

KfK 4219  
März 1987

# **Untersuchungen zur ramanspektrometrischen Bestimmung von Pu(VI) und Pu(V) in salpetersaurer Lösung**

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4219

PWA 107/86

Untersuchungen zur ramanspektrometrischen Bestimmung  
von Pu(VI) und Pu(V) in salpetersaurer Lösung

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die Bestimmung von Pu(VI) in salpetersauren Lösungen mittels spontaner Laser-Raman-Spektrometrie (LRS) wurde untersucht und eine Eichkurve mit U(VI) als internem Standard aufgenommen. Außerdem wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von Pu(VI) und Pu(V) in salpetersauren Pu(VI)-Lösungen, denen  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Reduktionsmittel zugegeben wurde, mit dieser Methode untersucht.

In intensiv durch Ru(NO)-Komplexe gefärbten Lösungen läßt sich Pu(VI) ebenfalls mittels LRS bestimmen, wenn ein  $\text{Kr}^+$ -Laser als Anregungsquelle verwendet wird. In künftigen Experimenten soll daher die Wechselwirkung zwischen Pu(IV) und Ru unter Verwendung von LRS und Spektralphotometrie untersucht werden.

Raman Spectrometric Determination of Pu(VI) and Pu(V) in Nitric Acid Solutions

## Abstract

The determination of Pu(VI) in nitric acid solutions by spontaneous Laser Raman Spectrometry (LRS) was investigated and a calibration curve was established using U(VI) as internal standard. In addition, the concentrations of Pu(VI) and Pu(V) as a function of time were measured by this method in Pu(VI) solutions of different acidity containing  $\text{H}_2\text{O}_2$  as the reducing agent. In solutions which are intensely coloured by the presence of Ru(NO) complexes Pu(VI) can also be determined by LRS using a  $\text{Kr}^+$  laser as excitation source. In future experiments, the study of the Pu(IV)-interaction with Ru using LRS and spectrophotometry as analytical techniques is therefore intended.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	3
2.1	Apparatives	3
2.2	Chemikalien und Reagentien	4
2.3	Herstellung von Pu(VI) und Pu(V)	5
2.4	Herstellung der Meßproben für die Raman-Spektrometrie	6
2.5	Raman-Messungen und Spektren - Auswertung	6
3.	Ergebnisse und Diskussion	8
3.1	Untersuchungen mit Pu(VI)	8
3.2	Untersuchungen mit Pu(V)	10
3.3	Untersuchungen zur Wechselwirkung Pu - Ru	13
4.	Zusammenfassung und Ausblick	15
5.	Literatur	17

## 1. Einleitung

Die spontane laserangeregte Ramanspektrometrie (LRS) eignet sich als schwingungsspektroskopische Methode aufgrund des "Fingerprint"-Charakters ihrer Spektren ebenso wie die Infrarot-Spektrometrie (IR) sehr gut zum Nachweis und zur Bestimmung von Molekülen oder Molekülonen und läßt sich im Gegensatz zur IR-Messung auch problemlos auf wässrige Lösungen anwenden. Aufgrund der für diese beiden Methoden gültigen Auswahlregeln lassen sich symmetrisch aufgebaute Spezies wie z. B. zahlreiche Oxianionen ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{PO}_4^{---}$  etc.) am besten nachweisen: Ihre Ramanspektren enthalten - zumindest bei Messung in Lösung - zumeist nur eine einzige, der symmetrischen Valenzschwingung zuzuordnende Bande und sind somit wegen ihrer Einfachheit und Übersichtlichkeit leicht auswertbar. Allerdings besitzt die spontane LRS nur eine geringe Empfindlichkeit - beispielsweise liegen die Nachweisgrenzen in wässriger Lösung i. a. bei Stoffkonzentrationen zwischen  $10^{-2}\text{M}$  und  $10^{-3}\text{M}$  und ist daher für die Analyse kleiner Konzentrationen oder gar im Spurenbereich nicht geeignet. Nicht zuletzt deswegen sind bisher nur wenige analytische Anwendungen der spontanen LRS beschrieben worden; so z. B. die Bestimmung verschiedener Oxianionen in Wasserproben /1 - 3/.

Im Kernbrennstoffzyklus ist die LRS bisher ebenfalls zur Analyse von Oxianionen in radioaktiven Abfallströmen /4, 5/, daneben auch zur Bestimmung von U(VI) und von Tributylphosphat und dessen Degradationsprodukten in Simulatrlösungen der Wiederaufarbeitung angewandt worden /6/. Bereits 1978 wurde jedoch von Hohimer /7/ in einer ausführlichen Studie auf das Potential der spontanen LRS u. a. zur Messung von Actinylionen wie  $\text{UO}_2^{2+}$  für die Zwecke der Prozeßüberwachung in einer Wiederaufarbeitungsanlage hingewiesen, da diese symmetrisch aufgebauten Ionen aus den schon genannten Gründen ramanspektrometrisch besonders gut erfaßbar sind.

Systematische ramanspektrometrische Messungen an wässrigen Lösungen der Actiniden, die neben dem schon häufig untersuchten Uranylion auch Actinylionen von Np, Pu und Am umfassen, sind bisher von Basile /8, 9/ und von Madic /10/ beschrieben worden. Danach weisen die Ramanspektren von Pu(VI) und Pu(V) (gemessen in  $\text{HClO}_4$ -Lösungen) Banden bei  $835\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PuO}_2^{2+}$ ) bzw. bei  $748\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{PuO}_2^+$ ) auf, die - bei typischen Bandenhalbwertsbreiten von ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  - auch in Gegenwart der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Bande ( $872\text{ cm}^{-1}$ ) ungestört nebeneinander nachweisbar sind.

Im Rahmen der analytischen F u E-Arbeiten des IRCH zum KfK-Arbeitsschwerpunkt PWA ist vorgesehen, die eigenen, bisher hauptsächlich auf Uran beschränkten Untersuchungen zur analytischen Einsetzbarkeit der LRS im Kernbrennstoffzyklus /6/ auch auf salpetersaure Plutoniumlösungen auszudehnen, wie sie in der Wiederaufarbeitung anfallen. Ziel dieser Arbeiten ist die Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung höherer Wertigkeitsstufen der Actiniden in Prozeßlösungen, insbesondere auch im Hinblick auf ihren möglichen Einsatz zur kontinuierlichen Prozeßüberwachung in der Wiederaufarbeitung.

Ferner soll, anknüpfend an frühere Arbeiten von Lloyd /11/, anhand von Simulaten die Wechselwirkung zwischen Plutonium und Ruthen näher untersucht werden, die zunächst zu einer teilweisen Oxidation des Plutoniums zu Pu(VI) führt und die nach Auffassung dieses Autors wegen der Bildung geringerer Anteile nicht extrahierbaren Plutoniums im Verlauf weiterer, nicht geklärter Reaktionen eine mögliche Ursache für Plutoniumverluste im Purex-Prozeß darstellt. Dazu soll die LRS zusammen mit der Spektralphotometrie über Lichtleiter an eine Versuchsapparatur in einer Box optisch adaptiert werden, um so ohne Probenahme das zeitliche Verhalten der einzelnen Pu-Spezies im System Pu - Ru -  $\text{HNO}_3$  im on-line-Betrieb unter variablen Bedingungen studieren zu können. Der Aufbau und die Anpassung dieser Versuchsanordnung an das seit etwa einem Jahr in einem aktiven Labor betriebene Ramanspektrometer und an ein Photometer sind in 1987 vorgesehen.

Um schon vorher plutoniumhaltige Lösungen ohne die Gefahr einer  $\alpha$ -Kontamination ramanspektrometrisch messen zu können, wurde eine kleine,  $\alpha$ -dichte Meßbox zur Aufnahme der Meßproben konstruiert, die in die Makroprobenkammer des Spektrometers eingesetzt werden kann. Die bisher mit dieser Hilfsvorrichtung durchgeführten Experimente beinhalten in der Hauptsache orientierende Messungen an salpetersauren Lösungen von Pu(VI) und Pu(V), welche die Ermittlung der günstigsten Meßbedingungen dieser beiden Pu-Spezies sowie die Demonstration ihrer gleichzeitigen Nachweisbarkeit mittels LRS zum Ziel hatten. Außerdem wurden erste Untersuchungen zum zeitlichen Verhalten von Pu(V), das gegen Disproportionierung instabil ist, in Abhängigkeit von der Säurekonzentration durchgeführt. Schließlich wurden auch einige Vorversuche mit Ru-haltigen Pu(IV)-Lösungen unternommen, welche die von Lloyd gemachte Beobachtung der merklichen



Pu(IV)-Oxidation zu Pu(VI) unter diesen Bedingungen bestätigten und darüber hinaus zeigten, daß die LRS auch im Fall der durch Ru-Verbindungen intensiv braun gefärbten Lösungen mit Erfolg zum Nachweis der höheren Pu-Oxidationsstufen eingesetzt werden kann. Im folgenden werden zunächst die bei diesen Versuchen verwendeten Apparaturen, die zur Herstellung von Pu(VI) und Pu(V) angewandten Verfahren sowie die Präparations-, Meß- und Auswertemethoden beschrieben. Danach werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert; ferner wird ein Ausblick auf die weiteren Arbeiten gegeben.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Apparatives

Für die Raman-Messungen wurde ein in einem aktiven Labor installiertes Raman-Spektrometer Typ U-1000 der Fa. Instruments S. A. (ISA) verwendet, das bereits in /6/ genauer beschrieben wurde. Das Gerät wurde inzwischen noch mit einem optischen Vielkanaldetektor ("OSMA"-System IRY/700S mit Controller ST 110/64) für Simultanmessungen ausgestattet, der eine peltiergekühlte, Micro-Channel-Plate (MCP)-intensivierte 1024-Diode Array-Anordnung mit 700 nutzbaren Kanälen enthält und bei Anregung mit der 514,5 nm- $\text{Ar}^+$ -Linie einen Wellenzahlenbereich von maximal  $140 \text{ cm}^{-1}$  erfassen kann. Mit der Adaption dieses Simultandetektors wurde gleichzeitig auch das ursprüngliche SD 90-Meß- und Steuerungssystem des ISA-Spektrometers durch ein neues Computersystem der Fa. Spectradata ersetzt, das hardwareseitig einen Mikrocomputer des Typs MAC 80A (128 KByte Speicherkapazität; CP/M-Betriebssystem) mit 8"-Floppy-Disk-Doppellaufwerk, Voll-Graphic-Terminal sowie Matrixdrucker und Digitalplotter zur Datenausgabe umfaßt und mit dem das ISA-Spektrometer sowohl im sequentiellen als auch im simultanen Meßbetrieb gesteuert werden kann. Zu diesem Computersystem gehört eine Anwendersoftware mit Standardprogrammen zur vollautomatischen Durchführung sequentieller und simultaner Raman-Messungen sowie zum Datenhandling und zur Spektrenauswertung.

