

KfK 3852
Dezember 1984

Anwendungen der Laser- Raman- Spektroskopie im Kernbrennstoffzyklus

E. Gantner, D. Steinert, M. Freudenberger, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

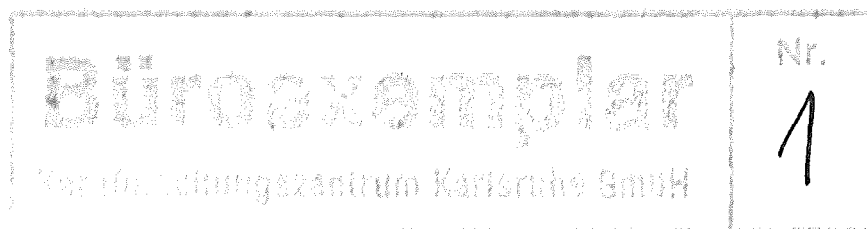
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3852

PWA 66/84

Anwendungen der Laser- Raman- Spektroskopie
im Kernbrennstoffzyklus

E. Gantner, D. Steinert, M. Freudenberger, H. J. Ache



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Mit einem Laser-Raman-Spektrometer, das auch mit einem Mikroskop für die Raman-Mikroanalyse ausgerüstet ist, wurden erste Untersuchungen zur Analyse flüssiger und fester Proben aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen durchgeführt. Bis jetzt wurde die Bestimmung von Uran sowie von Tributylphosphat und seinen Degradationsprodukten in simulierten organischen und wässrigen Prozeßlösungen untersucht und mit dem Laser-Mikroskop die Zusammensetzung zirkon- und molybdänhaltiger Fällungsprodukte analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden beschrieben.

Applications of Spontaneous Laser Raman Spectroscopy in the Nuclear Fuel Cycle

Abstract

With a commercially available laser Raman spectrometer combined with a microscope (Raman microprobe) the applicability of this method to the analysis of liquid and solid samples from nuclear fuel reprocessing has been studied. Till now, the determination of uranium, tributylphosphate, and its degradation products in simulated organic and aqueous process solutions has been investigated and precipitation products containing zirconium and molybdenum have been analyzed with the Raman microprobe. The results obtained are described.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Durchführung quantitativer Analysen mittels LRS	2
1.2	Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus und Zielsetzung dieser Arbeit	5
2.	Experimenteller Teil	6
2.1	Gerätebeschreibung	6
2.2	Herstellung der Meßproben	7
2.3	Durchführung und Auswertung der Ramanmessungen	9
3.	Ergebnisse und Diskussion	11
3.1	Bestimmung von TBP in Dodecan	11
3.2	Nachweis von DBP und MBP in alkalischen Lösungen	12
3.3	Bestimmung von U VI in salpetersaurer Lösung	14
3.4	Bestimmung von U VI in TBP - Dodecan	16
3.5	Nachweis von TBP in salpetersauren Lösungen	16
3.6	Erste Anwendungen der Raman- Mikroanalyse	17
4.	Weiteres Arbeitsprogramm	19
5.	Literatur	20

1. Einleitung

Die Raman-Spektroskopie hat seit den 60er Jahren einen starken Aufschwung erlebt, nachdem mit der Verfügbarkeit der lichtstarken Laser als Anregungsquelle die sehr schwachintensiven Ramanspektren (Ramanstreuquerschnitte sind um etwa 10-12 Zehnerpotenzen kleiner als die Wirkungsquerschnitte in der UV- oder Fluoreszenzspektroskopie) in Meßzeiten von Minuten erfaßt werden können. Damit hat diese molekülspektroskopische Methode auch für analytische Anwendungen Bedeutung erlangt.

Raman- und Infrarot-Spektroskopie sind zueinander komplementäre Methoden: Infrarotabsorption erfordert eine Änderung des Dipolmoments während der Schwingung, hingegen ist für das Eintreten der Ramanstreuung eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls beim Schwingungsvorgang erforderlich. Ob eine Schwingung im Raman- oder im Infrarotspektrum (oder in beiden) beobachtet werden kann, hängt daher von der Polarität und von der Symmetrie des betrachteten Moleküls ab. Allgemein gilt, daß nichtpolare und hochsymmetrisch aufgebaute Spezies (z.B. zahlreiche Oxianionen wie NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} usw.) am besten mittels Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) untersucht werden können, während sich im Infrarotspektrum vor allem die polaren Gruppen in einem Molekül erkennen lassen (symmetrische Schwingungen erscheinen bevorzugt im Ramanspektrum, antisymmetrische Schwingungen im Infrarotspektrum). Ein weiterer, für Anwendungen in der anorganischen Chemie bedeutsamer Unterschied zwischen den beiden schwingungsspektroskopischen Methoden ist die gute Eignung von Wasser als Lösungsmittel für Ramanmessungen.

Ausführliche Darstellungen der Grundlagen und apparativen Techniken der LRS sowie ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die hier nicht behandelt werden sollen, finden sich in großer Zahl in der Literatur der letzten 15 bis 20 Jahre. Stellvertretend seien hier nur die Bücher von Szymanski (1), Anderson (2) und Long (3) sowie die neueren Übersichtsartikel von Schrader (4,5) und Grasselli (6)

erwähnt; Übersichten über die aktuelle Literatur zur LRS mit Bezug zur analytischen Chemie erscheinen in zweijährigem Abstand in den "Fundamental Reviews" von Analytical Chemistry, z.B. (7).

Im folgenden sollen zunächst einige Aspekte diskutiert werden, die im Hinblick auf die analytische Anwendung der LRS von Bedeutung sind. Dabei wird ausschließlich auf die "normale" (spontane) LRS bzw. die in diesem Falle allein infrage kommende Messung von "Stokes"-Ramanspektren eingegangen, die auch bei der Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen angewandt wurde.

1.1 Durchführung quantitativer Analysen mittels LRS

Während sich die LRS ebenso wie die Infrarotspektroskopie sehr gut zur Identifizierung von Verbindungen eignet ("Fingerprint"-Charakter der Schwingungsspektren), ist ihr Einsatz in der quantitativen Analyse wesentlich problematischer. Hauptursachen hierfür sind die aus dem "Single Beam"-Charakter der LRS sich ergebenden Folgen - verschiedene Messungen können nicht direkt miteinander verglichen werden - sowie ihre vergleichsweise geringe Empfindlichkeit (Nachweisgrenzen in wässrigen Lösungen günstigenfalls 10^{-3} - 10^{-4} M), so daß sie für die Spurenanalyse praktisch nicht infrage kommt. Aus diesen Gründen sind bisher im Vergleich zur Infrarotspektroskopie nur verhältnismäßig wenige Anwendungsbeispiele beschrieben worden; erwähnt werden hier die Bestimmung verschiedener Anionen in wässrigen Lösungen (8,9,10) oder die Analyse von Gemischen aus Benzol und Alkylbenzolen (11).

Die im Zusammenhang mit Anwendungen der LRS in der quantitativen Analyse auftretenden Probleme und ihre Lösungsmöglichkeiten sind z.B. von Irish und Chen (12) ausführlich diskutiert worden. Im folgenden werden die wichtigsten Punkte kurz zusammengefaßt:

Da die Intensität I_R einer Ramanbande grundsätzlich der Konzentration C der zugehörigen Spezies direkt proportional ist, werden gemäß der Beziehung

$$I_R = J \cdot C \quad (1)$$

mit

J = spezifische (molare) Linienintensität

lineare Eichkurven, beobachtet über Konzentrationsbereiche bis zu 4 Zehnerpotenzen, erhalten. Die Proportionalitätskonstante J in Gleichung (1) hängt von Probenparametern wie Brechungsindex oder (chemische) Probenmatrix sowie von Instrumenteneigenschaften (Laserleistung, Zellen- und Spektrometergeometrie etc.) ab, die von Messung zu Messung variieren können und aus dem schon genannten Grund (fehlender Referenzstrahl) keinen direkten Probenvergleich zulassen. Zur Korrektur für diese Effekte durch Messung eines geeigneten Referenzsignals ist die Zugabe eines inneren Standards am günstigsten, der jedoch nicht mit der Probenmatrix in chemische Wechselwirkung (z.B. Hydrolyse, Komplexbildung usw.) treten darf. Häufig angewandte Substanzen sind CCl_4 bei organischen Proben und ClO_4^- , seltener NO_3^- , bei wässrigen Lösungen. In verdünnten Lösungen können auch Banden des Lösungsmittels als innerer Standard verwendet werden (13). Falls interne Standardisierung nicht möglich ist, kann auch ein externer Standard verwendet werden, jedoch muß dann für unterschiedliche Brechungsindizes korrigiert werden; ferner ist u.a. auf eine genau reproduzierbare Positionierung der Probenzellen zu achten (14).

Als Maß für die in Gleichung (1) auftretende Ramanintensität I_R wird üblicherweise die für den Untergrund korrigierte Bandenfläche herangezogen, da Form und Breite der Ramanbanden von der chemischen Probenmatrix beeinflusst werden können und eine Auswertung über die Höhe der Banden somit zu fehlerhaften Ergebnissen führen würde (12). Im Falle von Banden totalsymmetrischer Schwingungen, z.B. von Oxi-anionen wie NO_3^- oder SO_4^{--} , kann jedoch die Messung der Höhen zu statistisch besseren Ergebnissen führen (günstigeres Signal / Untergrundverhältnis), da die Form derartiger Banden durch die chemische Matrix kaum beeinflusst wird (15).

Die zweite neben dem Problem der Standardisierung bei der Durchführung quantitativer Analysen bedeutsame Limitierung der Methode ist ihre geringe Empfindlichkeit und die damit verbundene schlechte Reproduzierbarkeit bereits im Bereich von Konzentrationen um 0,1 M. Wie schon erwähnt, liegen die Nachweisgrenzen nur in den günstigsten Fällen zwischen 10^{-3} und 10^{-4} M, sonst um 10^{-1} bis 10^{-2} M, so daß die Optimierung des gütebestimmenden Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses zur Erzielung guter Ergebnisse bei quantitativen Ramanmessungen besonders wichtig ist (16). In diesem Zusammenhang ist z.B. bei der Messung von Lösungen durch vorherige Filtration auf möglichst weitgehende Freiheit von mikroskopisch kleinen Partikeln zu achten, die zu einem erheblich erhöhten Untergrund durch Mie-Streuung Anlaß geben (selbst in Lösungen reiner Verbindungen kann der Streuuntergrund durch Filtration über ein 0,2 μm -Porenfilter bis um den Faktor 10 verringert werden!). Von Hohimer (17) wird jedoch auch darauf hingewiesen, daß bei mäßig langen Meßzeiten Geräteinstabilitäten u.ä. während der Messung zu größeren Fehlern führen können, als anhand einer rein statistischen Betrachtung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses zu erwarten ist. Eine Verbesserung dürfte hier in Zukunft die Simultanmessung mit optischen Vielkanaldetektoren bringen.

Aufgrund dieser ungünstigen Verhältnisse werden bei quantitativen Anwendungen der spontanen LRS Reproduzierbarkeiten (relative Standardabweichung) von 5 bis zu 20 % als realistisch angesehen, jedoch werden in Einzelfällen, so z.B. bei der Bestimmung von Anionen mit Konzentrationen $\geq 10^{-2}$ M in wässriger Lösung (15) auch kleinere Streuungen (bis 5 %) angegeben.

Als weitere Verfahrensgrenzen, die insbesondere die Nachweisempfindlichkeit der Methode drastisch verschlechtern können, müssen schließlich noch das Auftreten von Fluoreszenzeffekten sowie die Probleme bei der Messung intensiv farbiger Proben genannt werden. Das Auftreten der i.a. um Größenordnungen intensiveren Fluoreszenz kann das Ramanspektrum völlig überdecken, jedoch läßt sich dieser Effekt häufig durch Probenanregung mit einer möglichst langwelligen Laserlinie ausschalten, deren Energie zur Fluoreszenzanregung nicht mehr ausreicht.

Bei der Messung farbiger Proben besteht das Problem der u.U. völligen Absorption der anregenden Strahlung und des Streulichts, so daß kein Ramanspektrum beobachtet werden kann. Auch hier läßt sich durch geeignete Wahl einer Anregungswellenlänge, die in der Probe möglichst wenig absorbiert wird, zumindest in Grenzen Abhilfe schaffen.

1.2 Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus und Zielsetzung dieser Arbeit

Bisherige Anwendungen der spontanen LRS im Kernbrennstoffzyklus beschränken sich im wesentlichen auf die Bestimmung verschiedener Oxianionen in flüssigen radioaktiven Abfallproben nach vorheriger Filtration (15,18). Daneben wurde die Raman-Mikroanalyse, die in Abschnitt 3.6 näher behandelt wird, zur Identifizierung ramanaktiver Spezies in Rückstandsproben aus dem TMI-Unfall eingesetzt (19).

In einer ausführlichen Studie von Hohimer (17), die sich mit der Anwendbarkeit laserspektroskopischer Methoden in der Analytik und Prozeßüberwachung in einer Wiederaufarbeitungsanlage befaßt, werden u.a. die Einsatzmöglichkeiten der spontanen LRS diskutiert. Als mögliche Anwendungen dieser Methode sieht der Autor dieser Studie die Bestimmung von U und Pu (Valenzmonitor), von Tributylphosphat und anderen Spezies in wässrigen und organischen Prozeßlösungen im Labor und eventuell auch im On-Line-Betrieb.

