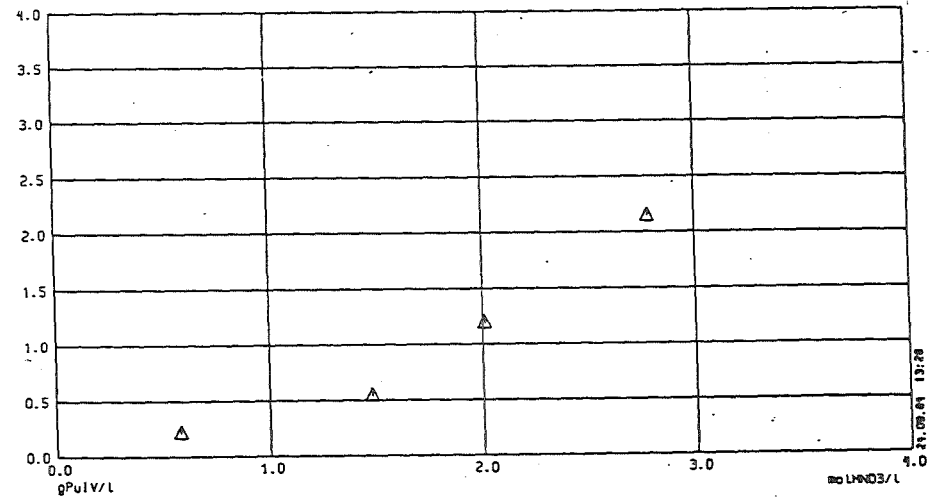
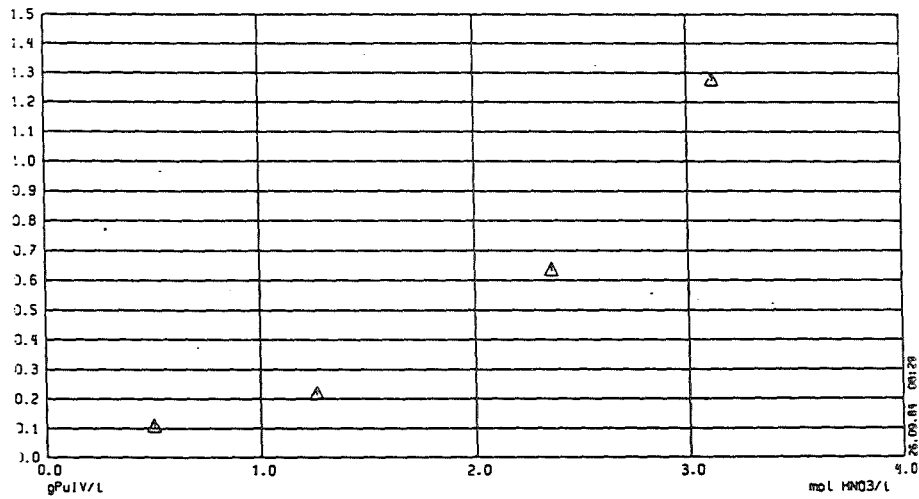
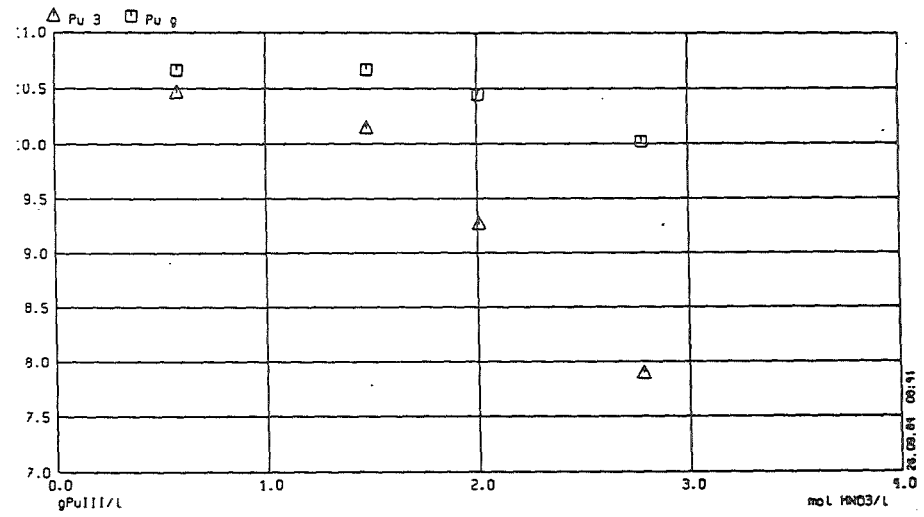
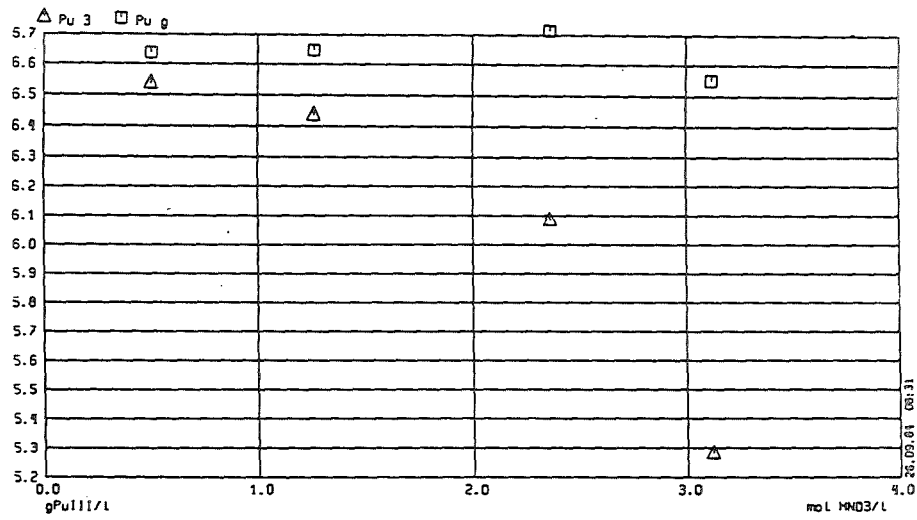


Abb. 21 Messungen an Pu-III/Pu-IV-Lösungen