Als Anregungsquellen stehen ein 12 W-  $\text{Ar}^+$  - Laser Typ 171 der Fa. Spectra Physics mit den Hauptlinien 514,5 nm und 488,0 nm sowie ein  $\text{Kr}^+$  - Laser Typ 2020-11 des gleichen Herstellers mit einer Leistung von 750 mW (Hauptlinien bei 647,1 nm und 676,4 nm) zur Verfügung, die über einen Prismen-Vormonochromator (Anaspec; Transmission 80 %) zur Ausblendung von Plasma-

linien optisch an das Ramanspektrometer angepaßt wurden und wahlweise betrieben werden können.

Zur kontaminationsfreien Messung Pu-haltiger Lösungen wurde eine würfelförmige Meßbox mit 10 cm Kantenlänge gebaut, die vier Quarzfenster besitzt und über einen verschraubbaren, abgedichteten Deckel von oben in zentraler Position mit der Meßprobe beschickt werden kann (Abbildung 1). Die Box mit der Probe wird dann über eine Steckverbindung anstelle der üblichen Küvettenhalterung in die Makroprobenkammer des ISA-Spektrometers eingesetzt und läßt sich in dieser Position zur Optimierung des Meßsignals entsprechend einjustieren. Als Probengefäße dienten einseitig verschmolzene Glasröhrchen mit 4 mm Innendurchmesser, die maximal 0,5 ml Lösung aufnehmen können und nach Befüllen mit einer dicht sitzenden Kappe aus Polyurethan verschlossen wurden.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem an eine Handschuhbox adaptierten Einstrahl-UV/VIS-Photometer Typ PMQ II der Fa. Zeiss durchgeführt, mit dem der Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2500 nm erfaßt werden kann. Gemessen wurde manuell in 1 cm-Makroküvetten der Firma Ratiolab durch schrittweisen Monochromatorvorschub in der Reihenfolge Vergleichslösung - Meßlösung mit jeweils dazwischenliegender Neueinstellung des Nullpunkts. Diese Methode wurde hauptsächlich zur Bestimmung der Ausbeute bei der Herstellung von Pu(VI) über die Messung des restlichen Pu(IV) (über die Bande bei 474 nm), für das eine Eichkurve erstellt wurde, sowie auch zum halbquantitativen Nachweis von Pu(VI) über seine intensive Bande bei 831 nm benutzt.

Alle vorbereitenden Arbeitsschritte mit Pu-haltigen Materialien wie Aliquotieren, Herstellung der Pu(VI)- und Pu(V)-haltigen Lösungen sowie die Präparation der Meßproben für die Raman- und spektralphotometrischen Messungen wurden in einer zweiten Handschuhbox durchgeführt, die ebenso wie die Box mit dem Photometer an eine gemeinsame Boxenstraße mit Proben transportsystem angeschlossen ist.

## 2.2 Chemikalien und Reagentien

Für die Pu-Experimente stand eine aus NBS 945-Standard-Plutonium hergestellte Stammlösung mit 13,3 mg Pu(IV)/ml in 6 M HNO<sub>3</sub> zur Verfügung, deren Pu(VI)-

Anteil (spektralphotometrisch bestimmt) unter 0,5 % lag. Das zur Pu(VI)-Herstellung verwendete AgO war ein Produkt der Fa. Ames Chemical Works Inc.; das Ruthensalz  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  stammte von Ventron; alle anderen sonst verwendeten Chemikalien (p.a.- oder suprapur-Qualität) stammten von Merck oder Fluka.

### 2.3 Herstellung von Pu(VI) und Pu(V)

Herstellung von Pu(VI) nach der AgO-Methode /12 - 16/:

Etwa 20 ml einer  $5,5 \cdot 10^{-2}$  M Pu(IV)-Lösung in 2 M  $\text{HNO}_3$  wurden mit einem Überschuß an AgO versetzt, einige min. bei Zimmertemperatur gerührt und danach das überschüssige AgO durch 15-minütiges Erhitzen der Lösung auf ca.  $80^\circ\text{C}$  zerstört. In der so erhaltenen Pu(VI)-Lösung konnte spektralphotometrisch kein Pu(IV) mehr nachgewiesen werden.

Herstellung von Pu(VI) durch Pu(IV)-Oxidation mit Ce(IV) /16, 17/:

Etwa 10 ml einer 2 M salpetersauren Lösung mit  $1,45 \cdot 10^{-2}$  M Pu(IV) und  $3 \cdot 10^{-2}$  M Ce IV (als Sulfat) wurde drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit konnte spektralphotometrisch ebenfalls kein Pu(IV) mehr nachgewiesen werden.

Herstellung von Pu(VI) durch Disproportionierung von Pu(IV) /16, 18/:

Jeweils etwa 20 ml einer  $10^{-2}$  M Pu(IV)-Lösung in 0,5 M  $\text{HNO}_3$  und in 2 M  $\text{HNO}_3$  wurden mehrere Stunden lang am Rückfluß gekocht und zur Bestimmung der Pu(VI)-Ausbeuten stündlich Proben entnommen. In beiden Fällen betrug die Pu(VI)-Ausbeute nach 5-stündigem Erhitzen ca. 15 % (spektralphotometrische Pu(IV)-Bestimmung).

Herstellung von Pu(V) durch Reduktion von Pu(VI) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  /19 - 21/:

Ausgehend von der nach der AgO-Methode erhaltenen Pu(VI)-Lösung wurden drei Meßproben mit pH-Werten von 0,2, 0,6 und 1,0 (eingestellt mit Merck-Indikatorpapier) angesetzt, die jeweils  $1,7 \cdot 10^{-2}$  M Pu(VI) und  $4 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthielten, und nach der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe umgehend für die Raman-Messungen präpariert.

Pu(IV)-Oxidation in Gegenwart von Ru /11/:

Etwa 15 ml einer 2 M salpetersauren Lösung mit  $1,6 \cdot 10^{-2}$  M Pu(IV) und  $6,9 \cdot 10^{-2}$  M Ru(III) (als  $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$ -Nitrat) wurden am Rückfluß gekocht und 30 min, 90 min, 150 min und 240 min nach Versuchsbeginn Proben entnommen und umgehend für die ramanspektrometrische Messung präpariert. Zu Vergleichszwecken wurde eine zweite Lösung gleicher Zusammensetzung, aber ohne Ru, in derselben Weise behandelt.

#### 2.4 Herstellung der Meßproben für die Raman-Spektrometrie

Die wie unter 2.3 beschrieben hergestellten Pu(VI)-Lösungen wurden entweder direkt oder nach Zugabe von U(VI) (1 bzw. 2 mg U(VI)/ml) als internem Standard (Pu(VI)-Eichproben) bzw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Pu(V)-Messungen) verwendet. Bei den in der Siedehitze mit Pu(IV)-Lösungen, z. T. in Gegenwart von Ru vorgenommenen Experimenten wurden über den Versuchszeitraum von ca. 5 Stunden hinweg periodisch Proben entnommen. In allen Fällen wurden 0,25 ml der jeweiligen Pu-Lösung in ein Probenröhrchen eingefüllt, dieses mit einer Verschlusskappe versehen und in der beim Arbeiten an Handschuhboxen üblichen Weise (Foliensacktechnik) aus der Box ausgeschleust. Die Umladung der Probenröhrchen in die  $\alpha$ -dichte Meßbox erfolgte im Abzug nach vorsichtigem Öffnen der die Probe enthaltenden Schweißfolie. Bei der Untersuchung von Zeitabhängigkeiten wurde jeweils etwa 30 min nach Probeentnahme mit den Messungen begonnen.

#### 2.5 Raman-Messungen und Spektren-Auswertung

Alle Ru-freien Proben wurden mit der 514,5 nm-Linie des  $\text{Ar}^+$ -Lasers (Leistung 1000 mW oder 2000 mW) angeregt. Bei den sequentiellen Multiplermessungen wurde der Wellenzahlenbereich von  $1150 \text{ cm}^{-1}$  bis  $650 \text{ cm}^{-1}$  erfaßt; die Spaltbreiten betragen  $800 \mu\text{m}$  (6,5 Wellenzahlen) bei Schrittinkrementen von  $1 \text{ cm}^{-1}$ ; die Integrationszeiten betragen 0,2 sec für Pu-Konzentrationen oberhalb 1 mg/ml und 0,5 sec für Proben mit kleinerer Konzentration. Außerdem wurden in diesem Fall drei aufeinanderfolgende Scans zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ("Signal Averaging") ausgeführt, so daß die Dauer der Multiplermessungen zwischen etwa 5 min und 30 min lag.

Die Pu(VI)-Eichproben wurden zusätzlich auch mit dem OSMA-Detektor gemessen, wobei der Wellenzahlenbereich von  $900 \text{ cm}^{-1}$  bis  $800 \text{ cm}^{-1}$  mit den

Banden von U(VI) und Pu(VI) erfaßt wurde. Zur Verbesserung der Meßstatistik erfolgten diese Messungen im "Multiscan"-Betrieb mit jeweils 70 Meßzyklen (Dauer eines Meßzyklus ca. 3 - 4 sec) und somit einer Gesamtmeßzeit (einschließlich Zyklussteuerung) von rund 10 min pro Probe. Die Ru-haltigen Proben wurden mit der 647,1 nm-Linie des Kr<sup>+</sup>-Lasers (Leistung 500 mW) angeregt. In gleicher Weise wurde auch die zugehörige Ru-freie Vergleichsprobe gemessen. Die Messungen mit dem Kr<sup>+</sup>-Laser wurden sequentiell über den Wellenzahlenbereich von 1200 cm<sup>-1</sup> bis 500 cm<sup>-1</sup> bei Spaltbreiten von 1500 µm und einer Integrationszeit von 0,2 sec (drei Scans) vorgenommen.