Das Ziel eigener Arbeiten ist es, die Anwendbarkeit der spontanen LRS zur Analyse makroskopischer und mikroskopischer Proben aus der Wiederaufarbeitung systematisch zu untersuchen. Dafür steht ein Ramanspektrometer mit einem Ar^+ -Laser zur Verfügung, das sich seit März 1983 in Betrieb befindet und das seit Anfang 1984 auch mit einem Mikroskop für die Ramanmikroanalyse ausgerüstet ist. Mit diesem Gerät, das zur Zeit noch aus Platzgründen nur inaktiv betrieben werden kann, wurde bisher an simulierten wässrigen und organischen Prozeßlösungen im wesentlichen die Bestimmung von U VI sowie von Tributylphosphat und seinen Degradationsprodukten untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sowie erste Anwendungsbeispiele der Ramanmikroanalyse werden in diesem Bericht beschrieben.

2. Experimenteller Teil

2.1 Gerätebeschreibung

Zur Verfügung steht ein automatisiertes Ramanspektrometer Typ U-1000 der Fa. Instruments S.A. (Hersteller: Jobin-Yvon/Frankreich), dessen schematischer Aufbau in Abbildung 1 dargestellt ist und das im wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:

- 1 m-Doppelmonochromator mit Wellenzahlantrieb (Schrittmotorsteuerung) und zwei holographischen Plangittern (1800 Linien/mm); Auflösung: besser $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (579,1 nm Hg-Linie); Streulichtunterdrückung: 10^{-14} (20 cm^{-1} Abstand von der Rayleigh-Linie); montiert auf schwingungsisoliertem Gerätetisch
- am Monochromator adaptierte Makroprobenkammer für feste und flüssige Proben (Zelle oder Kapillare) mit F/1,8-Sammellinse für Streulicht; 90° (Streulicht)- und 180° (Laserlinie)-Sammelspiegel und Probenhalterung mit XYZ-Justiermöglichkeit
- Photomultiplier mit GaAs-Photokathode zum Lichtnachweis mit Peltierkühlung (bis -20°C); zusätzliche Adaption eines optischen Vielkanaldetektors (Diode Array-System) ist vorgesehen
- Columbia-Computer Typ 964 (128 K Speicher) mit Doppel-Floppy-Disk-Laufwerk zur Programm- und Datenspeicherung für die Spektrometersteuerung, Datenerfassung und -auswertung sowie zugehörige Steuer- und Auswertesoftware
- Drucker und Digitalplotter zur Datenausgabe.

Als Anregungsquelle dient ein 12 W Ar^+ -Laser Typ 171-07 (Hersteller: Spectra Physics) in Verbindung mit einem Prismenvormonochromator (Transmission 75 %) zur Ausblendung von Plasmalinien, der im "Single Line"-Betrieb folgende Leistungen liefert:

514,5 nm:	5,20 W	488,0 nm:	4,70 W
501,7 nm:	1,00 W	476,5 nm:	1,95 W
496,5 nm:	1,75 W	457,9 nm:	0,95 W

Für die Raman-Mikroanalyse ist ein Mikroskop (Hersteller: Nacet/Frankreich) mit maximal 1000-facher Vergrößerung für Transmissions- und Reflexionsmessung (Laser- und Weißlicht) an das Spektrometer adaptiert, das mit einem 10 x 10 cm-Bildschirm zur optischen Darstellung des beleuchteten Objekts ausgerüstet ist. Der Ausbau zur Bildwiedergabe auf Videomonitor nach elektronischer Signalumwandlung / Verstärkung ist möglich.

2.2 Herstellung der Meßproben

a) Chemikalien und Reagentien

Für die Untersuchungen wurden soweit verfügbar p.a.-Substanzen verwendet. Die Messungen mit Monobutylphosphat (MBP) und Dibutylphosphat (DBP) erfolgten mit gereinigten Fraktionen dieser Verbindungen (Reinheitsgrad $\geq 99\%$), die uns von Herrn Dr. Stieglitz, IHCH-KfK, zur Verfügung gestellt wurden.

b) Tributylphosphat (TBP) in Dodecan

Zur Erstellung einer Eichkurve wurden Proben mit TBP-Gehalten zwischen 10 und 30 Vol.-% in Dodecan hergestellt und jeweils 10 ml dieser Eichlösungen mit 0,5 ml CCl_4 als internem Standard versetzt.

c) DBP und MBP in alkalischer Lösung

Zur Messung der Ramanspektren der beiden Ester wurden Lösungen mit jeweils ca. 50 mg Ester/ml in 2 M NaOH hergestellt, da ihre Messung in reiner Form wegen starker Fluoreszenz Schwierigkeiten bereitet. Im Falle von DBP wurden ferner zur Aufnahme einer Eichkurve mehrere Proben mit 5 bis 50 mg DBP/ml in 1 M NaOH hergestellt und jeweils 10 ml dieser Eichlösungen mit 0,5 ml Na_2SO_4 -Lösung (1 M) als internem Standard versetzt.

d) Uranylнитрат in TBP-Dodecan-Gemischen

Aus einer Uranylнитратlösung in 3 M HNO_3 ($c_U = 200$ mg/ml) wurde das Uran mit 20 Vol.-% TBP in Dodecan extrahiert und so eine Lösung mit ca. 50 mg U VI/ml organische Phase (indirekt bestimmt durch Ramanmessung des restlichen Urangehalts der wässrigen Phase nach Zugabe von Perchlorat als internem Standard) erhalten. Zur Aufnahme einer Eichkurve wurden aus dieser Lösung durch Verdünnen mit dem Extraktionsmittel Eichproben mit Urangehalten zwischen 5 und 50 mg/ml hergestellt.

e) Uranylнитрат in salpetersauren Lösungen

Für Eichmessungen wurden Eichproben mit 0,1 mg U/ml bis 100 mg U/ml in 1 M HNO_3 unter Zusatz von Perchlorat als internem Standard hergestellt. Daneben wurden zur Untersuchung des Einflusses der HNO_3 -Konzentration sowie von U IV auf die U VI -Bestimmung Eichlösungen konstanter U VI-Konzentration in 1 M - 7 M HNO_3 sowie verschiedener U IV-Gehalte (bis 120 mg U IV/ml) in 1 M HNO_3 hergestellt. Die U IV-Lösung wurde durch elektrolytische Reduktion von 1 M salpetersaurer Uranylнитратlösung in Gegenwart von Hydrazin zur Nitritzerstörung mit einer Ausbeute um 90 % erhalten. Der U IV-Gehalt bzw. der restliche U VI-Gehalt dieser Lösung wurde durch potentiometrische Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (U IV) bzw. durch Röntgenfluoreszenzanalyse (Gesamturan) bestimmt.

f) TBP in salpetersauren Lösungen

Zur Untersuchung der Möglichkeit des ramanspektrometrischen Nachweises von TBP in wässrigen Phasen wurden gesättigte Lösungen von TBP in verdünnter Salpetersäure (bis 3 M HNO_3) hergestellt und für die Messungen mit wässrigem Silberhydroxol versetzt. Die Herstellung der Silberhydrosole und die Durchführung dieser Versuche sind an anderer Stelle (20) näher beschrieben.

g) Proben für die Ramanmikroanalyse

Für die Ramanmikroanalyse erwies sich das Aufbringen der zu untersuchenden Partikel auf gewöhnliche Objektträger aus Glas als völlig ausreichend. Für erste Tests der Mikroanordnung wurden auf diese Weise Proben verschiedener anorganischer Verbindungen (Nitrate, Sulfate, Phosphate) sowie von Partikeln von Fällungsprodukten aus Zr/Mo-haltigen salpetersauren Lösungen (getrocknet und nach Glühen) präpariert.

2.3 Durchführung und Auswertung der Ramanmessungen

a) Messung flüssiger Proben

Zur Messung wurden jeweils 3 ml der Lösungen in 10 x 10 mm-Standardküvetten aus Glas eingefüllt und diese auf dem justierbaren Probentisch der Makroprobenkammer symmetrisch zum Verlauf bzw. Fokus des anregenden Laserstrahls angebracht. Im Falle der UV-haltigen Proben wurden die Küvetten wegen der starken Lichtabsorption in den tiefgrünen Lösungen so angeordnet, daß der Weg der zu messenden Streustrahlung durch die Lösung möglichst kurz war (Randeinstrahlung). Die Optimierung der Streulichterfassung erfolgte stets mit Hilfe der vor dem Spektrometereintrittsspalt befindlichen Sammeloptik (Einstellen einer Referenzbande auf maximale Intensität).

Zur Probenanregung wurde üblicherweise die 514,5 nm-Linie des Ar⁺-Lasers benutzt, da mit ihr - wie Vorversuche ergaben - das günstigste Signal-zu-Untergrund-Verhältnis erhalten wurde. Die Laserleistung wurde - probenabhängig - auf 500 bis 2000 mW eingestellt, wobei z.B. Proben aus der gleichen Eichreihe stets bei gleicher Leistung gemessen wurden. Alle Messungen wurden rechnergesteuert unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Spaltweiten:	500 µm (ca. 5 Wellenzahlen)
Integrationszeiten:	0,2 - 1 sec (abhängig von der Signalintensität)
Inkrementbreite:	1 Wellenzahl
Multiplierspannung:	1800 V

Die Aufnahme der Spektren dauerte - abhängig vom erfaßten Wellenzahlenbereich - zwischen etwa 5 und 20 min. Im Falle schwacher Intensitäten wurden zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses 3 Spektren hintereinander gemessen und aufsummiert ("Signal Averaging"). Die gemessenen Spektren wurden i.a. vor der Auswertung auf Floppy-Disks abgespeichert.

b) Messung der Mikroproben

Für die Mikroramananalyse wird der mit dem Probenmaterial belegte Objektträger unter dem gewünschten Objektiv (4-fach bis 80-fach entsprechend einer Gesamtvergrößerung bis 1000-fach) auf dem Objektträgertisch angebracht und die zu untersuchenden Partikel unter Weißlichtbeleuchtung im Durchlicht (Auflichtmessungen sind mit dem zur Zeit vorhandenen Sichtdiaphragma wegen zu geringer Lichtstärke kaum möglich) auf die Bestrahlungsposition (Laserfokus) einjustiert. Dann wird der Laserstrahl nach Betätigen der Strahlumlenkvorrichtung über die Mikroskopoptik auf die Probe gelenkt, über die auch das von der Probe ausgehende Streulicht in das Spektrometer gelangt. Die Aufnahme des Spektrums selbst wird wie bereits unter a) beschrieben durchgeführt. Wegen der hohen thermischen Belastung der Probenpartikel bei extremer Fokussierung des anregenden Laserstrahls (im μm -Bereich) werden die bei diesen Untersuchungen auf die Probe gelangenden Laserleistungen maximal auf etwa 80 mW begrenzt.

c) Auswertung der Ramanspektren

Zur Auswertung werden die aufgenommenen Ramanspektren auf dem Bildschirm des Columbia-Rechners dargestellt (Ordinaten- und Abszissenbereich innerhalb des Spektrums beliebig wählbar) und mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Auswerteprogramme z.B. die Lage der Bandenmaxima (in Wellenzahlen) sowie die für linearen Untergrund korrigierbaren Intensitäten der interessierenden Ramanbanden (Zahl der gemessenen Photonen bei Messung mittels Photon-Counting Technik) ermittelt.

Die Ergebnisse werden am Bildschirm angezeigt und können zusätzlich über den Drucker ausgegeben werden; die Spektren lassen sich mit dem Digitalplotter (Abszisse: Wellenzahlen von links nach rechts abnehmend entsprechend der Konvention für die Darstellung von Stokes-Ramanspektren; Ordinate: Intensität, linear oder logarithmisch) dokumentieren.

Für die Aufstellung der Eichkurven wurden die durch Integration erhaltenen Nettointensitäten der Ramanbanden der interessierenden Verbindung durch die entsprechenden Bandenintensitäten des internen Standards dividiert. Dieser Quotient wird über der Konzentration der gemessenen Spezies aufgetragen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bestimmung von TBP in Dodecan

TBP, das im Gemisch mit langkettigen Alkanen wie z.B. Dodecan als Extraktionsmittel im Purex-Prozeß Verwendung findet, wird üblicherweise gaschromatographisch bestimmt (21). Eine mögliche Bestimmung durch Ramanmessung dürfte hier vor allem den Vorteil der einfachen Durchführbarkeit bieten.

Die Ramanspektren von reinem TBP und Dodecan sind in den Abbildungen 2a und 2b dargestellt; beide weisen große Ähnlichkeit miteinander auf, da die intensivsten Banden des TBP ebenfalls auf Schwingungen des organischen Rests im Molekül zurückzuführen sind. Die einzigen im TBP-Spektrum nicht oder nur geringfügig durch Dodecan gestörten und somit allein für eine quantitative Auswertung infrage kommenden Banden sind die allerdings nur mäßig intensiven, sich teilweise überlappenden Banden bei 722 cm^{-1} und 770 cm^{-1} , die nach Baudler (22) auf P-OC-Schwingungen im TBP-Molekül zurückzuführen sind. Als interner Standard ist CCl_4 gut geeignet, dessen intensivste Bande bei 459 cm^{-1} im TBP-Dodecan-Gemisch ohne Störung gemessen werden kann und

seinerseits auch die TBP-Bestimmung nicht stört. Abbildung 3 zeigt das Ramanspektrum von 20 Vol.-% TBP-Dodecan mit CCl_4 (0,5 ml auf 10 ml des Gemisches) als internem Standard. Da im übrigen alle Banden von Dodecan durch Banden des TBP überlagert sind, läßt sich der Lösungsmittelgehalt auf diesem Wege nicht messen.