Alle Spektren wurden zunächst auf Floppy Disk abgespeichert und später unter Benutzung des Graphicterminals ausgewertet und über Matrixdrucker ausgeplottet. Im Falle der Pu(VI)-Eichspektren wurden sowohl die untergrundkorrigierten Höhen H<sub>U</sub> und H<sub>Pu</sub> als auch die Flächen F<sub>U</sub> und F<sub>Pu</sub> der U(VI)- bzw. Pu(VI)-Banden ermittelt (Flächenbestimmung mittels des zur Auswertesoftware gehörigen Integrationsprogramms) und mit den bekannten U(VI)-Konzentrationswerten c<sub>U</sub> (interner Standard) die Ausdrücke

$$R_H = (H_{Pu}/H_U) \cdot c_U \quad \text{bzw.} \quad R_F = (F_{Pu}/F_U) \cdot c_U$$

berechnet. Unter Verwendung der für die Bandenhöhen erhaltenen R<sub>H</sub>-Werte und der zugehörigen Pu(VI)-Konzentrationen c<sub>Pu</sub> wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die "beste" Eichgerade sowie ihr Korrelationskoeffizient bestimmt.

Im Falle der Pu(V)-Spektren wurden die Flächen F<sub>Pu(VI)</sub>, F<sub>Pu(V)</sub> und F<sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> der Pu(VI)- und Pu(V)-Banden sowie der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bande bei 720 cm<sup>-1</sup> bestimmt und zur Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Pu(VI)- und der Pu(V)-Konzentration in diesen Proben die Quotienten F<sub>Pu(VI)</sub>/F<sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> bzw. F<sub>Pu(V)</sub>/F<sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> berechnet und graphisch aufgetragen. In der gleichen Weise wurde bei der Auswertung der Spektren aus dem Ruthenexperiment (einschließlich der Vergleichsprobe) verfahren und zusätzlich die Fläche F<sub>Ru</sub> der Ru-Bande bei 600 cm<sup>-1</sup> bestimmt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Untersuchungen mit Pu(VI)

Plutonium existiert in saurer Lösung in monomerer Form als  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$ . Aufgrund der Tendenz von  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^+$  zur Disproportionierung sowie des langsamen Ablaufs von Reaktionen, bei denen Pu-O-Bindungen geknüpft oder gelöst werden, können die vier Pu-Wertigkeitsstufen gemäß der Reaktion



alle gleichzeitig nebeneinander vorliegen. In stark saurer Lösung (z. B.  $\geq 3 \text{ M HNO}_3$ ) ist jedoch  $\text{Pu}^{4+}$ , die wichtigste Pu-Wertigkeitsstufe, praktisch völlig stabil, so daß die anderen Wertigkeitsstufen dieses Elements i. a. aus Pu(IV) durch Oxidation bzw. Reduktion (z. T. unter Einbeziehung von Disproportionierungsreaktionen) erhalten werden.

Zusammenstellungen wichtiger Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die zur Herstellung der einzelnen Pu-Oxidationsstufen in verschiedenen Medien geeignet sind, finden sich z. B. in /22, 23/. Danach kommen für die Herstellung von Pu(VI) in salpetersaurer Lösung neben der schwierig auszuführenden elektrolytischen Oxidation z.B. die Pu(IV)-Oxidation mit AgO, die bereits bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 10 bis 15 min quantitativ abläuft, sowie mit Ce(IV) in Betracht, die beide in einer Handschuhbox einfach durchzuführen sind. Von diesen beiden Verfahren wurde die AgO-Methode zur Herstellung der Pu(VI)-Lösung für die Eichmessungen ausgewählt, da hierbei keine Fremdionen eingeführt werden, welche die spätere Raman-Messung stören könnten (überschüssiges AgO wird durch kurzzeitiges Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  zerstört). Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die von Crocker /18/ näher untersuchte Pu(VI)-Herstellung durch mehrstündiges Erhitzen salpetersaurer Pu(IV)-Lösungen ohne Zusatz weiterer Oxidationsmittel von Interesse, die deshalb ebenso wie die Ce(IV)-Oxidation in einigen zusätzlichen Experimenten angewandt wurde, um die mit diesen Methoden erreichbaren Pu(VI)-Ausbeuten zu bestimmen. Die Ce(IV)-Reaktion führte dabei zwar ebenso wie die AgO-Methode zur quantitativen Oxidation des Pu(IV), wie durch spektral-photometrische Messung festgestellt wurde, liefert aber wegen der Anwesenheit von Sulfat (Ce(IV)-Sulfat) ein Produkt mit komplexem Ramanspektrum,

in dem die Bande des als interner Standard bei den Eichmessungen vorgesehenen Uranylions bei  $872 \text{ cm}^{-1}$  von einer der Sulfat-Banden überlagert würde. Als ungeeignet zur Herstellung einer möglichst reinen Pu(VI)-Lösung erwies sich dagegen das Erhitzen salpetersaurer Pu(IV)-Lösungen, wie sich an zwei Experimenten mit 0,5 M und 2 M  $\text{HNO}_3$  als Medium herausstellte. In beiden Fällen wurde auch nach nahezu achtstündigem Kochen am Rückfluß nur eine Pu(VI)-Ausbeute von 10 bis 15 % erhalten, während nach /18/ unter den gewählten Bedingungen mehr als 80 % des eingesetzten Pu(IV) in Pu(VI) umgewandelt werden sollten. Sämtliche quantitativen Raman-Untersuchungen wurden daher nur mit der nach der AgO-Methode hergestellten Pu(VI)-Lösung vorgenommen. Zur Aufstellung einer Eichfunktion für Pu(VI) wurden insgesamt 13 mit U(VI) intern standardisierte Proben mit Pu(VI)-Konzentrationen von 0,16 bis 6,4 mg/ml sowohl mit dem Multiplier als auch mit dem Simultandetektor gemessen. In Abbildung 2 ist das sequentiell aufgenommene Ramanspektrum einer dieser Eichproben wiedergegeben, das als weitaus intensivste Bande die - zur besseren Darstellung des übrigen Spektrums abgeschnittene  $\nu_s$ -Bande des Nitrations bei  $1049 \text{ cm}^{-1}$  enthält, dessen Konzentration in dieser Lösung etwa um den Faktor 200 höher ist als die von Pu(VI). Als weitere Nitratbande, jedoch mit wesentlich geringerer Intensität, tritt ferner die auf die  $\text{NO}_3^-$ -Deformationsschwingung zurückzuführende Bande bei  $720 \text{ cm}^{-1}$  auf. Zwischen diesen beiden Nitratbanden, aber ungestört davon, sind die der symmetrischen Valenzschwingung entsprechenden Banden von  $\text{PuO}_2^{2+}$  ( $833 \text{ cm}^{-1}$ ) und des  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions bei  $870 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Abbildung 3 zeigt diesen mit dem OSMA-Detektor gemessenen Teilausschnitt des Ramanspektrums, in dem auch das Verfahren zur quantitativen Auswertung über die untergrundkorrigierten Höhen der beiden Banden angedeutet ist, deren Halbwertsbreiten etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  betragen. Ein Vergleich dieser im Spektrum schraffiert gezeichneten Bandenflächen ergibt im übrigen nach Normierung auf gleiche molare Konzentrationen für die  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Schwingung einen um rund 25 % höheren molaren Raman-Streuquerschnitt als für die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Schwingung, wenn alle die Nachweisempfindlichkeit bestimmenden Geräteparameter für die beiden benachbarten Banden als gleich angenommen werden. Die aus den Spektren der 13 Eichproben auf dem unter 2.5 angegebenen Wege erhaltene "beste" Eichgerade ist in Abbildung 4 dargestellt. In Tabelle 1 sind die tatsächlichen und die mit dieser Geraden ermittelten Pu(VI)-

Konzentrationen der Eichproben zusammen mit ihren relativen Abweichungen einander gegenübergestellt. Aus diesen Werten sowie aus Wiederholungsmessungen lassen sich für Pu-Konzentrationen ab etwa 0,5 mg Pu(VI) ml Analysenfehler von maximal 5 % abschätzen, während bei kleineren Konzentrationen Abweichungen bis zu 30 % auftraten. Die Nachweisgrenze liegt unter den gewählten Meßbedingungen bei ca. 0,05 mg Pu(VI) ml ( $2 \cdot 10^{-4}$  M). Die Spektralphotometrie, die bei diesen Versuchen zur Ausbeutebestimmung der Pu(IV) - Pu(VI)-Reaktion und zum Methodenvergleich herangezogen wurde, erlaubt im Gegensatz zur LRS die Bestimmung beider Pu-Spezies. Eine für Pu(IV) mit dem unter 2.1 beschriebenen Gerät aufgenommene Eichkurve (Messungen im Absorptionsmaximum bei 474 nm) war in dem untersuchten Konzentrationsbereich von 0,15 bis 1,0 mg Pu(VI) ml linear. Für Pu(VI), das über sein intensives Absorptionsmaximum bei ca. 831 nm sehr gut (im Bereich von  $10^{-4}$  M) auf diesem Wege nachweisbar ist, wurde keine Eichkurve aufgenommen, jedoch kann nach Literaturangaben /21/ mit der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für Pu(VI)-Konzentrationen bis ca.  $2 \cdot 10^{-3}$  M Pu(VI) in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen gerechnet werden. Zur Überprüfung der Stabilität des mit der AgO-Methode hergestellten Pu(VI) wurden zusätzlich vier ebenfalls U(VI) als Internen Standard enthaltende Pu(VI)-Eichproben ( $c_{\text{Pu}} = 0,8$  bis  $3,2$  mg Pu(VI)/ml) über einen Zeitraum von insgesamt 4 Wochen gemessen. Eine Zusammenstellung der bei der Auswertung dieser Messungen erhaltenen, auf die U(VI)-Bandenhöhen normierten Pu(VI)-Bandenhöhen ( $R_{\text{H}}$ ) ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Danach weisen diese Werte keine signifikanten Unterschiede auf, so daß Pu(VI) in 2 M  $\text{HNO}_3$  über den untersuchten Zeitraum hinweg als praktisch stabil angesehen werden kann.

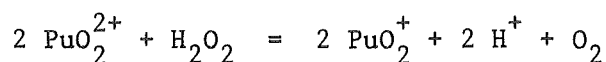
### 3.2 Untersuchungen mit Pu(V)

Wie aus den in /22, 23/ enthaltenen Zusammenstellungen der wichtigsten Oxidations-Reduktionsreaktionen des Plutoniums zu entnehmen ist, läßt sich Pu(V) in wässriger Lösung durch Reduktion von Pu(VI) z. B. mit  $\text{J}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  herstellen. Um gegen Disproportionierung möglichst stabiles Pu(V) zu erhalten, muß dabei in schwach saurem Medium gearbeitet werden. Beispielsweise liegt in salpetersaurer Lösung das Optimum der Pu(V)-Stabilität bei pH-Werten zwischen 3,5 und 4,5, wo nach 13 Tagen



noch etwa 80 % des gesamten Plutoniums ( $c_{\text{Pu}}$  ca.  $10^{-2}$  M) als Pu(V) gefunden wurden /24/. Von den angeführten Reduktionsreaktionen ist insbesondere die Pu(VI)-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Reaktion in der Vergangenheit schon mehrfach genauer untersucht worden /21, 24, 20/, die wegen der Folgereaktionen des primär gebildeten Pu(V) (Disproportionierung, Reaktion mit anderen Pu-Spezies usf.) komplex verläuft und abhängig u. a. von der Art des vorliegenden Säureions zu unterschiedlichen Endprodukten führt. So wird nach /21/ in salpetersaurer Lösung schließlich ein Gemisch aus Pu(IV) und Pu(VI) erhalten. Kinetische Untersuchungen dieser Reaktion haben ferner ergeben, daß die Geschwindigkeit der Bildung von Pu(V) in allen untersuchten Medien der H<sup>+</sup>-Konzentration umgekehrt proportional ist /21/, während die der sich anschließenden Pu(V)-Disproportionierung mit steigender H<sup>+</sup>-Konzentration linear zunimmt /19, 25/.

Für die eigenen Untersuchungen mit Pu(V) wurde ebenfalls die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Reduktion von Pu(VI) ausgewählt, da mit ihr keine weiteren die Raman-Messungen störenden Substanzen in die Lösung eingeführt werden, während z. B. die rasch ablaufende Pu(VI)-Reduktion mit Jodid die Entfernung des entstandenen Jods vor den nachfolgenden Untersuchungen erfordern würde. Allerdings ist die Einhaltung der Bedingungen, unter denen eine optimale Pu(V)-Stabilität erzielt wird, umständlich, da während der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe z. B. von NH<sub>3</sub> im günstigsten Bereich zwischen 3,5 und 4,5 gehalten werden muß, um die sonst wegen der Reaktion



eintretende pH-Abnahme und ein damit verbundenes merkliches Einsetzen der Pu(V)-Disproportionierung zu verhindern. Außerdem besteht in diesem pH-Bereich bereits die Gefahr der beginnenden Hydrolyse der vorliegenden Pu-Spezies.

Da mit diesen orientierenden Versuchen in erster Linie die Möglichkeit des gleichzeitigen ramanspektrometrischen Nachweises von Pu(V) und Pu(VI) demonstriert werden sollte und quantitative Untersuchungen dafür nicht von Bedeutung waren (für Pu(V) ist grundsätzlich eine ähnliche Eichfunktion zu erwarten wie für Pu(VI)), wurde auf die Herstellung einer möglichst reinen und stabilen Pu(V)-Lösung verzichtet und stattdessen die Reduktion durch einmalige Zugabe der doppelten stöchiometrischen Menge an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in stärker saurem Medium (pH 1 bis 0,2) durchgeführt, wo noch keine Hydrolyseeffekte auftreten. Unter diesen Bedingungen wird das zunächst entstandene Pu(V)

durch Disproportionierung und andere Folgereaktionen bereits innerhalb weniger Stunden wieder abgebaut, so daß sich in diesem Fall die Möglichkeit bot, den Verlauf der Konzentrationen von Pu(V) und Pu(VI) im System Pu(VI)-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einem bequemen erfaßbaren Zeitraum raman-spektrometrisch zu verfolgen. Um gleichzeitig den Einfluß der Säurekonzentration auf den Reaktionsablauf beobachten zu können, wurden für diese Versuche drei Proben mit pH-Werten von 1,0; 0,6 und 0,2 hergestellt und jeweils stündlich über einen Zeitraum von 15 Stunden hinweg mit dem Multiplier gemessen. In Abbildung 5 sind drei der erhaltenen Spektren aus der Phase der Pu(VI)-Reduktion bei pH 0,6 dargestellt. Ein Vergleich dieser Spektren zeigt, daß etwa 80 min nach Reaktionsbeginn die Pu(VI)-Bande bereits nahezu verschwunden ist und sich statt dessen die für Pu(V) zu erwartende Bande bei 748 cm<sup>-1</sup> aufbaut, die allerdings durch die benachbarte NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Deformations-schwingungsbande bei 720 cm<sup>-1</sup> etwas gestört wird. Außerdem ist im Spektrum auch die O-O-Schwingungsbande von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei ca. 880 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die bei Verwendung von Uran als internem Standard mit der UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Bande bei 872 cm<sup>-1</sup> interferieren würde, aber nur mit geringer Empfindlichkeit nachgewiesen wird.

Zur Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Pu(V)- und der Pu(VI)-Konzentrationen in den drei untersuchten Proben wurden die auf die NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bande bei 720 cm<sup>-1</sup> normierten Bandenflächen der beiden Plutonylionen bestimmt und als Funktion der Zeit aufgetragen (Abbildung 6). Der Kurvenverlauf gibt den aufgrund der genannten Zeitgesetze zu erwartenden Trend wieder, wonach mit abnehmendem pH-Wert die Pu(VI)-Reduktion verlangsamt wird, während umgekehrt die Geschwindigkeit der Pu(V)-verbrauchenden Reaktion mit steigender Säurekonzentration anwächst. So ist die PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Bande, deren Intensität in allen drei Proben nach etwa 3 Stunden ein Maximum durchläuft, in den Spektren bei pH 1,0 nach etwa 15 Stunden und bei pH 0,2 bereits nach etwa 7 Stunden nicht mehr nachweisbar. Ähnliche, aus spektralphotometrischen Messungen erhaltene Zeitabhängigkeiten für Pu(V) und seine Reaktionsprodukte in salpetersauren Lösungen mit pH-Werten zwischen 3 und 5 sind von Gel'man /24, 26/ beschrieben worden, wo jedoch wegen der unter diesen Bedingungen wesentlich langsameren Abnahme der Pu(V)-Konzentration ein Zeitraum von ca. 20 Tagen erfaßt wurde.

Keine Deutung kann bisher für den bei pH 1,0 und 0,6 bezogen auf das Einsetzen des Pu(V)-Abfalls um mehrere Stunden verzögert auftretenden Wiederanstieg von Pu(VI) gegeben werden, der zudem in der am stärksten sauren Lösung im Verlauf der Versuchsdauer (15 Stunden) nicht mehr signifikant nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß in den untersuchten Lösungen neben der Pu(V)-Disproportionierung noch weitere Reaktionen ablaufen, die das Wiederauftreten von Pu(VI) verzögern bzw. verhindern, aber letztlich zu Pu(IV) führen, wie durch spektralphotometrische Messung dieser Proben nach Beendigung der Raman-Experimente gezeigt werden konnte.

Genauere Aussagen über die unter den betrachteten Versuchsbedingungen ablaufenden Reaktionen würden u. a. auch die zeitabhängige Erfassung und Bilanzierung aller während des Versuchsverlaufs auftretender Pu-Wertigkeitsstufen z. B. mit Hilfe der Spektralphotometrie erforderlich machen. Derartige zusätzliche Messungen waren jedoch im Rahmen dieser vorläufigen Versuche mit den dabei verwendeten Probenröhrchen nicht möglich. Schließlich muß noch auf die undefinierten Bedingungen hinsichtlich der Temperatur in diesen laserbestrahlten Meßproben (mögliche Aufheizung durch Absorption des Laserlichts in den schwach farbigen Pu-Lösungen) hingewiesen werden, wodurch eine korrekte Interpretation der gefundenen Ergebnisse zusätzlich erschwert wird.

### 3.3 Untersuchungen zur Wechselwirkung Pu - Ru

Die von Lloyd /11/ mittels Spektralphotometrie gemachten Beobachtungen zur Pu(IV)-Oxidation bei Anwesenheit von Ru(NO)-Komplexen haben mehr oder minder qualitativen Charakter und sind, was den Ablauf möglicher weiterer Reaktionen zwischen Pu- und Ru-Spezies anbetrifft, ausschließlich Vermutungen, die bisher nicht durch eingehendere Experimente gestützt wurden. Da hierzu, wie schon einleitend erwähnt, eigene Untersuchungen ähnlicher Art geplant sind, wurde in einem orientierenden Versuch geprüft, ob sich die oxidierende Wirkung von Ru(NO)-Verbindungen auf Pu(IV) auch ramanspektrometrisch nachweisen läßt. Dazu wurde eine 2 M salpetersaure Pu(IV)-Lösung, der Ruthen in Form von Ru(NO)<sup>3+</sup>-Nitrat zugegeben wurde, etwa 4 Stunden lang am Rückfluß erhitzt. Zu Vergleichszwecken wurde eine Ru-freie Pu(IV)-Lösung sonst gleicher Zusammensetzung

auf dieselbe Weise behandelt. Von beiden Lösungen wurden nach 30 min, 90 min, 150 min und 240 min Proben entnommen und ramanspektrometrisch gemessen, wobei sich die Probenanregung mit der 647,1 nm-Linie des  $\text{Kr}^+$ -Lasers wegen der intensiven Braunfärbung durch das anwesende Ruthen als am zweckmäßigsten erwies.