Die mit dieser Methode im Konzentrationsbereich von 10 bis 30 Vol.-% TBP für die Banden bei 722 cm^{-1} und 770 cm^{-1} erhaltenen Eichkurven sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Abweichungen von den "besten" Geraden bewegen sich in beiden Fällen innerhalb $\pm 10 \%$.

Die Auswertung dieser Eichmessungen ergab ferner, daß die Intensität der diffusen Bande bei ca. 1450 cm^{-1} (ebenfalls bezogen auf CCl_4), die sowohl von TBP als auch von Dodecan herrührt und die auf C-H-Deformationsschwingungen zurückzuführen ist, über den untersuchten TBP-Konzentrationsbereich (10 - 30 Vol.-%) innerhalb etwa 2-3 % konstant bleibt und somit grundsätzlich auch als Referenzbande herangezogen werden kann. Abbildung 5 zeigt die für die gleichen TBP-Banden wie in Abbildung 4 erhaltenen Eichkurven mit der 1450 cm^{-1} -Summenbande als internem Standard. Die gefundenen Streuungen sind mit denen für die erste Eichkurve vergleichbar.

Nach diesen Ergebnissen sollte die Bestimmung von TBP mit Gehalten von 10 - 30 Vol.-% in Dodecan ohne Einsatz eines zusätzlichen internen Standards mit einem Fehler von maximal $\pm 10 \%$ relativ möglich sein. Eine Verbesserung der Reproduzierbarkeiten kann durch Erhöhung der Integrationszeiten (0,3 sec pro Meßschritt bei diesen Messungen) bzw. durch "Signal Averaging" aus statistischen Gründen erwartet werden.

3.2 Nachweis von DBP und MBP in alkalischen Lösungen

Als Zersetzungsprodukte von TBP treten im Purex-Prozeß MBP und vor allem DBP auf, das in der alkalischen Lösungsmittelwäsche Konzentrationen bis 0,5 mg/ml erreichen kann. Seine Bestimmung

ist ebenfalls gaschromatographisch nach vorheriger Methylierung mit Diazomethan möglich (21). Der DBP-Nachweis in TBP-Kerosin-Lösungen mittels Infrarot-Spektroskopie ist ebenfalls beschrieben worden (23).

Angaben über Ramanspektren von MBP und DBP wurden in der Literatur nicht gefunden. Eigene Versuche zur Ramanmessung der gereinigten Ester scheiterten wegen der starken, das Ramanspektrum völlig überdeckenden Fluoreszenz (gemessen mit der 514,5 nm-Linie des Ar⁺-Lasers). Dagegen ergeben die beiden Verbindungen nach Auflösen in 2 M NaOH (Konzentration je ca. 50 mg Ester/ml) fluoreszenzfreie, gut meßbare Ramanspektren, die in den Abbildungen 6a und 6b über den Wellenzahlenbereich von 600 cm⁻¹ bis 1700 cm⁻¹ wiedergegeben sind (auf die Darstellung der in allen hier besprochenen organischen Verbindungen auftretenden diffusen Bande bei 2900 - 3000 cm⁻¹ wurde verzichtet). Die zwei Spektren unterscheiden sich vor allem durch die intensiven Banden bei ca. 985 cm⁻¹ (MBP) und 1070 - 1090 cm⁻¹ (DBP) signifikant voneinander, so daß diese Verbindungen über diese Banden grundsätzlich ohne Trennung nebeneinander nachgewiesen werden können. Die beiden Banden sind vermutlich auf P-O-Schwingungen zurückzuführen, deren Lage sich wegen des mesomeren Bindungsausgleichs zwischen der P=O-Doppelbindung und den anionischen P-O⁽⁻⁾-Bindungen mit zunehmender Zahl solcher anionischen Bindungen im Molekül zu kleineren Wellenzahlen hin verschiebt, wie aus ähnlichen Betrachtungen von Steger (24) für Salze von Phosphaten und sauren Phosphateestern geschlossen werden kann. Im Falle der hier diskutierten Verbindungen ergibt sich damit für die Wellenzahl der P-O-Schwingungsbande folgende Abhängigkeit:

Phosphorverbindung	$\nu_{P=O}$ (cm ⁻¹)
PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	938
C ₄ H ₉ OPO ₃ ⁻	985
(C ₄ H ₉ O) ₂ PO ₂ ⁻	1089 oder 1069
(C ₄ H ₉ O) ₃ PO	1262

Für das im Purex-Prozeß wichtigere DBP wurde mit 1 M NaOH-Lösungen verschiedener DBP-Gehalte eine Eichkurve aufgenommen. Als interner Standard wurde Sulfat zugegeben, dessen Bande bei 980 cm^{-1} die Messung der für DBP charakteristischen Doppelbande bei $1069/1089\text{ cm}^{-1}$ nicht stört. Wie Abbildung 7 zeigt, ist die Eichkurve im Bereich von 5 - 50 mg DBP/ml linear, wobei die analytisch noch erfaßbare Esterkonzentration unter den gewählten Meßbedingungen (Integrationszeit 0,3 sec) bei etwa 1 mg/ml liegt. Für praktische Anwendungen wird daher eine vorherige Anreicherung, z.B. durch Extraktion mit Chloroform aus der angesäuerten wässrigen Lösung (21) und anschließender alkalischer Rückextraktion erforderlich sein.

3.3 Bestimmung von U VI in salpetersaurer Lösung

U VI läßt sich ramanspektrometrisch über die Messung der auf die symmetrische Schwingung des linearen UO_2^{2+} -Kations zurückzuführenden Bande bei 872 cm^{-1} (25) gut nachweisen. Eigene Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von U VI in salpetersauren Lösungen sind in (26) beschrieben; ihre wesentlichen Ergebnisse sollen im folgenden kurz zusammengefaßt werden:

Für die Uranbestimmung in verdünnter Salpetersäure ist Perchlorat als interner Standard gut geeignet, da seine Bande bei 937 cm^{-1} weder mit der UO_2^{2+} - noch mit der Nitratbande interferiert, wie aus dem in Abbildung 8 wiedergegebenen Ramanspektrum zu entnehmen ist. Eichmessungen wurden über den Bereich von 0,1 mg U/ml bis 100 mgU/ml durchgeführt. Abbildung 9 zeigt die linear verlaufende Eichkurve für U-Konzentrationen von 1 - 50 mg/ml. Die Reproduzierbarkeiten liegen - abhängig von der Urankonzentration - zwischen 1 und 5 % ($C_U > 10\text{ mg/ml}$) und erreichen bis 15 % im Bereich unter 5 mg U/ml, da bei $C_U = 1\text{ mg/ml}$ das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis nur noch etwa 0,1 beträgt. Die Nachweisgrenze liegt unter den gewählten Meßbedingungen (Integrationszeiten pro Meßschritt bis 0,5 sec) im Bereich von 0,1 mg U/ml.

Die Verwendung von Perchlorat als interner Standard wird allerdings bei HNO_3 -Konzentrationen oberhalb 3 M ungünstig, da dann im Spektrum auch Banden der undissoziierten Säure auftreten, wovon die Bande bei 958 cm^{-1} (N-OH-Streckschwingung) das Perchloratsignal bei 937 cm^{-1} stört und das Analyseergebnis um bis zu 20 % (7 M HNO_3) verfälscht, wenn auf eine verfeinerte Spektrenauswertung durch "Peakentfaltung" verzichtet wird.

Die ramanspektrometrische U VI-Bestimmung ist auch in Gegenwart von U IV, das im Verlauf des Purex-Prozesses zur Reduktion von Plutonium bei seiner Rückextraktion aus der organischen Phase verwendet wird, grundsätzlich möglich, da das "nackte" U IV-Ion (Komplexbildung spielt in HNO_3 keine Rolle) kein Ramanspektrum zeigt. Meßprobleme treten hier im wesentlichen durch die intensiv grüne Farbe dieser Lösungen und die damit verbundene starke Absorption von Laser- und Streustrahlung auf, so daß durch geeignete Küvettenanordnung (z.B. Randeinstrahlung) oder durch Verwendung dünner Kapillaren auf möglichst kurze Lichtwege in den Lösungen geachtet werden muß. Eichmessungen an U VI-Proben unterschiedlicher U IV-Gehalte (bis 120 mg/ml in 1 M HNO_3) ergaben Streuungen in der U VI-Bestimmung innerhalb der erwarteten Fehlergrenzen von maximal 10 - 15 %, wenn die U IV-Konzentration den Wert von 80 mg/ml nicht überschritt. Darüber hinaus werden die beobachteten Fehler aufgrund der schlechten Meßstatistik merklich größer (20 - 30 %).

Versuche zur direkten ramanspektrometrischen Bestimmung von U IV nach Komplexierung mit Oxalat schlugen fehl, da sich in saurer Lösung kein Oxalatkomplex bildet (ausgefälltes U IV-Oxalat geht nur in neutraler Lösung durch Zugabe von weiterem Oxalat wieder in Lösung). Außerdem sind die im U IV-Oxalatkomplex sich ausbildenden M-O-Bindungen vermutlich zu polar, um im Ramanspektrum mit für analytische Zwecke ausreichender Intensität aufzutreten.

3.4 Bestimmung von U VI in TBP-Dodecan

U VI ist nach seiner Extraktion mit TBP in Dodecan im Ramanspektrum über die der symmetrischen Schwingung von UO_2^{2+} zuzuordnenden Bande bei 860 cm^{-1} nachweisbar, die gegenüber wässrigen Lösungen (872 cm^{-1}), bedingt durch die Erhöhung der Koordinationszahl des Urans im organischen Medium, nach niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben ist. Damit interferiert die UO_2^{2+} -Bande mit den Banden des Extraktionsmittels zwischen 815 cm^{-1} und 893 cm^{-1} (vgl. Abbildung 3), so daß ihre Auswertung durch einfache Integration mit linearer Untergrundkorrektur zu Fehlern führt. Eichmessungen an 20 Vol.-% TBP-Dodecan-Gemischen mit bekanntem Urangehalt (Abbildung 10 zeigt das Ramanspektrum einer Lösung mit 20 mg U/ml) ergaben jedoch, daß diese Störung innerhalb der Fehlergrenze der Methode (5 - 10 %) vernachlässigt werden kann, wenn die Urankonzentration in der organischen Phase wenigstens 10 mg/ml beträgt.

Die Eichkurven (gemessen bis 50 mg U/ml in 20 Vol.-% TBP-Dodecan) sind linear, wenn entweder die 1303 cm^{-1} -Bande oder die 1450 cm^{-1} -Bande des Extraktionsmittels als interner Standard benutzt wird (Abbildung 11). Die beobachteten Abweichungen von der Geraden liegen bei 5 bis 10 %.

3.5 Nachweis von TBP in salpetersauren Lösungen

TBP ist in verdünnter Salpetersäure, abhängig von der Säurekonzentration, bei Zimmertemperatur bis zu etwa 450 mg/l entsprechend einer Konzentration im 10^{-3} M-Bereich löslich (27). Seine Bestimmung erfolgt üblicherweise gaschromatographisch, u.U. nach vorheriger Anreicherung durch Extraktion, mit Genauigkeiten um 5 % und besser (21).

Wie eigene Versuche ergaben, ist die spontane LRS für die Messung von TBP in wässrigen Phasen zu unempfindlich. Es wurde deshalb

versucht, TBP in wässriger Lösung nach Adsorption an Silberhydro-sol-Partikeln unter Ausnutzung der eventuell auftretenden ober-flächenverstärkten Ramanstreuung, des seit 1977 bekannten "SERS"-Effekts (SERS = Surface Enhanced Raman Scattering) nachzuweisen. Die Ergebnisse dieser in (20) detailliert beschriebenen Unter-suchungen werden im folgenden kurz zusammengefaßt:

Versetzt man TBP-gesättigte 1 M Salpetersäure mit wässrigem Silberhydro-sol, dann läßt sich ein intensives, möglicherweise auf SERS zurückzuführendes Ramanspektrum zwischen 600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} beobachten, dessen Banden jedoch, wie Abbildung 12 zeigt, nicht dem TBP zugeordnet werden können. Der beobachtete Effekt, der mit steigender Wellenlänge des anregenden Lichts (untersucht mit dem Ar^+ -Laser) zunimmt, hängt von der Säurekonzentration ab und erreicht für 1 M HNO_3 ein Maximum, während er in neutralen und schwach sauren Lösungen ($\leq 0,1\text{ M HNO}_3$) nicht nachweisbar auf-tritt. Das gleiche Spektrum wird auch mit TBP in verdünnter HClO_4 und H_2SO_4 erhalten. Da durch die Säuren das Silbersol zerstört wird, sind die Ramanbanden - abhängig von der Säurekonzentration - nur maximal etwa 3 Stunden lang beobachtbar.

Erste quantitative Untersuchungen ergaben keine lineare Abhängig-keit der Ramanintensität von der TBP-Konzentration, jedoch sollen dazu noch weitere Experimente durchgeführt werden.

3.6 Erste Anwendungen der Raman-Mikroanalyse

Die Kombination eines optischen Mikroskops und eines Laser-Raman-spektrometers ist erstmals 1974 erfolgreich zur Ramanmessung mi-kroskopisch kleiner Partikel eingesetzt worden (28). Seit dieser Zeit hat diese neue mikroanalytische Methode zahlreiche Anwendun-gen insbesondere auf den Gebieten der Mineralogie und Geologie (z.B. Untersuchungen mineralischer Einschlüsse) oder der Umwelt-analytik (z.B. Untersuchung von Aerosolpartikeln aus industriellen Anlagen) gefunden. Grundlagen und bisherige Anwendungen der Raman-Mikroanalyse sind z.B. von Rosasco (29) ausführlich beschrieben worden.

Das Ramanspektrum von Molekülkristallen hängt von der "Raumlage"-Symmetrie der Moleküle im Kristall ab, die i.a. niedriger ist als die des freien Moleküls. Als Folge davon können sich die Spektren kristalliner Verbindungen von denen ihrer freien Moleküle unterscheiden; d.h. die Ramanfrequenzen können sich verschieben und aufspalten. Mikroskopisch kleine Kristalle liefern erfahrungsgemäß die gleichen Spektren wie große Kristalle. In Tabelle 1 sind die Wellenzahlen der symmetrischen Schwingung für einige Sulfate und Phosphate (verglichen mit den freien Anionen) zusammengestellt, die an Partikeln dieser Verbindungen mit μm -Dimensionen gemessen wurden.

Weitere bisherige Anwendungen der Raman-Mikroanalyse betreffen Messungen an Partikeln aus Fällungsprodukten, die beim Erhitzen salpetersaurer, Zirkon und Molybdän enthaltender Lösungen auftreten. Derartige Untersuchungen, über deren Ergebnisse im einzelnen an anderer Stelle berichtet werden soll (30), werden im Zusammenhang mit Fragen zur Entstehung von Löserückständen und Nachfällungen bei der Kernbrennstoffauflösung zunächst an simulierten Feedlösungen durchgeführt.

Ähnliche in Oak Ridge durchgeführte Experimente (31) haben ergeben, daß aus Zr und Mo enthaltenden salpetersauren Lösungen vorwiegend wasserhaltiges Zr-Molybdat ($\text{ZrMo}_2\text{O}_8 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) ausfällt. Eigene Ergebnisse bestätigen diesen Sachverhalt, da das Röntgenbeugungsspektrum des gefällten Produktes mit dem in (32) beschriebenen Beugungsmuster von bei 100°C getrocknetem Zr-Molybdat praktisch identisch ist. Ramanmessungen verschiedener Partikel aus dieser Fällung ergaben in allen Fällen das gleiche, in Abbildung 13 dargestellte Spektrum, das somit der Verbindung $\text{ZrMo}_2\text{O}_8 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden kann.

Die beim weiteren Erhitzen dieses Zr-Molybdats auftretenden Zeretzungsprodukte ZrMo_2O_8 (T ca. 300°C) und MoO_3 sowie monoklines ZrO_2 (T ca. $700 - 800^\circ\text{C}$) konnten ebenfalls auf diesem Wege gemessen und identifiziert werden.

4. Weiteres Arbeitsprogramm

Die begonnenen Arbeiten sollen, insbesondere auch im Bereich der Mikroanalyse, fortgesetzt und, sobald das Spektrometer im Kontrollbereich des IRCH installiert werden kann, auch auf radioaktive Proben (z.B. Einbeziehung von Plutonium) ausgedehnt werden. Zur Vorbereitung auf den radioaktiven Betrieb wird gegenwärtig mit Arbeiten zur Lichtleiteradaption von Laser und Spektrometer an eine vom Gerät getrennte Meßzelle (z.B. in einer Handschuhbox) begonnen. Eine derartige Adaption ist im Falle eines Laser-Raman-Spektrometers erstmals 1983 beschrieben worden (33).

Im Rahmen des weiteren Geräteausbaus soll das Spektrometer zur Erweiterung der Anregungsmöglichkeiten mit einem Kr^+ -Laser ausgestattet werden, dessen Hauptlinien (647,1 nm und 676,4 nm) im roten Bereich liegen. Damit wird auch die Messung von Proben möglich, die bei Anregung mit den Linien des Ar^+ -Lasers Fluoreszenz zeigen oder in diesem Wellenlängenbereich (grün - blau) stark absorbieren.

Außerdem ist die Anschaffung eines optischen Vielkanaldetektors für die Simultanmessung von Ramanspektren vorgesehen, wodurch die Meßzeiten drastisch reduziert werden können. Das ist z.B. für die Mikroanalyse von thermisch empfindlichen Proben wegen der hohen Leistungsdichten bei extrem fokussiertem Laserstrahl von Bedeutung. Die Verwendung eines Simultandetektors eröffnet zudem die Möglichkeit einer künftigen Automatisierung des Meßbetriebs.

Wir danken Herrn Dr. Stieglitz, IHCH-KfK für die Überlassung gereinigter Proben von MBP und DBP.

5. Literatur

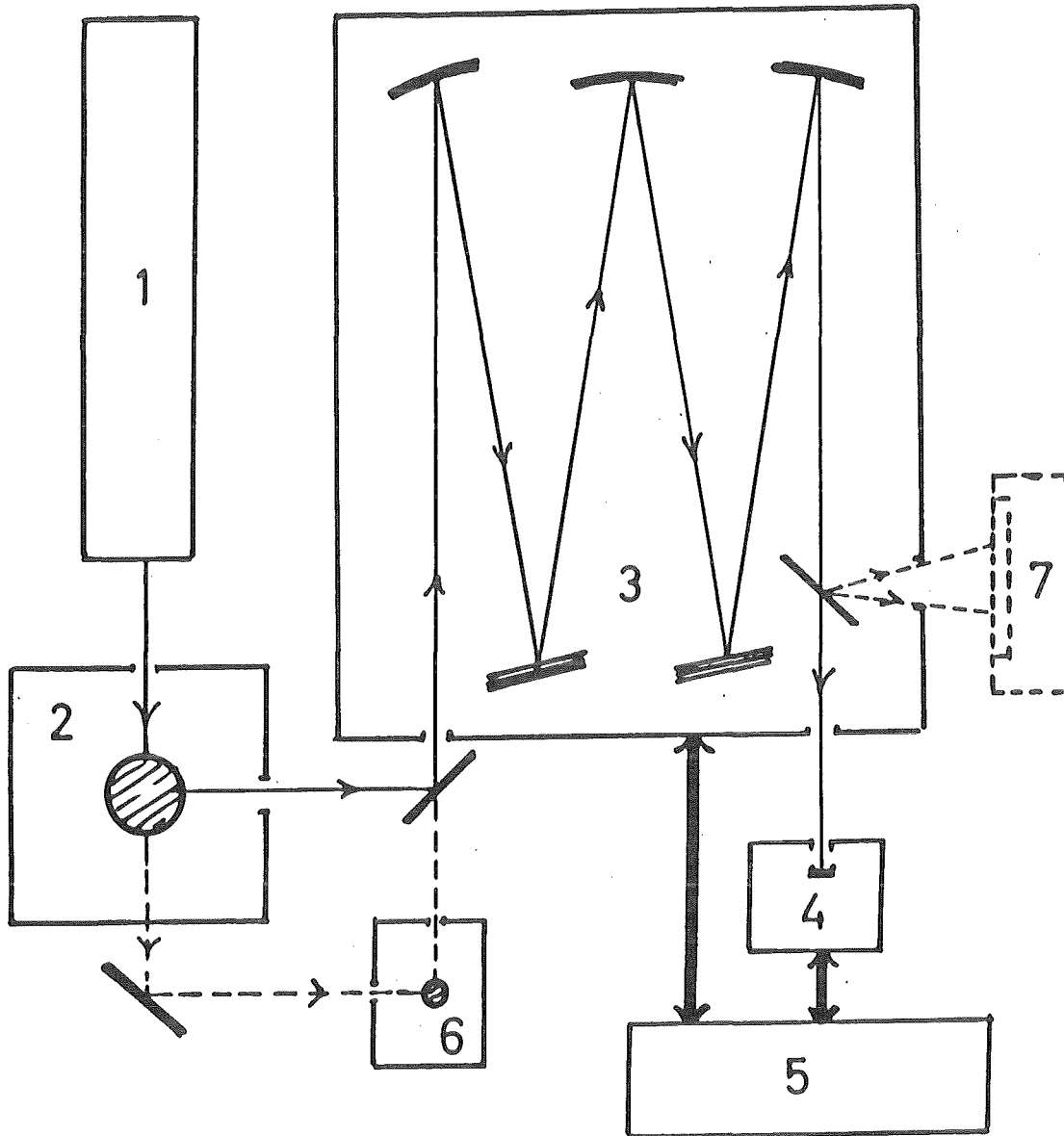
- (1) H.A. Szymanski (Ed.), Raman Spectroscopy - Theory and Practice, Plenum, New York (1967)
- (2) A. Anderson (Ed.), The Raman Effect, Vols. 1 und 2, Marcel Dekker, New York (1973)
- (3) D.A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw Hill, London (1977)
- (4) B. Schrader in Ullmann's Enzyklopädie der Techn. Chemie, Bd. 5 (1980) 303
- (5) B. Schrader, Fresenius' Zeitschr. f. Analyt. Chemie 314 (1983) 363
- (6) J.G. Grasselli e.a., Physics Reports 65 (1980) 231
- (7) D.L. Gerrard, Anal. Chem. 56 (1984) 219 R
- (8) D.E. Irish, J.D. Ridell, Appl. Spect. 28 (1974) 481
- (9) B. Meyer e.a., Analytica Chimica Acta 117 (1980) 301
- (10) A.G. Miller, J.A. Macklin, Anal. Chem. 52 (1980) 807
- (11) D.E. Nicholson, Anal. Chem. 32 (1960) 1634
- (12) D.E. Irish, H. Chen, Appl. Spectrosc. 25 (1971) 1
- (13) D.D. Tunnicliff, A.C. Jones, Spectrochim. Acta 18 (1962) 579
- (14) B. Gilbert, Spectrochim. Acta 29 A (1973) 1755
- (15) A.L. Marston, Nucl. Technol. 25 (1975) 576
- (16) B. Schrader e.a., Zeitschr. Chemie 21 (1981) 249
- (17) J.P. Hohimer, SAND-78-1522 (1978)
- (18) A.G. Miller, Anal. Chem. 49 (1977) 2044
- (19) T.E. Doyle, J.L. Alvarez, Trans. ANS 43 (1982) 16
- (20) E. Gantner, D. Steinert, J. Reinhardt, Veröffentlichung in Vorbereitung
- (21) L. Stieglitz e.a., KfK-2613 (1978)
- (22) M. Baudler, Zeitschr. Elektrochemie 59 (1955) 173
- (23) kein Autor, PG Report 402 (W), (1962)

- (24) E. Steger, Zeitschr. Chemie 12 (1972) 52
- (25) L.J. Basile e.a., Appl. Spectrosc. 28 (1974) 142
- (26) M. Freudenberger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1984)
- (27) R. Becker e.a., IHCH-KfK, private Mitteilung
- (28) M. Delhaye, P. Dhamelincourt, J. Raman Spectrosc. 3 (1975) 33
- (29) G.J. Rosasco, Ad. Infrared Raman Spectrosc. 7 (1980) 223
- (30) E. Gantner e.a., Veröffentlichung in Vorbereitung
- (31) M.H. Lloyd, S.VI.5-1 bis VI.5-8 in Proc. Topic. Meeting
on the Pu Fuel Cycle, Bal Harbour, Florida, 2.-4. Mai 1977
- (32) N.E. Denisova, E.S. Boichinova, Inorg. Mat. 3 (1967) 933
- (33) R.L. McGreery e.a., Anal. Chem. 55 (1983) 146

Tabelle 1: Wellenzahlen der symmetrischen Schwingungsbanden einiger kristalliner Sulfate und Phosphate, gemessen an 1 - 10 μm -Partikeln

Verbindung	Wellenzahl (cm^{-1})
freies SO_4^{--} (Lösung)	980
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	976
K_2SO_4	987
Na_2SO_4	997
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1006
CaSO_4	1018
freies PO_4^{---} (Lösung)	938
KH_2PO_4	919
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	880, 930
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	953
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	986
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	955
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	952
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	991
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	963
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	966
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	975

LSR/GERÄTEKONFIGURATION



- 1 Ar⁺-Laser (514,5nm, 488nm)
- 2 Makro-Probenkammer (Küvette, Kapillare)
- 3 Doppelmonochromator (Streulichtunterdr. 10^{-14})
- 4 Multiplier (Strom/ Impulsmessung)
- 5 Steuerung/ Datenerfassung/ Auswertung)
- 6 Lasermikroskop (ab Januar 1984)
- 7 OMA-Detektor (in 1984/ 1985)