Ein Vergleich der in Abbildung 7 dargestellten Ramanspektren der beiden am Versuchsende (240 min) entnommenen Proben zeigt im Falle der Anwesenheit von Ruthen die merklich intensivere  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bande und bestätigt damit eindeutig den Effekt der in Gegenwart von  $\text{Ru}(\text{NO})$ -Verbindungen bevorzugt eintretenden Oxidation von  $\text{Pu}(\text{IV})$ . In Abbildung 8 ist die auf die Nitrat-Bande bei  $720 \text{ cm}^{-1}$  normierte  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bandenintensität aus allen in diesem Versuch aufgenommenen Spektren als Funktion der Zeit aufgetragen, aus der entnommen werden kann, daß die  $\text{Pu}(\text{VI})$ -Konzentration in der Ru-haltigen Probe gegenüber der Ru-freien Lösung während des gesamten Versuchsverlaufs etwa um den Faktor 8 höher ist. Eine Umrechnung der in dieser Abbildung aufgetragenen Werte in absolute  $\text{Pu}(\text{VI})$ -Konzentrationen zur Bestimmung der  $\text{Pu}(\text{VI})$ -Ausbeute ist zwar wegen Fehlens einer Eichfunktion für diese Meßbedingungen nicht möglich, jedoch dürften (aus Bandenverhältnissen abgeschätzt) am Versuchsende über 70 % des eingesetzten  $\text{Pu}(\text{IV})$  als  $\text{Pu}(\text{VI})$  vorliegen.

Das in Abbildung 7 mit enthaltene Spektrum der Ru-Probe weist neben der Nitrat- und der  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bande noch zwei weitere Banden auf, von denen die schwache Bande bei ca.  $663 \text{ cm}^{-1}$  einen ähnlichen Intensitätsverlauf über die Versuchsdauer aufweist wie die  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Bande, aber bei Anregung von  $\text{Pu}(\text{VI})$  mit der 514,5 nm-Linie nicht beobachtet wurde und auch nicht zugeordnet werden kann. Die andere Bande bei ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  tritt nur in Gegenwart von Ru auf und kann vermutlich - in Analogie zu den Ergebnissen von IR-Messungen verschiedener  $\text{Ru}(\text{NO})$ -Komplexverbindungen /27, 28/ - der Ru-NO-Streckschwingung zugeordnet werden. Inwieweit über diese Bande ebenfalls Aussagen zum Ablauf der Pu-Ru-Reaktion gewonnen werden können, soll in künftigen Experimenten näher untersucht werden.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen an Pu(VI)- und Pu(V)-haltigen salpetersauren Lösungen zeigen, daß sich beide Pu-Spezies in diesem Medium ramanspektrometrisch gut nebeneinander nachweisen und - wie für Pu(VI) demonstriert - auch quantitativ mit einer Genauigkeit um 5 % bestimmen lassen, wenn die Pu(VI)-Konzentration wenigstens 0,5 mg/ml beträgt (die Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,05 mg Pu(VI)/ml). Ähnliche Genauigkeiten und Empfindlichkeiten sind, wie sich anhand der Meßergebnisse abschätzen läßt, auch für die Bestimmung von Pu(V) mit dieser Methode zu erwarten. Durch interne Standardisierung mit geeigneten Spezies wie z. B.  $\text{UO}_2^{2+}$  oder  $\text{NO}_3^-$  werden lineare Eichfunktionen erhalten, die von der sonstigen Probenzusammensetzung praktisch nicht beeinflusst werden. Nitrat- bzw.  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen oberhalb etwa 3 M können jedoch wegen des zunehmenden Spektrenuntergrunds die Nachweisempfindlichkeit vor allem für Pu(V) verschlechtern (Interferenz mit der  $\sigma_{\text{NO}_3}$ -Bande); Störungen durch merkliche Absorption des Laserlichts in den intensiv gefärbten Ru-haltigen Lösungen können durch Anregung mit der 647,1 nm-Linie des  $\text{Kr}^+$ -Lasers weitgehend unterdrückt werden, so daß die zwischen Pu(IV) und Ru(NO)-Komplexen in /11/ postulierte Wechselwirkung, deren Eintreten in Vorversuchen bestätigt wurde, grundsätzlich mittels LRS untersucht werden kann.

Bei den bisherigen Experimenten wurden spektralphotometrische Messungen nur zur Ausbeutebestimmung der Pu(IV)-Oxidation zu Pu(VI) sowie zum Nachweis von Pu(IV) als hauptsächlichem Endprodukt in den Pu(V)-Proben nach beendeter Ramanmessung vorgenommen. Pu(V) selbst konnte wie oben erwähnt aus versuchstechnischen Gründen nicht gemessen werden; es ist zudem wegen der niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten seiner Absorptionsbanden und der möglichen Interferenzen mit Banden der anderen Pu-Wertigkeitsstufen auf diesem Wege nur schlecht nachweisbar.

Dagegen sind Pu III, Pu(IV) und Pu(VI) spektralphotometrisch bereits in Konzentrationen um  $10^{-4}$  M meßbar und auch in salpetersaurer Lösung mit guter Genauigkeit zu bestimmen, wenn für die Abhängigkeit ihrer molaren Extinktionskoeffizienten von der Säurekonzentration korrigiert wird /29.30/.

Es ist deshalb vorgesehen, bei den geplanten Untersuchungen zur Pu-Ru-Wechselwirkung als analytische Verfahren die LRS und die Spektralphotometrie einzusetzen, da sie sich hinsichtlich ihrer Eignung für die Bestimmung der verschiedenen Pu-Wertigkeitsstufen ergänzen. Auf diese Weise soll eine vollständige Erfassung der im Verlauf dieser Experimente auftretenden Pu-Spezies ermöglicht werden, wobei zur Vereinfachung der Analystechnik und zur Ausschaltung probenahmebedingter Störungen des Versuchsablaufs on-line-Messungen durch direkte optische Ankopplung beider Spektrometer an die Versuchsanordnung mit Hilfe von Lichtleitern vorgesehen ist. Der Aufbau der Handschuhbox mit der Versuchsanordnung sowie die optische Anpassung der beiden Meßmethoden an diese Anordnung und ihre inaktive Erprobung sollen in 1987 erfolgen.

5. Literatur

- /1/ D. E. Irish, J. D. Ridell, Appl. Spect. 28 (1974), 481
- /2/ B. Meyer e. a., Anal. Chim. Acta 117 (1980), 301
- /3/ A. G. Miller, J. A. Macklin, Anal. Chem. 52 (1980), 807
- /4/ A. L. Marston, Nucl. Technol. 25 (1975), 576
- /5/ A. G. Miller, Anal. Chem. 49 (1977), 2044
- /6/ E. Gantner e. a., KfK - 3852 (Dez. 1984)
- /7/ J. P. Hohimer, SAND-78-1522 (1978)
- /8/ L. J. Basile e. a., Appl. Spectrosc. 28 (1974), 142
- /9/ L. J. Basile e. a., Appl. Spectrosc. 32 (1978), 535
- /10/ C. Madic e. a., Inorg. Chem. 23 (1984), 1914
- /11/ M. H. Lloyd, Proc. Topical Meeting on the Plutonium fuel  
Cycle, Bal Harbour, Florida, May 2 - 4, 1977, S. VI. 5 - 1
- /12/ M. Maurice e. a., EUR 4133e (1969)
- /13/ L. Lindner, A. v. Baeckmann, KfK - 701 (1967)
- /14/ J. Drummond, R. Grant, Talanta 13 (1966), 477
- /15/ J. Corpell, F. Regnaud, Anal. Chim. Acta 35 (1966), 508
- /16/ J. J. Katz, G. T. Seaborg, The Chemistry of the Actinide  
Elements, Wiley, New York, 1957, S. 328
- /17/ R. E. Connick in: G. T. Seaborg, J. J. Katz, The Actinide  
Elements, IV 14 A, S. 258; McGraw-Hill Book Co., New York, 1954
- /18/ I. H. Crocker, CRDC - 697 (1957)
- /19/ S. W. Rabideau, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957), 6350
- /20/ A. D. Gel'man, V. P. Zaitseva, Sov. Radiochem. 7 (1965), 48
- /21/ B. Lesigne, CEA - R 3168 (1967)
- /22/ J. M. Cleveland, The Chemistry of Plutonium, Gordon and Breach  
Science Publishers, New York - London - Paris, 1970, S. 49
- /23/ C. Keller, The Chemistry of the Transuranium Elements,  
Verlag Chemie GmbH, 1971, S. 433
- /24/ A. D. Gel'man, V. P. Zaitseva, Sov. Radiochem. 7 (1965), 58
- /25/ P. J. Artyukhin e. a., Russ. J. Inorg. Chem. 4 (1959), 596
- /26/ A. D. Gel'man, V. P. Zaitseva, Radiokhimiya 7 (1965), 49
- /27/ P. Gans e. a., Coord. Chem. Rev. 1 (1966), 187
- /28/ E. E. Mercer e. a., Inorg. Chem. 5 (1966), 1886
- /29/ H. Schmieder e. a., KfK - 1306 (Nov. 1970)
- /30/ J. Römer e. a., KfK - 3844 (Nov. 1984)

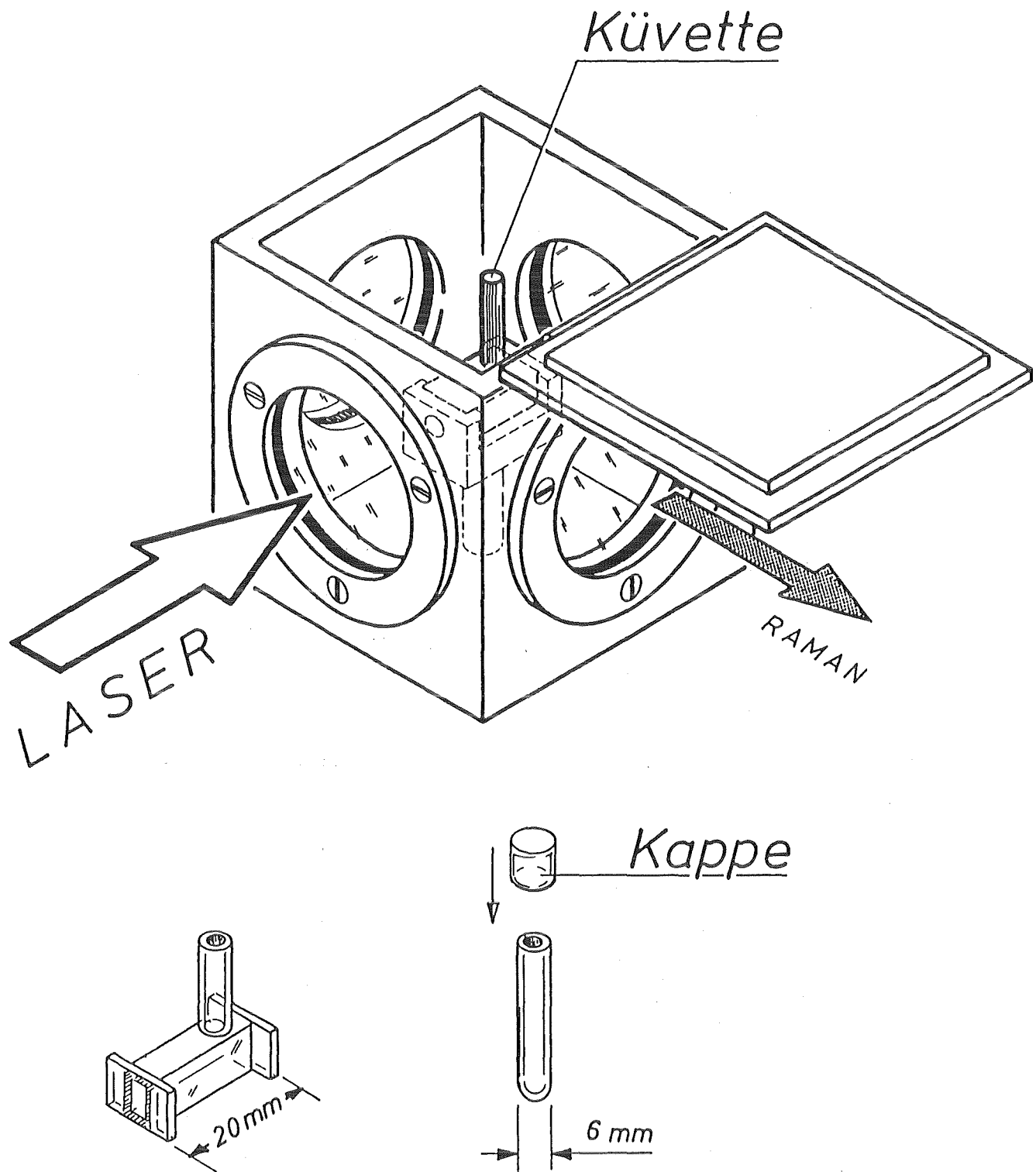
Tabelle 1: Pu(VI)-Konzentrationen der Eichproben - Vergleich der Sollwerte mit den aus der Eichgeraden berechneten Werten (mit relativen Abweichungen)

Probe Nr.	Pu(VI) (mg/ml)		Abweichung (%)
	Sollwert	berechnet	
1	0,16	0,21	+ 1,4
2	0,32	0,36	- 0,5
3	0,40	0,40	- 1,3
4	0,64	0,63	+ 0,8
5	0,80	0,89	- 0,3
6	1,28	1,23	- 2,8
7	1,60	1,51	- 5,6
8	2,56	2,49	- 4,0
9	3,20	3,19	+ 11,3
10	3,84	3,87	- 1,6
11	4,80	4,74	+ 0
12	5,76	5,73	+ 12,5
13	6,40	6,49	+ 31



Tabelle 2: Stabilitätstest für Pu(VI) in 2 M HNO<sub>3</sub>

Meßzeitpunkt nach Probenherstellung (Tage)	Pu(VI) - Signal (normiert)			
	C <sub>Pu</sub> = 0,8 mg/ml	C <sub>Pu</sub> = 1,6 mg/ml	C <sub>Pu</sub> = 2,4 mg/ml	C <sub>Pu</sub> = 3,2 mg/ml
1	0,432	0,840	1,461	1,745
5	0,436	0,832	1,379	1,868
10	0,407	0,868	1,449	1,870
15	0,421	0,899	1,434	1,717
19	0,427	0,831	1,493	1,749
25	0,440	0,874	1,433	1,807
Mittelwerte:	0,427	0,858	1,441	1,793
1σ :	0,012	0,027	0,037	0,066



Meßkammer zur Messung von Pu -  
Lösungen. (Abb.1)

Abb.2: Ramanspektrum (SEV) von  $\text{PuO}_2^{2+}$  in 2 M  $\text{HNO}_3$

$C_{\text{Pu}}$ : 2,56 mg/ml ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  M)

$C_{\text{U}}$ : 2,0 mg/ml ( $8,4 \cdot 10^{-3}$  M)

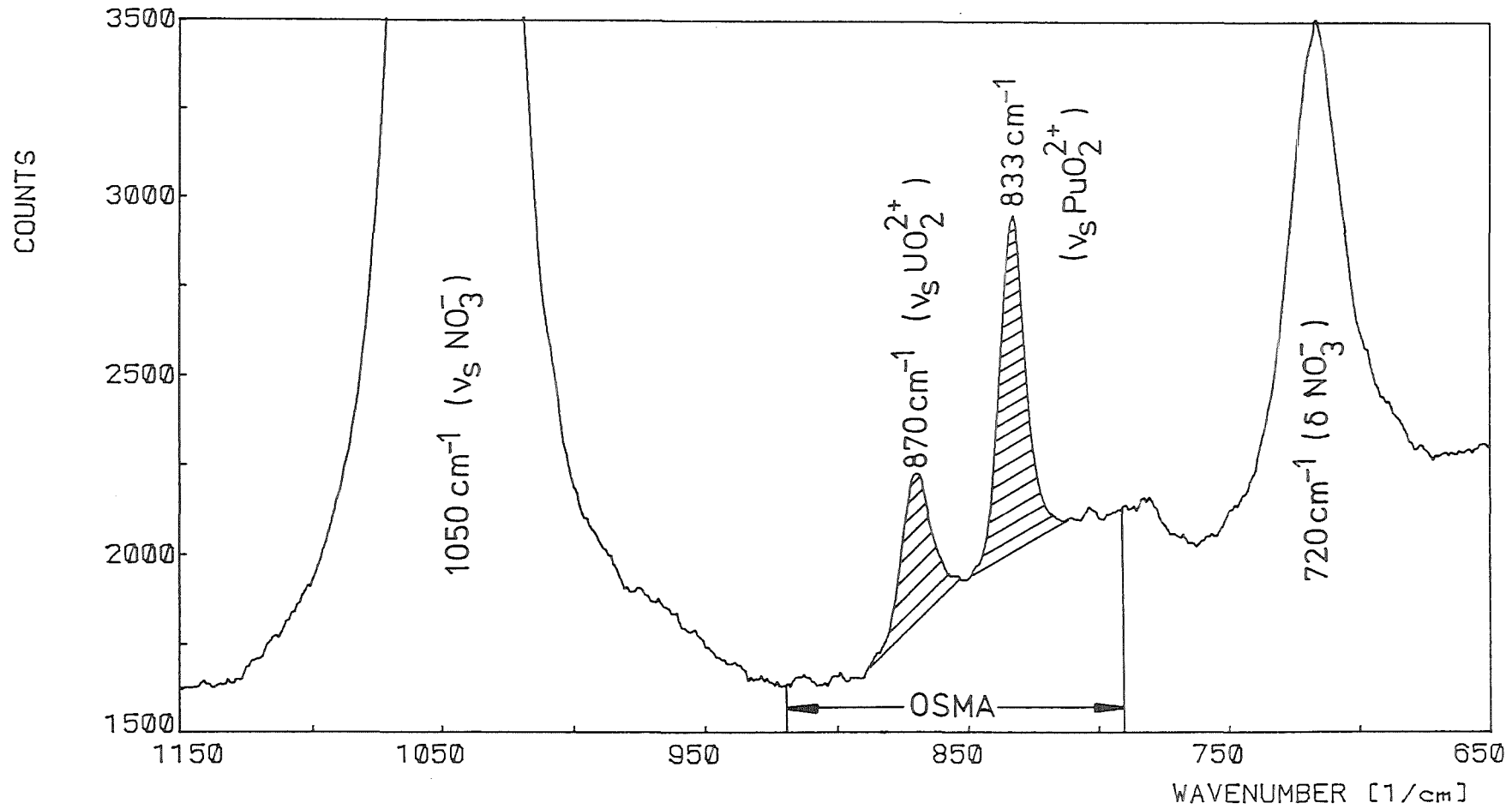
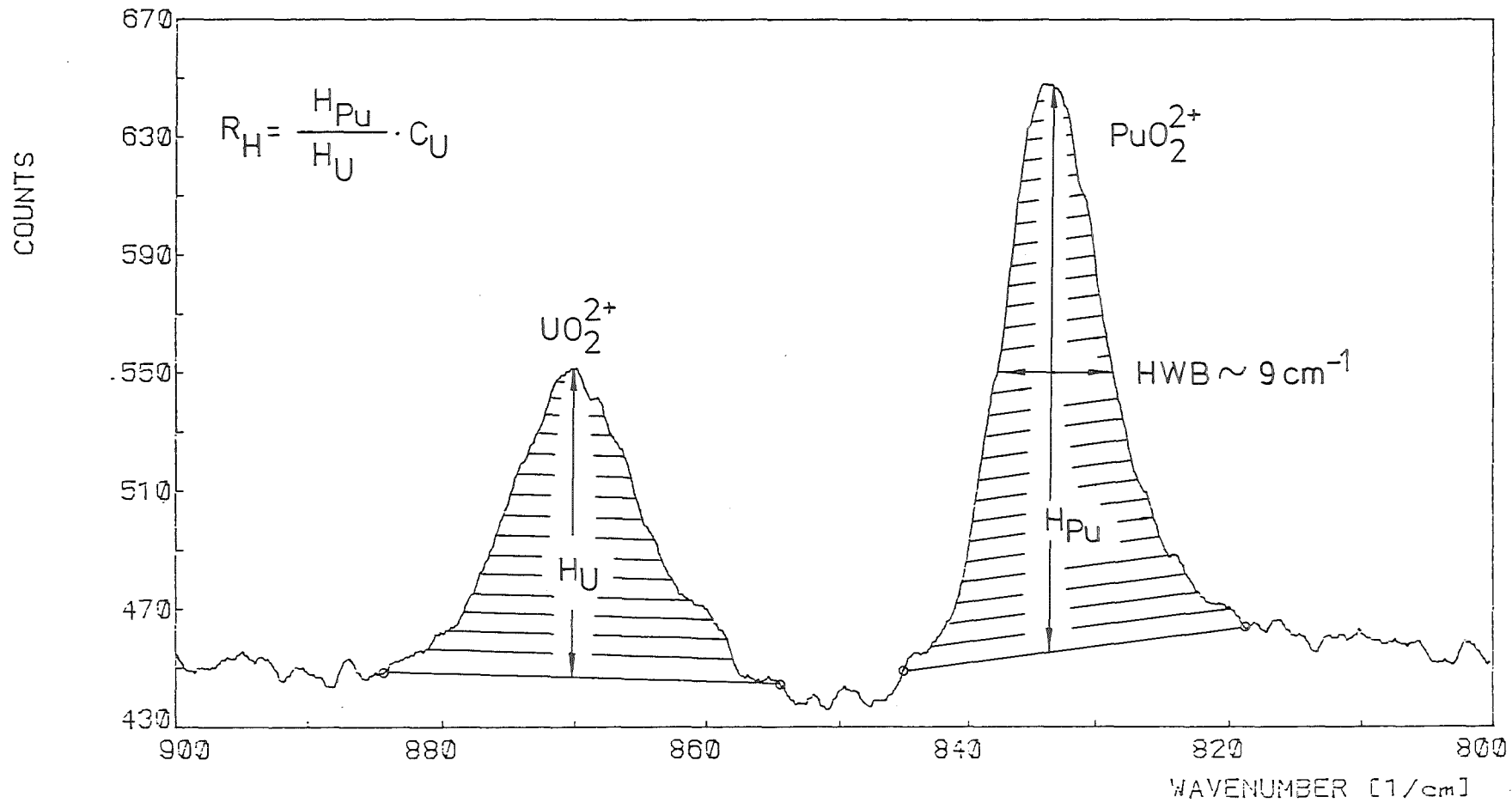