Abbildung 1 : Schematischer Aufbau des Laser- Ramanspektrometers

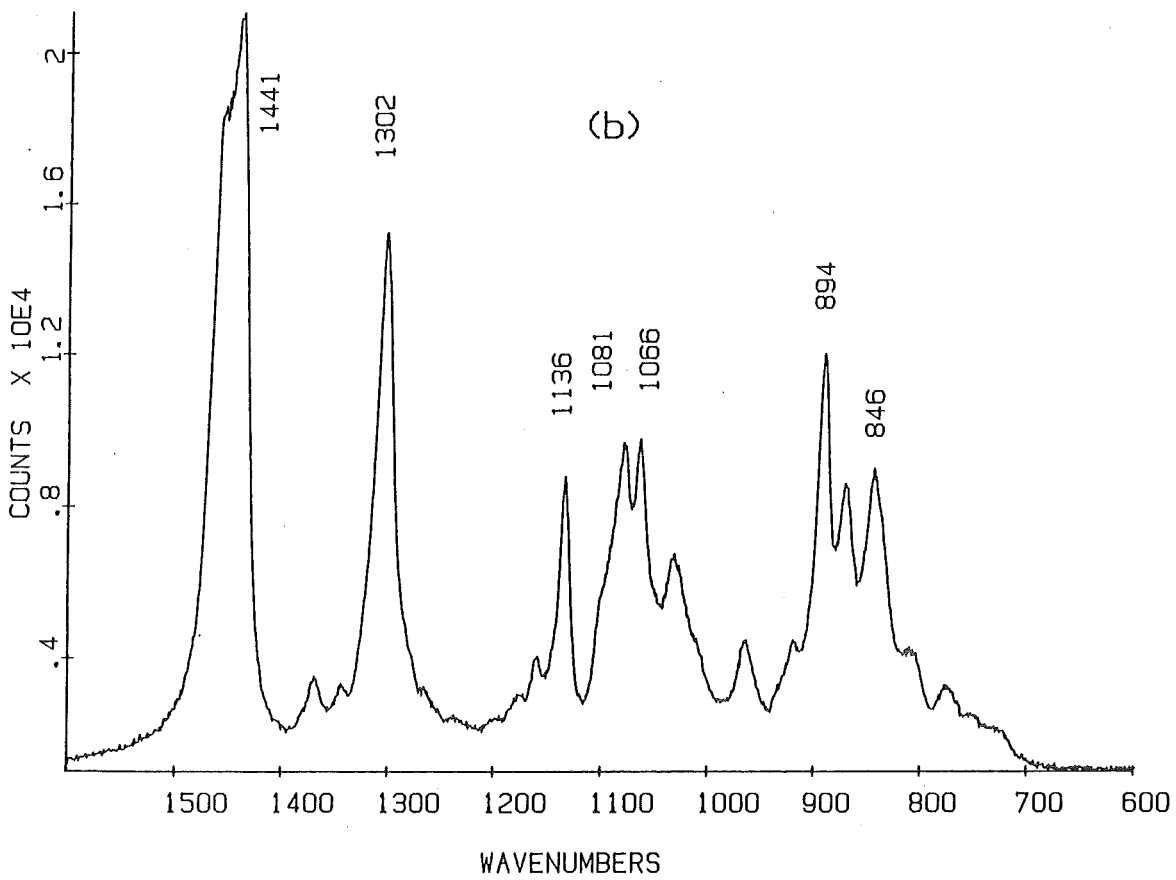
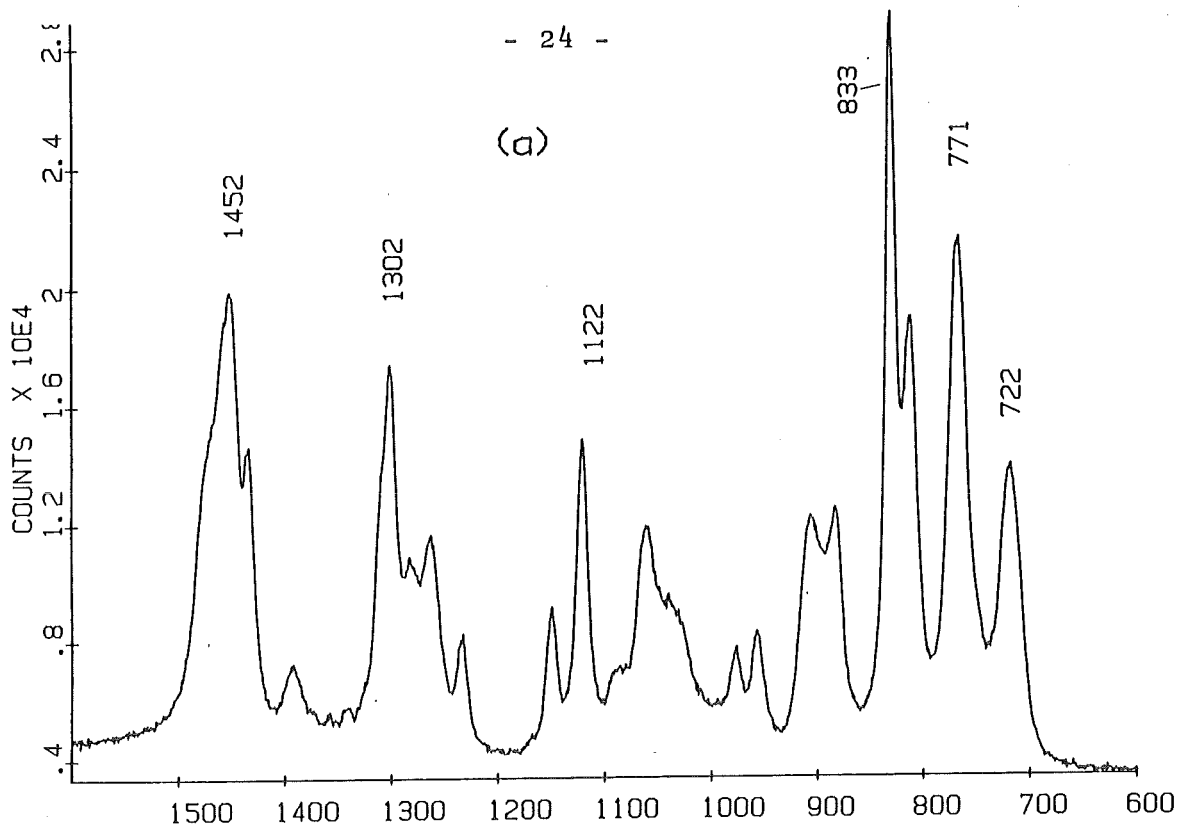


Abbildung 2 a/2 b : Ramanspektrum von TBP (a) und Dodecan (b), intensivste Banden bezeichnet

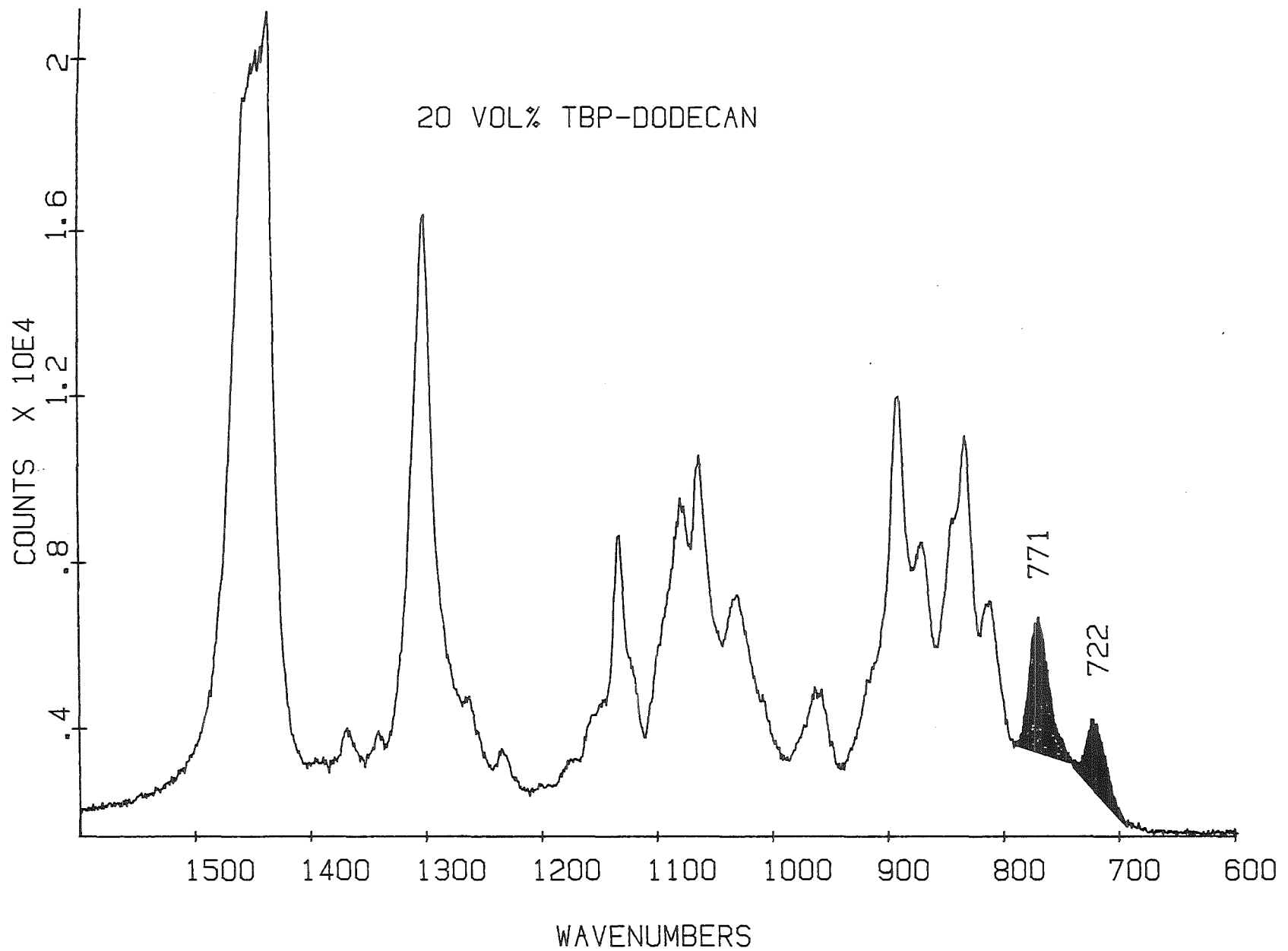


Abbildung 3 : Ramanspektrum von 20 Vol. % TBP - Dodecan; analytische Linien von TBP bezeichnet

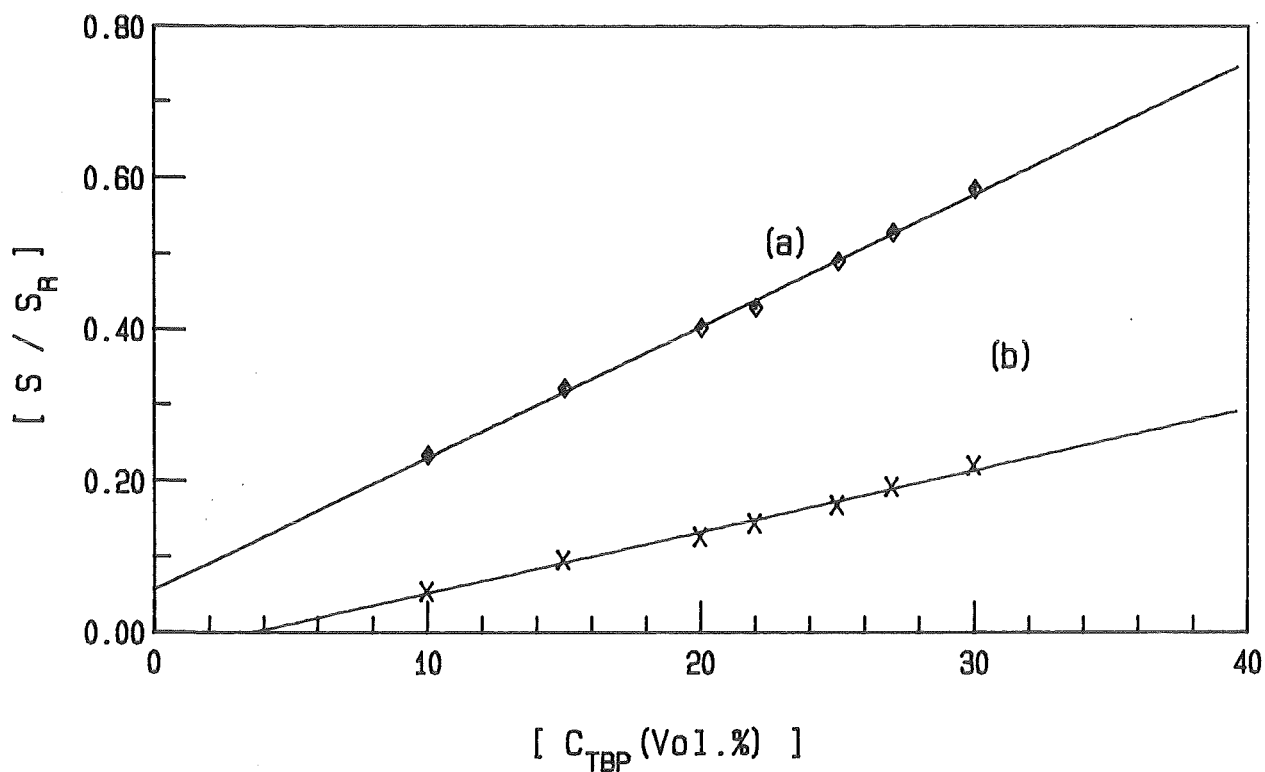


Abb. 4 : Eichkurve für TBP in Dodecan für 722 cm⁻¹-Bande (a) und 770 cm⁻¹-Bande (b). Interner Standard (S_R) : CCl₄