Abb.3: Ramanspektrum (OSMA) von  $\text{PuO}_2^{2+}$  in 2 M  $\text{HNO}_3$

$C_{\text{Pu}}$ : 2,56 mg/ml ( $1,1 \cdot 10^{-2}$  M)

$C_{\text{U}}$ : 2,0 mg/ml ( $8,4 \cdot 10^{-3}$  M)



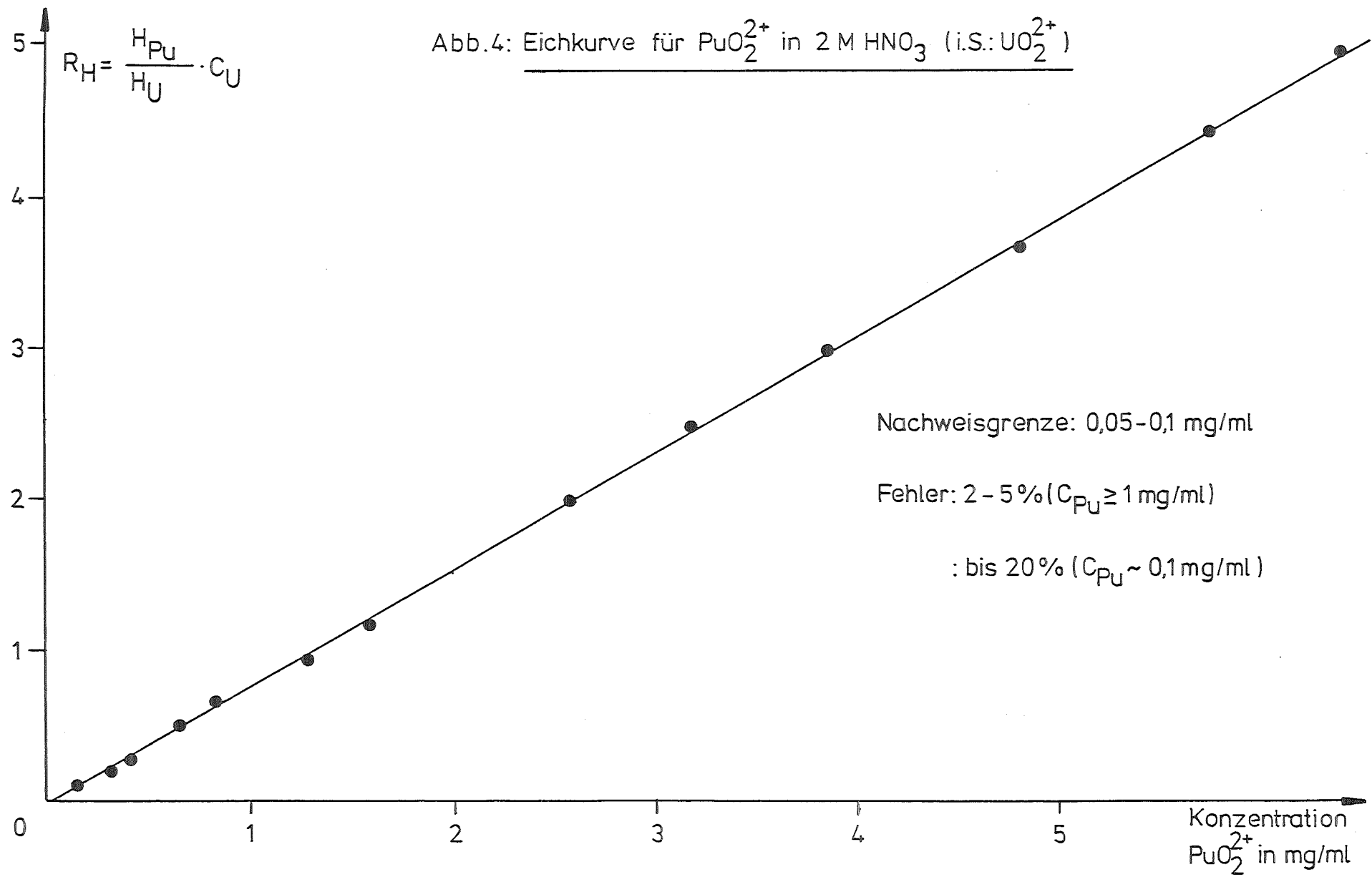


Abb.5: Reduktion von  $\text{PuO}_2^{2+}$  zu  $\text{PuO}_2^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in verd.  $\text{HNO}_3$

( pH=0,6 )

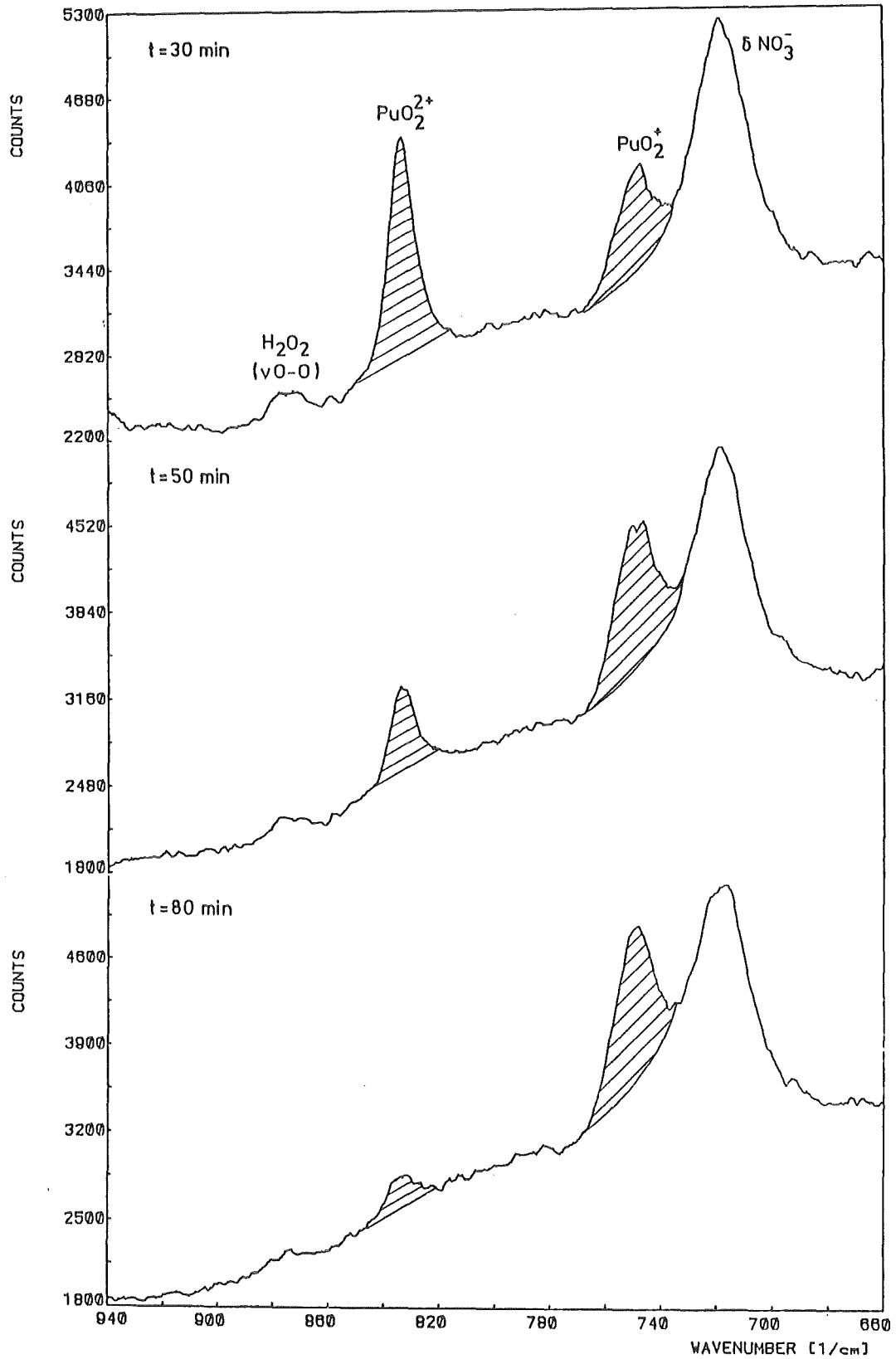


Abb.6: Zeitliche Abhängigkeit von  $\text{PuO}_2^{2+}$  und  $\text{PuO}_2^+$  in  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  bei verschiedenen pH-Werten