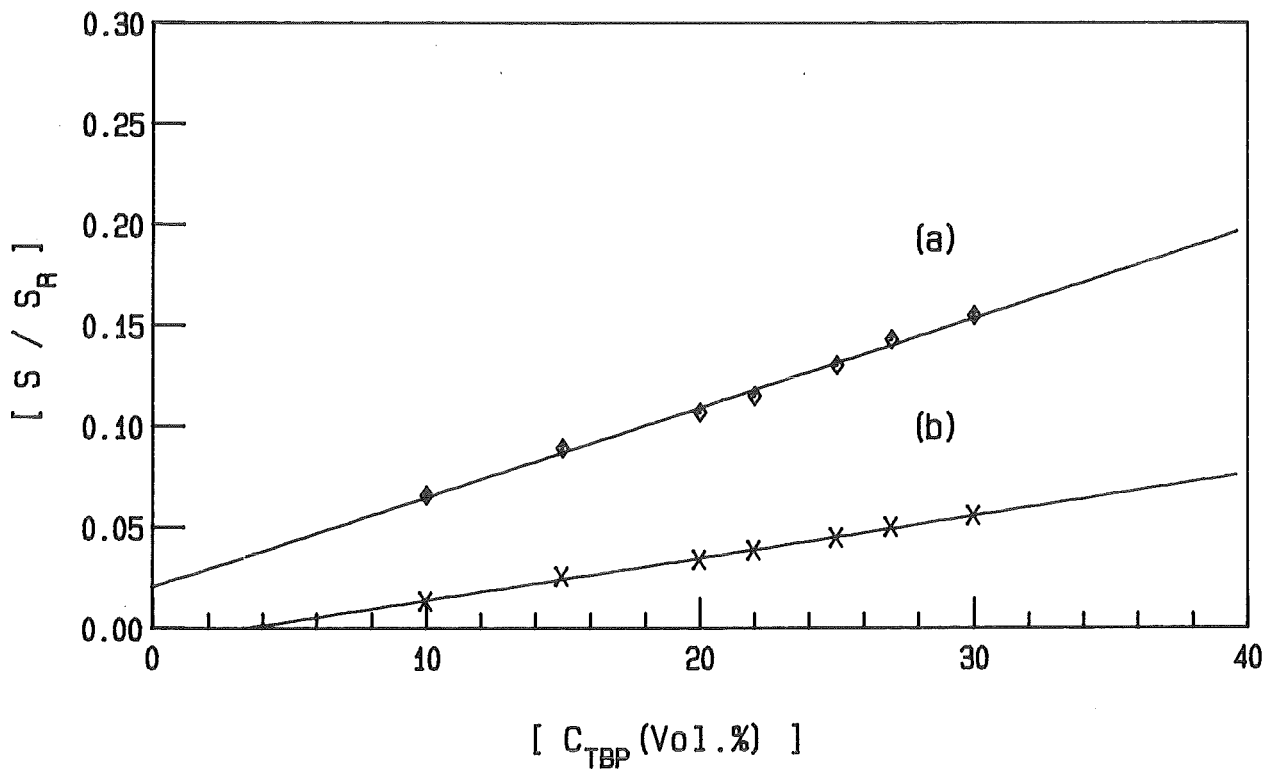


Abb. 5 : Eichkurve für TBP in Dodecan für 722 cm⁻¹-Bande (a) und 770 cm⁻¹-Bande (b). Interner Standard (S_R): 1450 cm⁻¹-Bande

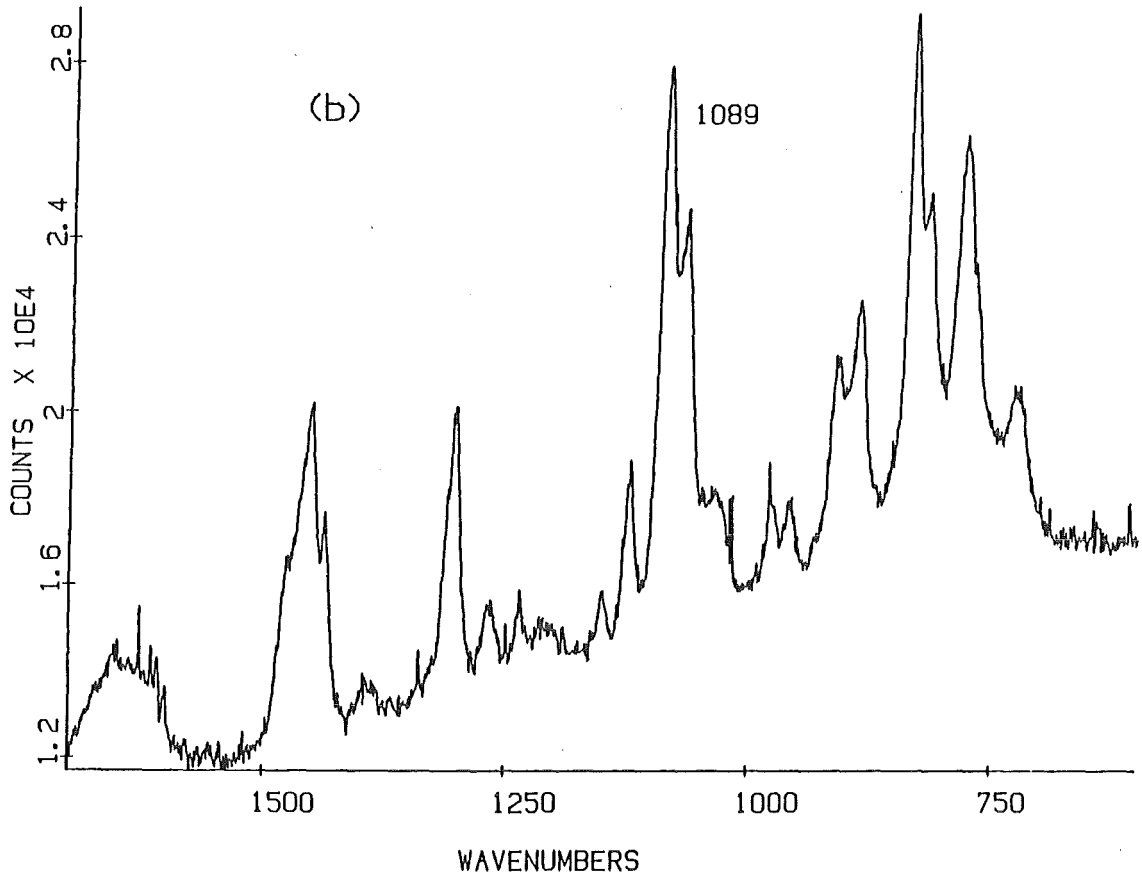
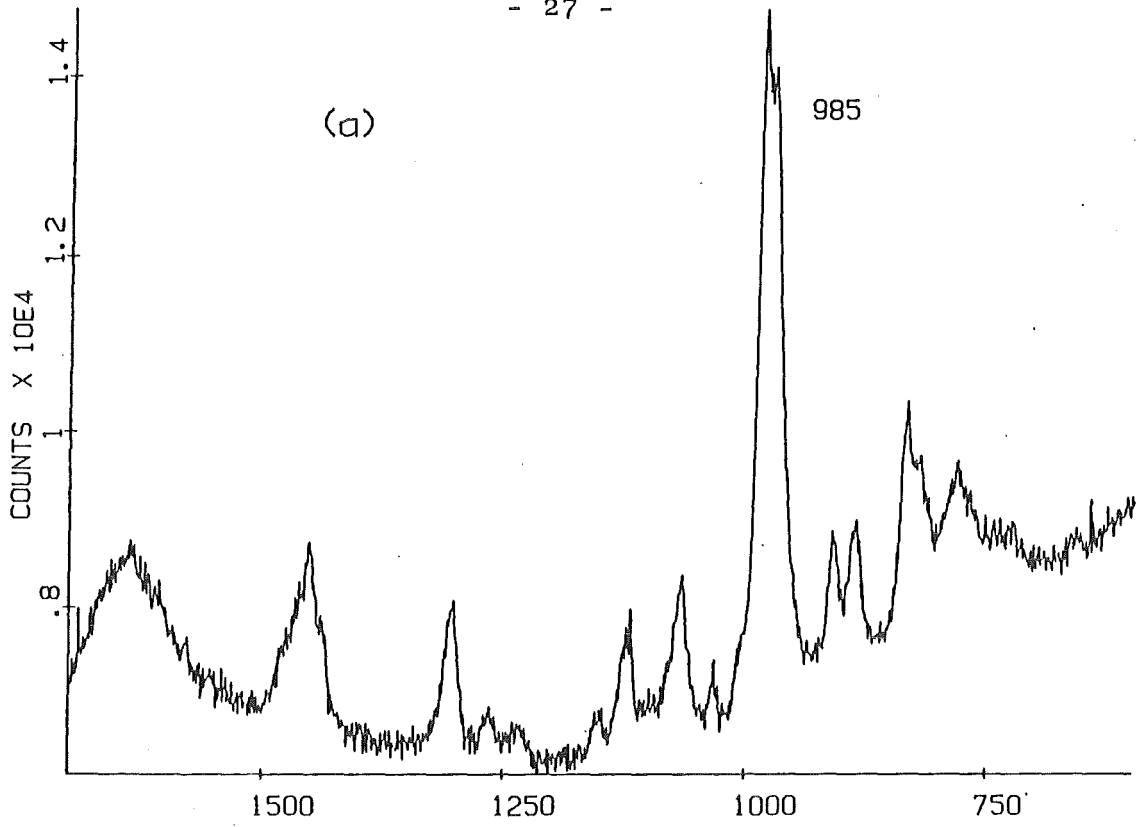