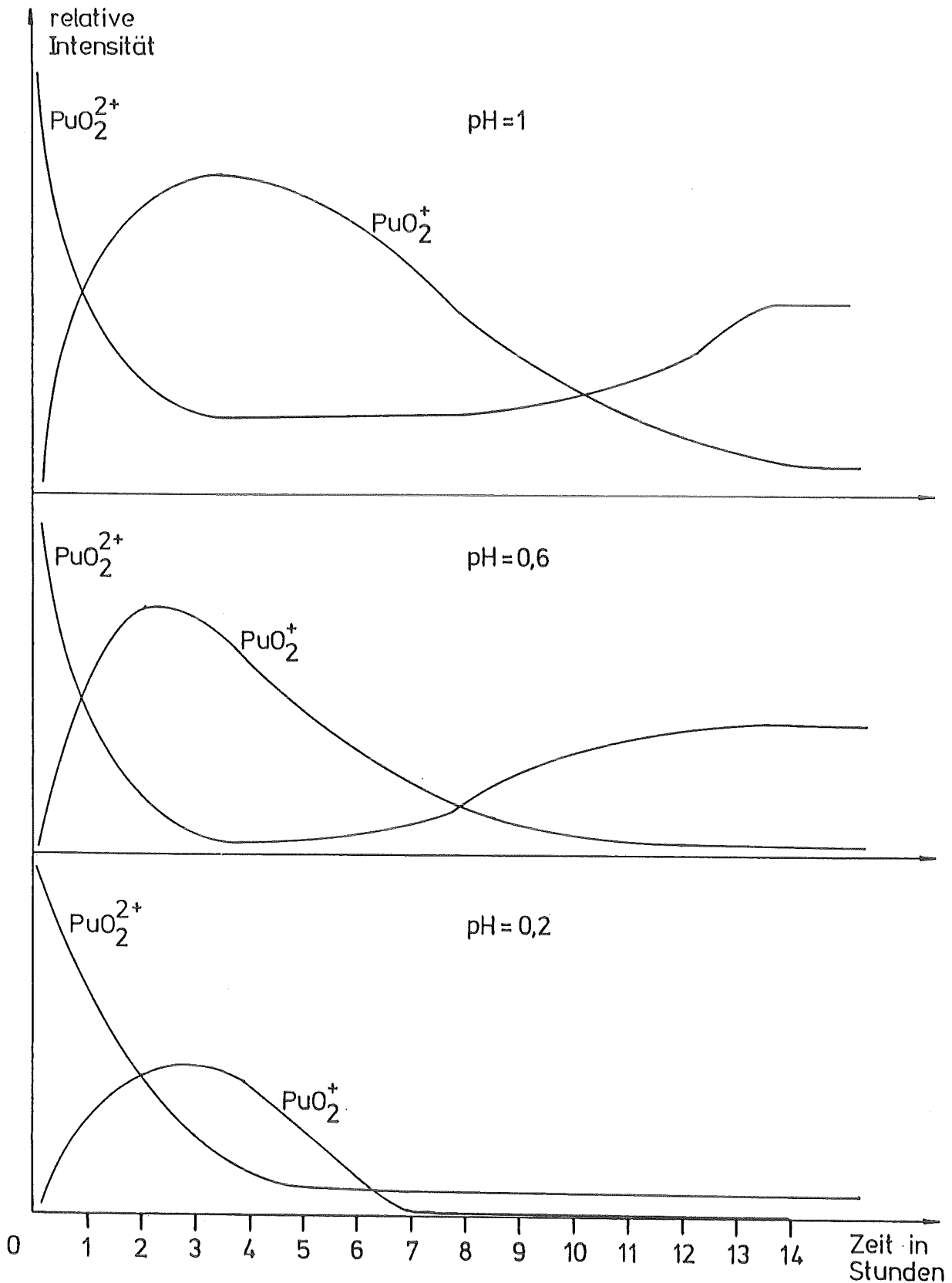


Abb.7: Ramanspektrum einer Pu(IV)-Probe in 2 M HNO<sub>3</sub>  
nach 4-stündigem Erhitzen

A<sub>1</sub> ohne Ru

B<sub>1</sub> mit Ru

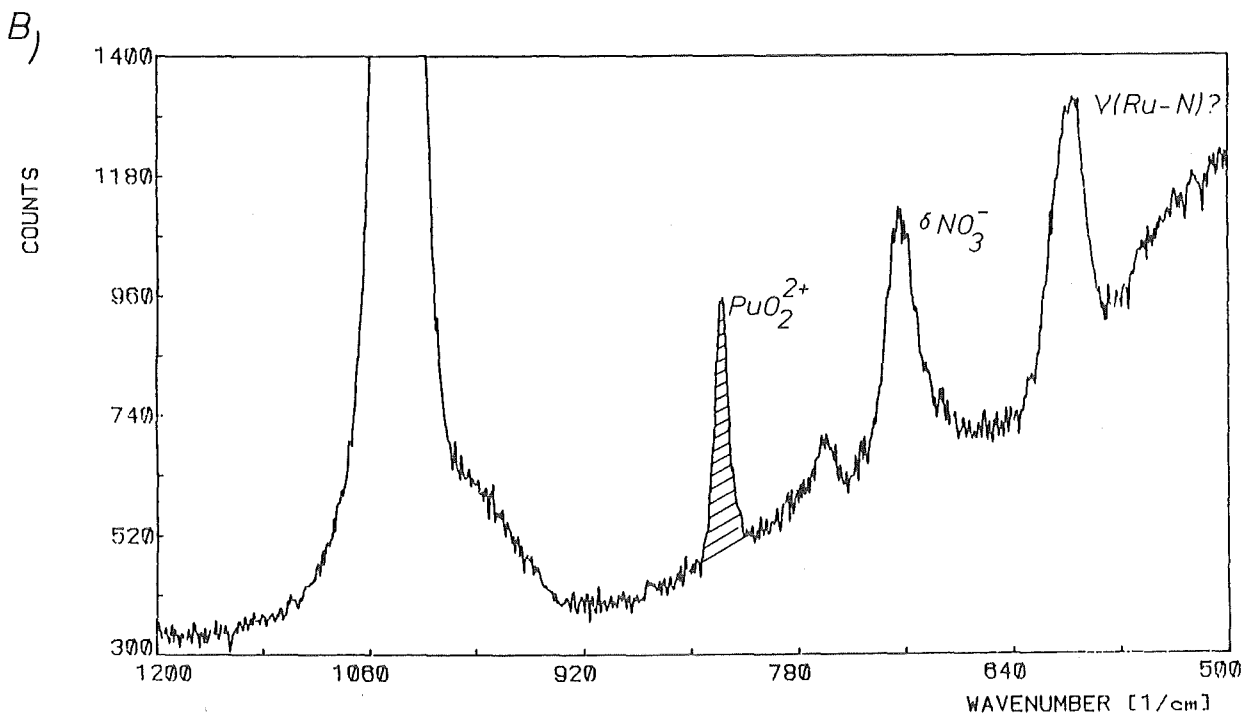
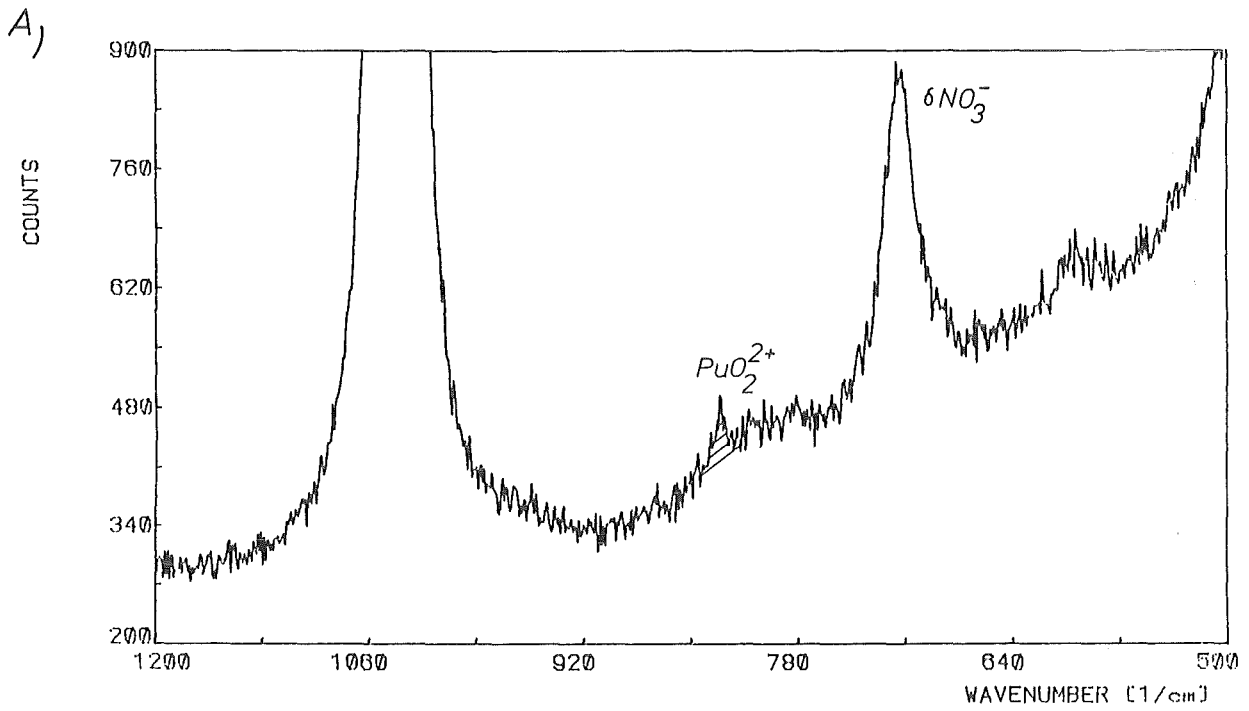




Abb.8: Einfluß von Ru auf die Bildung von Pu(VI)  
in 2 M HNO<sub>3</sub> (Siedehitze)