Abbildung 6 a/6 b : Ramanspektrum von MBP (a) und DBP (b)
in 2 M NaOH

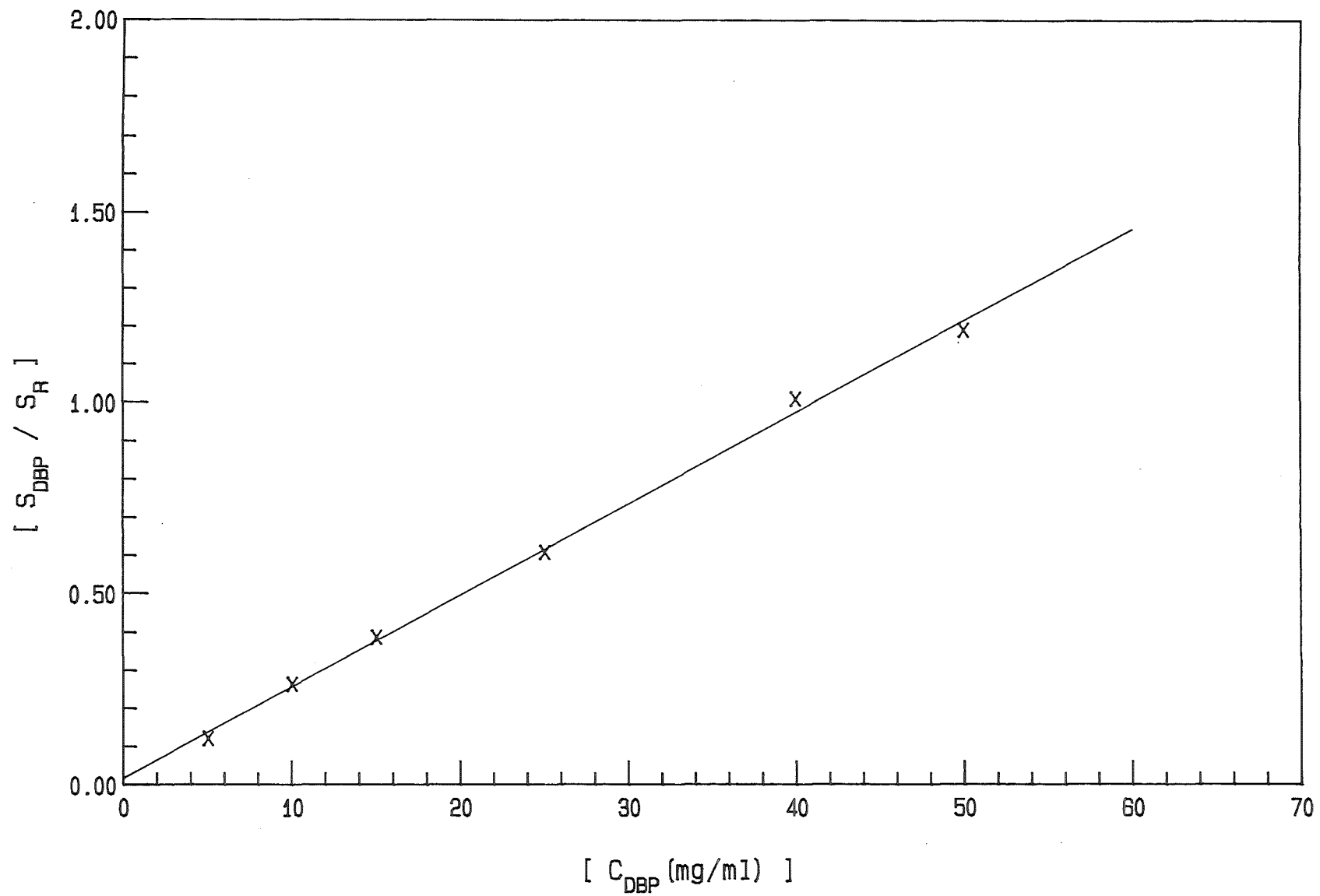


Abbildung 7 : Eichkurve für DBP in 1M NaOH.
Interner Standard (S_R): SO_4^{--}

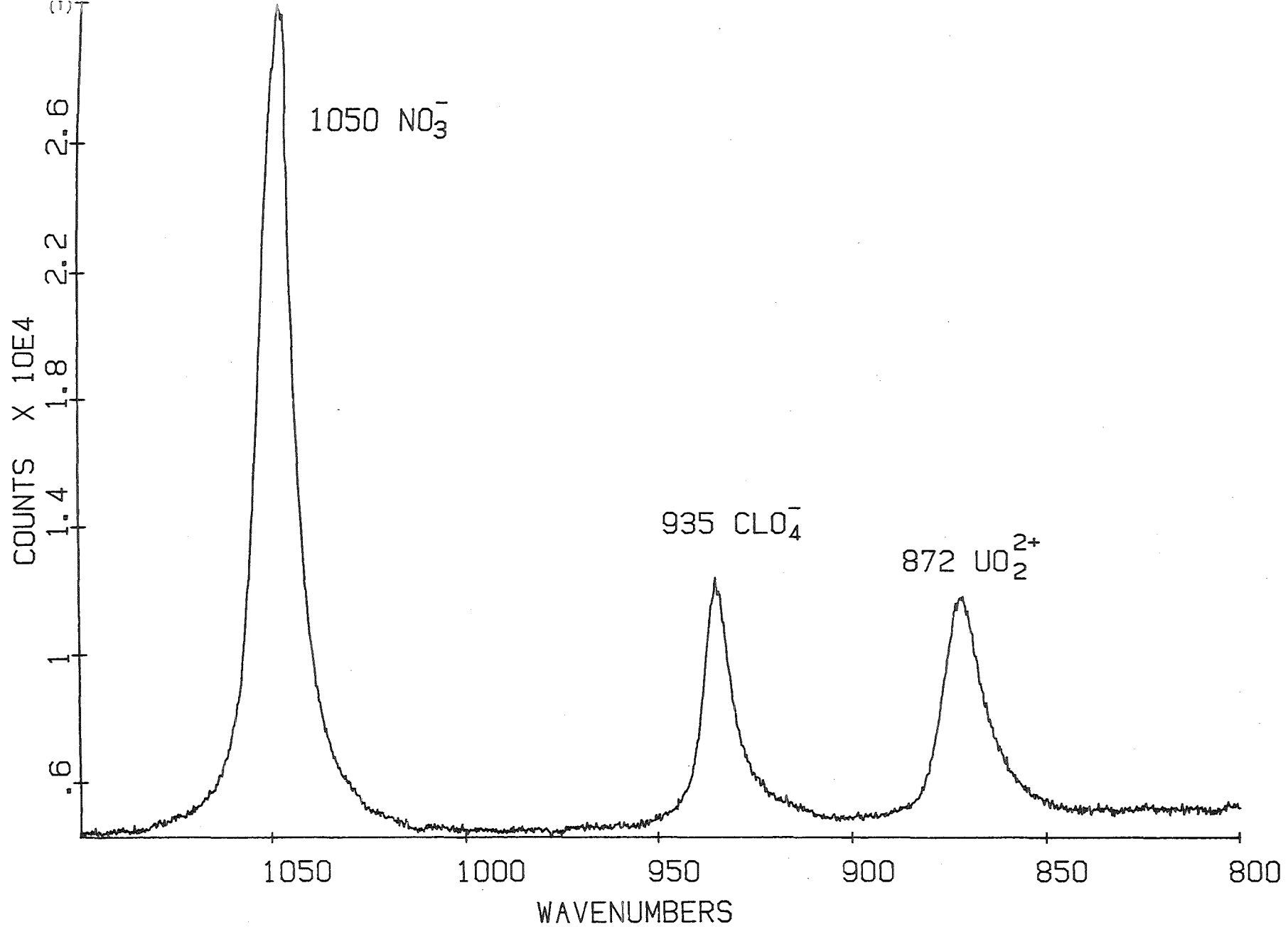


Abbildung 8 : Ramanspektrum von UO_2^{2+} in 1 M HNO_3 ; interner Standard : ClO_4^-

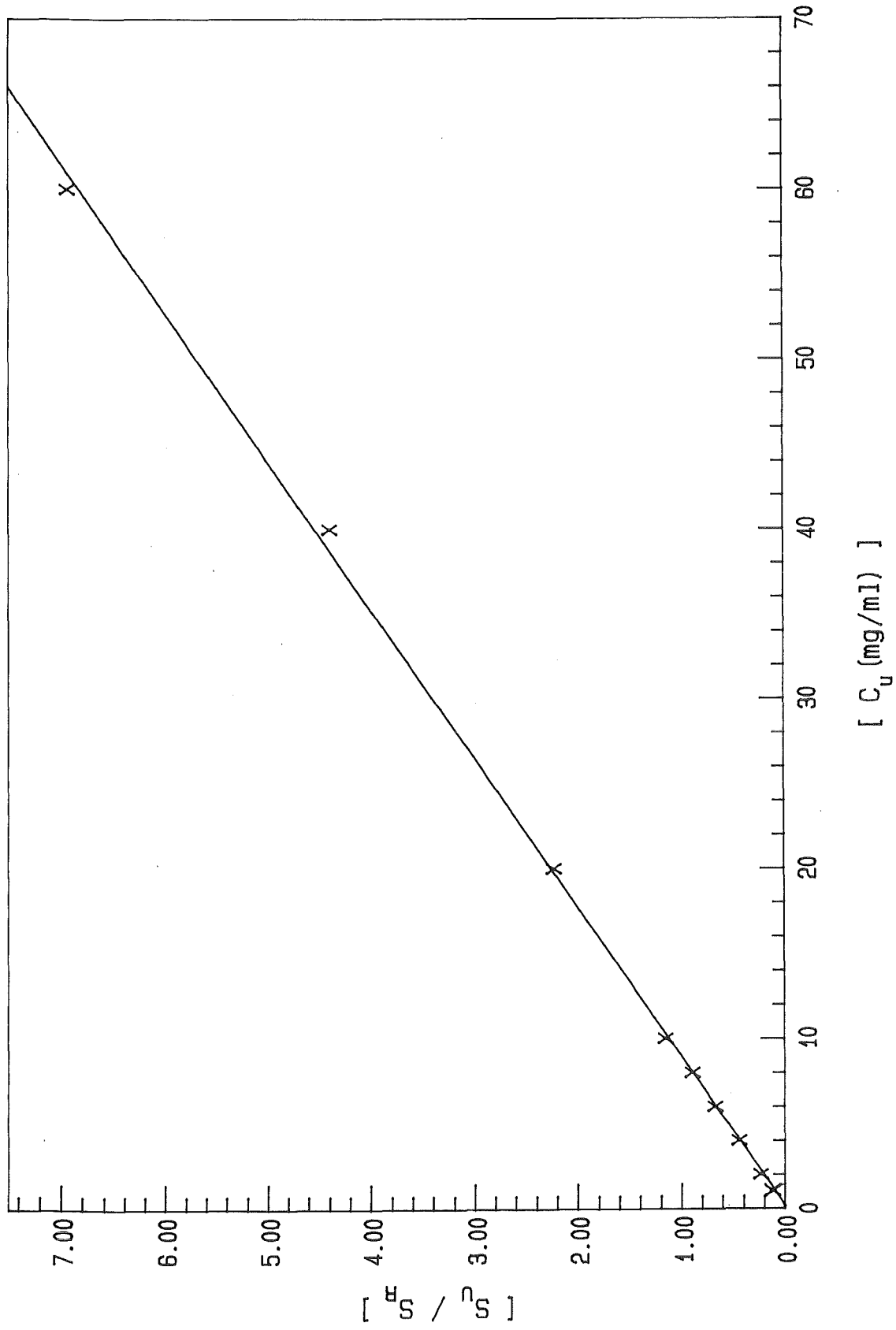


Abbildung 9:
Eichkurve für Uran in 1M HNO₃. Interner Standard (S_R): ClO₄⁻

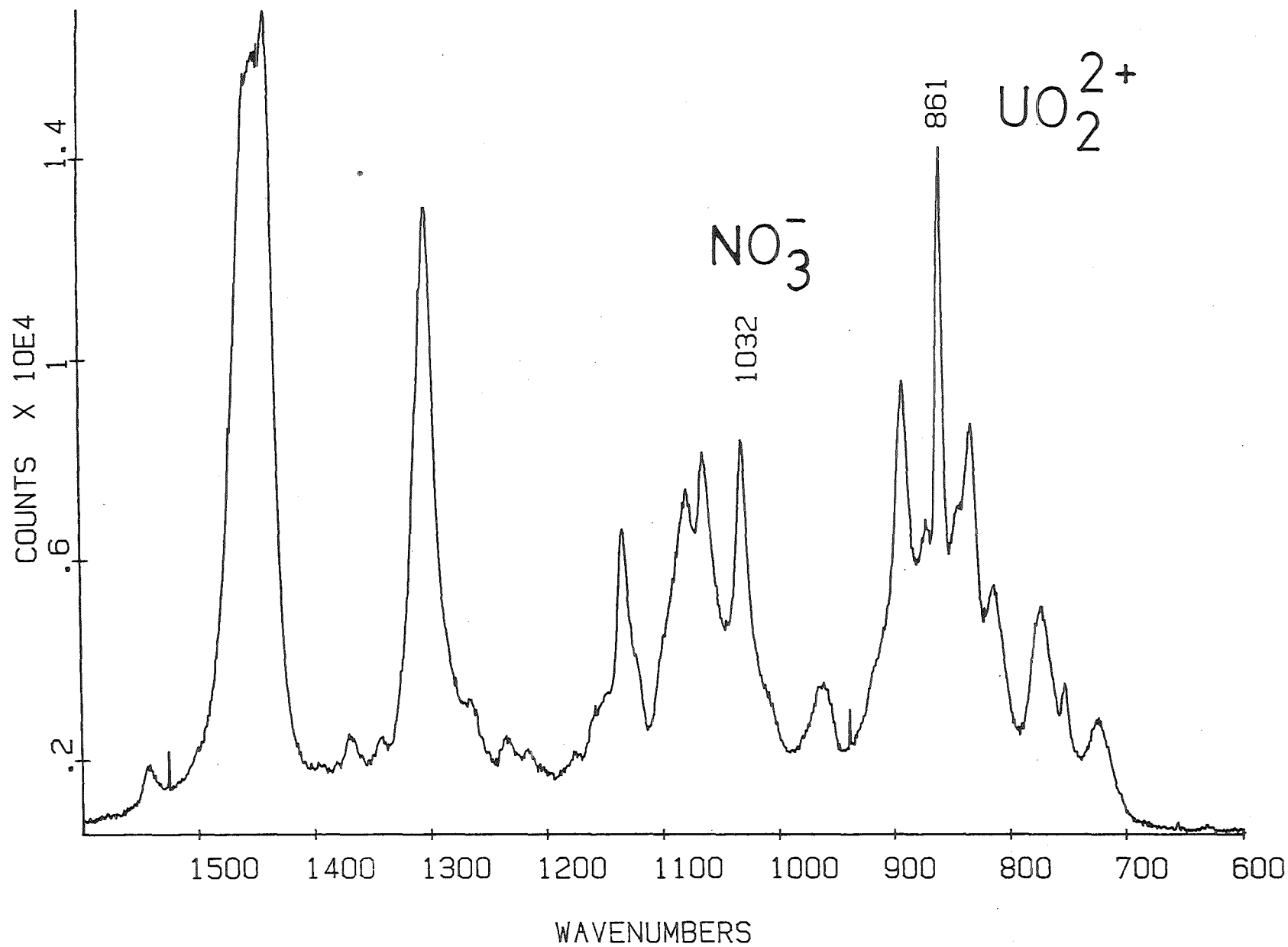


Abbildung 10 : Ramanspektrum einer Lösung von Uran (20 mg/ml)
in 20 Vol. % TBP - Dodecan

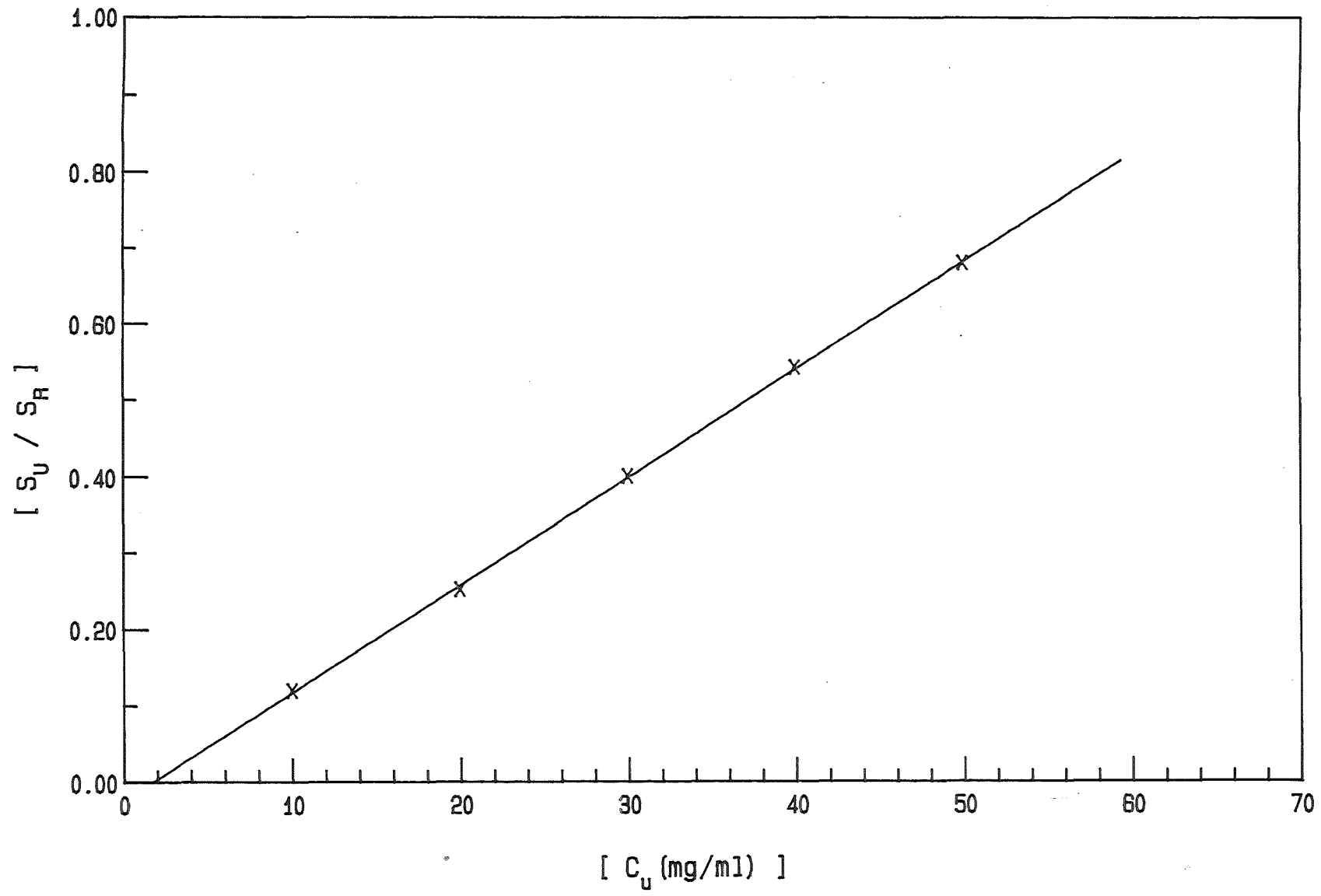


Abbildung 11: Eichkurve für Uran in 20 Vol.% TBP - Dodecan.
Interner Standard (S_R): 1302 cm^{-1}

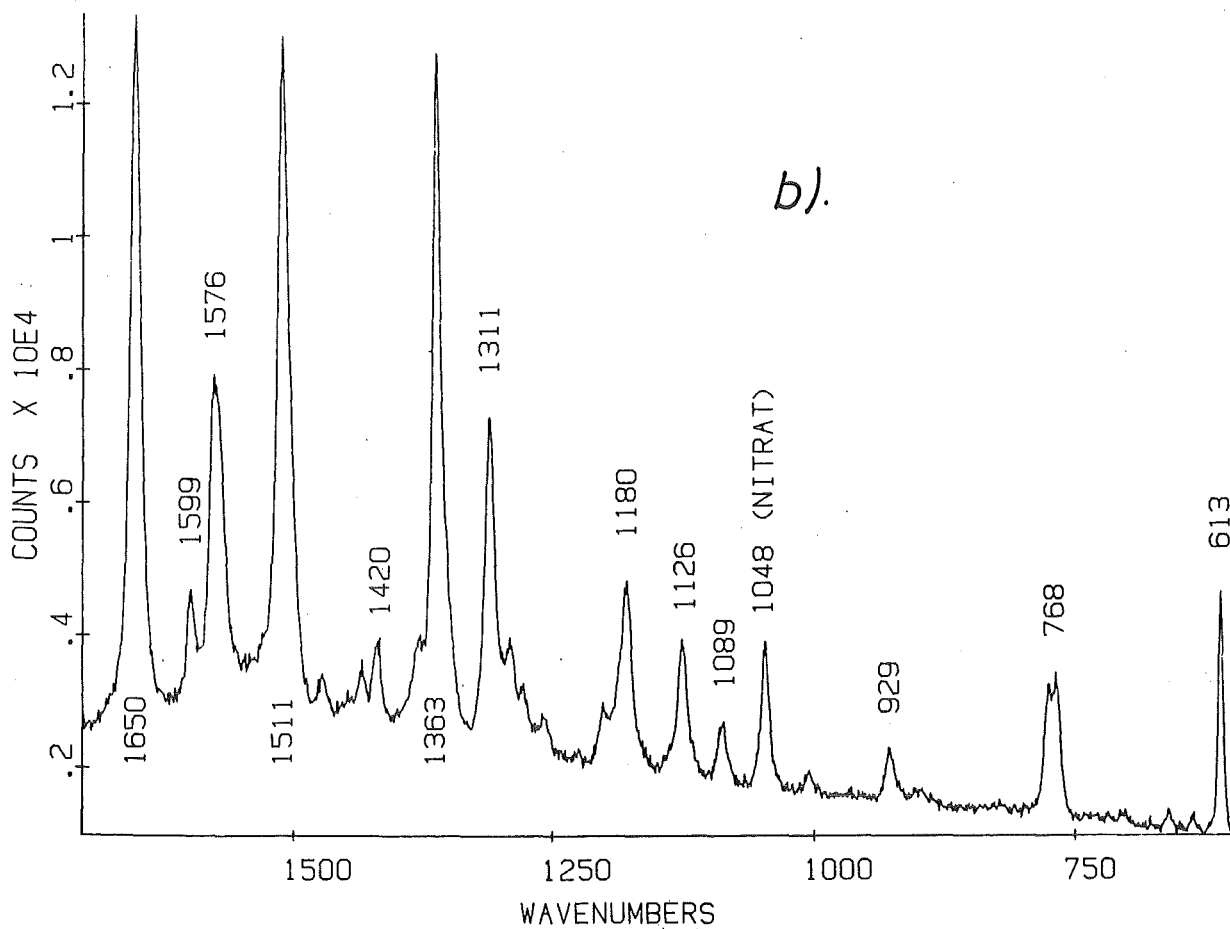
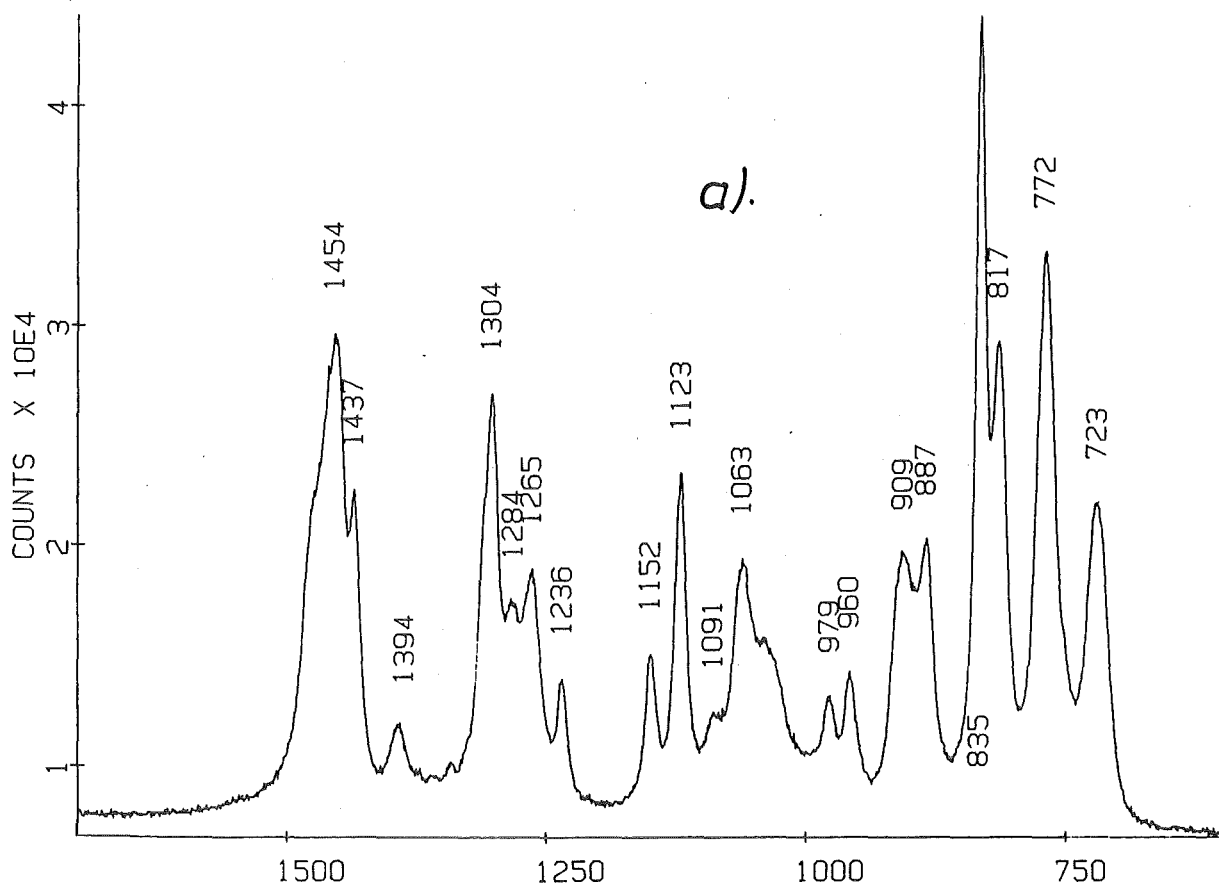


Abbildung 12 : Ramanspektrum von reinem TBP (a) und von TBP in 1 M HNO₃ mit Ag- Hydrosol (b)

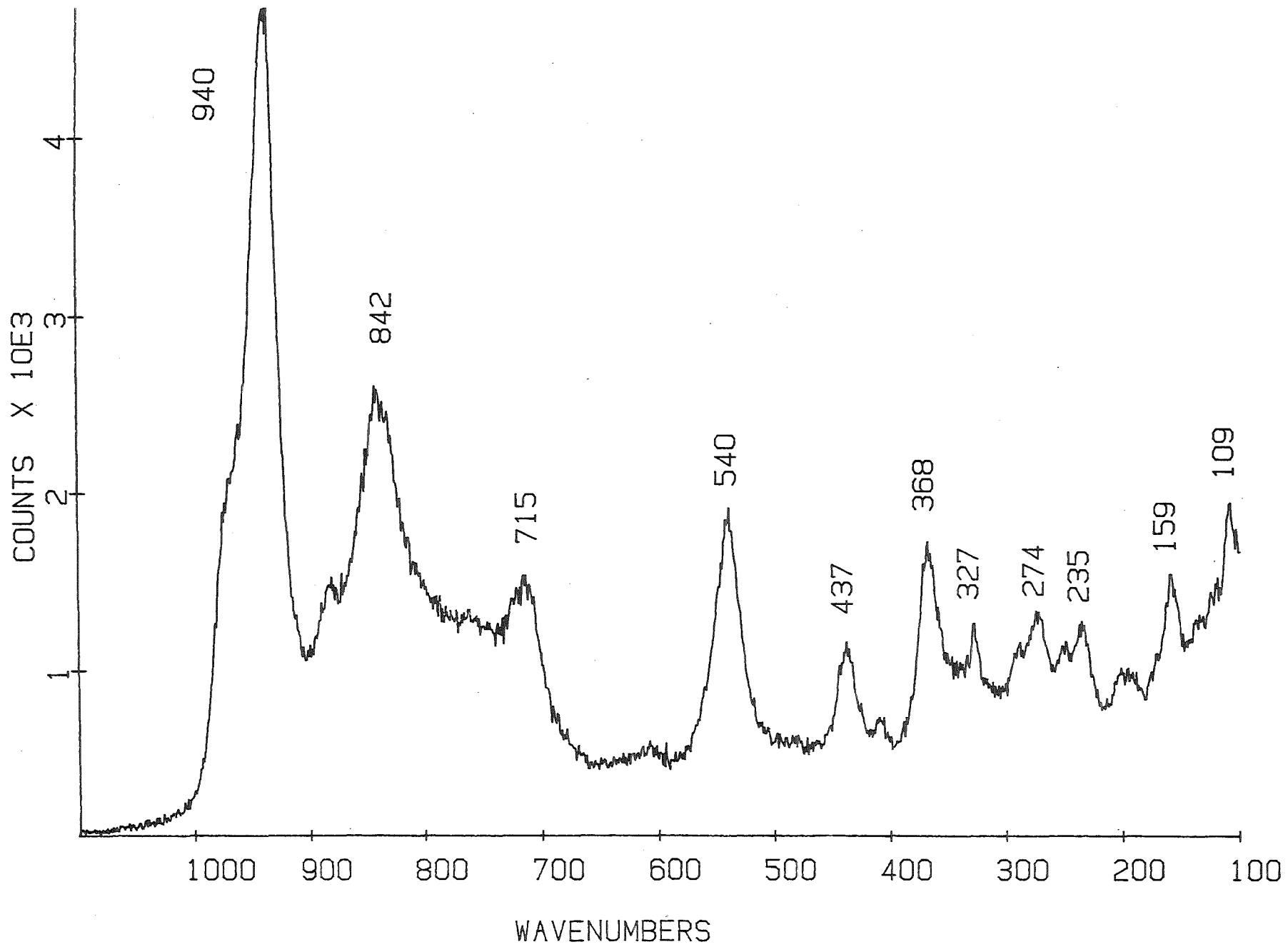


Abbildung 13 : Ramanspektrum von $ZrMo_2O_8 \cdot xH_2O$ (5 μm - Partikel)