



KfK 4782
August 1990

Zeitaufgelöste Laser-Fluorimetrie in der In-line Prozeßanalytik am Beispiel der Uranbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß

U. Hoepfener-Kramar, E. Mainka
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4782
PWA 27/90

Zeitaufgelöste Laser-Fluorimetrie in der In-line Prozeßanalytik
am Beispiel der Uranbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß

U.Hoepfener-Kramar, E.Mainka

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1**

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Am Beispiel der Uran-Konzentrationsbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß konnte gezeigt werden, daß die zeitaufgelöste Laserfluorimetrie als empfindliche, schnelle und zerstörungsfreie Methode für die kontinuierliche in-line Überwachung eines Prozesses geeignet ist. Messungen im Durchfluß und die Signalübertragung über Lichtleiter sind problemlos möglich. Besondere Vorteile, auch gegenüber anderen fluorimetrischen Verfahren, ergeben sich aus der relativen Matrixunabhängigkeit der zeitaufgelösten Messung. Als Test für das Verfahren wurde die Uran-Konzentration im Auslauf einer Uran-Feinreinigungskolonie in Laboranordnung kontinuierlich überwacht und der Säulendurchbruch registriert. Die in dieser Anordnung maximal verwendete Durchflußgeschwindigkeit betrug 240 ml/min, die Nachweisgrenze der vorhandenen Apparatur für Uran in 3 M Salpetersäure ergab sich zu 2,5 µg/ml.

Time-Resolved Laser-Fluorimetry in Inline Process Analysis - as Tested for Uranium Analysis in Reprocessing Solutions.-

Abstract:

Time-resolved laser-fluorimetry was shown to be a sensitive, fast and nondestructive method for continuous process-monitoring. This was demonstrated by the analysis of uranium in reprocessing solutions. The time-resolved method is less matrix dependent than other fluorimetric measurements. Furthermore no problems arise with the analysis of flowing systems or with signal transmission by glass fibers. The applicability of the method was demonstrated with a laboratory setup of the uranium purification step in nuclear fuel reprocessing. The uranium concentration was monitored continuously in the outlet of the purification column, the break through of the column was indicated. Maximal flow rates of 140 ml/min. were used in the experiments, the detection limit of uranium in 3 M nitric acid was found to be 2.5 µg/ml.

Inhalt

	Seite
Einleitung	1
A. Moderne Methoden der fluorimetrischen Analyse	1
1. Theoretische Grundlagen der Lumineszenzspektrometrie	1
2. Methoden der Lumineszenzmessung	4
a. Selektivität fluorimetrischer Verfahren	4
b. Sensitivität fluorimetrischer Verfahren	7
3. Anwendungsbeispiele für die fluorimetrische Analyse	9
B. Uranbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß mittels zeitaufgelöster Fluorimetrie	10
1. Vorteile der zeitaufgelösten Fluorimetrie	10
2. Uranyl-Lumineszenz in Lösungen des Wiederauf- arbeitungsprozesses	12
3. In-line Messung der Uranylumineszenz im Auslauf des Uran-Feinreinigungszyklus	17
a. Lichtleiterkopplung	19
b. Durchflußküvette	21
c. Meßwerterfassung	23
d. Standardisierung und Rechnersteuerung	23
Zusammenfassung	28
Literatur	29

Einleitung

Die Fluorimetrie ist eine seit langem bekannte Analysenmethode für zahlreiche organische und einige anorganische Verbindungen, bei der die Emission von langlebigen Singulett- oder Triplettzuständen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge beobachtet wird. In den letzten zwei Jahrzehnten ist diese Methode u.a. durch die Möglichkeit der Detektion weiterer Parameter und die Entwicklung intensiver, monochromatischer Lichtquellen für die Spurenanalytik interessant geworden. Die Einsetzbarkeit der zeitaufgelösten Laser-Fluorimetrie zur remote In-Line Prozeßkontrolle konnte am Beispiel der kontinuierlichen Uran-Konzentrationsbestimmung im Auslauf der Uran-Feinreinigungskolonnen des Wiederaufarbeitungsprozesses demonstriert werden.

A. Moderne Methoden der fluorimetrischen Analyse

1. Theoretische Grundlagen der Lumineszenz-Spektrometrie

In der Fluorimetrie - oder besser Molekül-Lumineszenzspektrometrie - beobachtet man die Desaktivierung eines elektronisch angeregten Zustandes eines Moleküls oder Ions unter Abgabe von Strahlung (Abb.1). Die Anregung kann dabei elektronisch, thermisch, durch chemische oder biologische Reaktion oder durch elektromagnetische Strahlung erfolgen. Lumineszenzphänomene findet man in gasförmigen, flüssigen oder festen Systemen (Lakowicz, 1983; Willard et al., 1988).

Die Photolumineszenz ist durch 4 Parameter charakterisiert: die Anregungswellenlänge (λ_{Ex}), die Emissionswellenlänge (λ_{Em}), die Lebensdauer der Emission (τ) und die Lumineszenz-Quantenausbeute (Φ). Ionen ergeben ein einfaches Linienspektrum, während bei Moleküllumineszenz eine charakteristische Schwingungsfeinstruktur als 'Fingerprint' beobachtet wird. Die Fluoreszenzstrahlung (Singulett - Singulett Übergang, $S_1 - S_0$) ist gegenüber der anregenden Strahlung ins Rote verschoben. Dieser Effekt ist bei der Phosphoreszenzbande (spinverbotener Triplett - Singulett

Übergang, $T_1 - S_0$) wegen der geringeren Energie des Triplett-Zustandes noch größer. Die Phosphoreszenz ist auf Grund der Beteiligung spinverbotener Übergänge langlebiger als die Fluoreszenz. Bei der angewandten Fluorimetrie wird jedoch selten zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden.

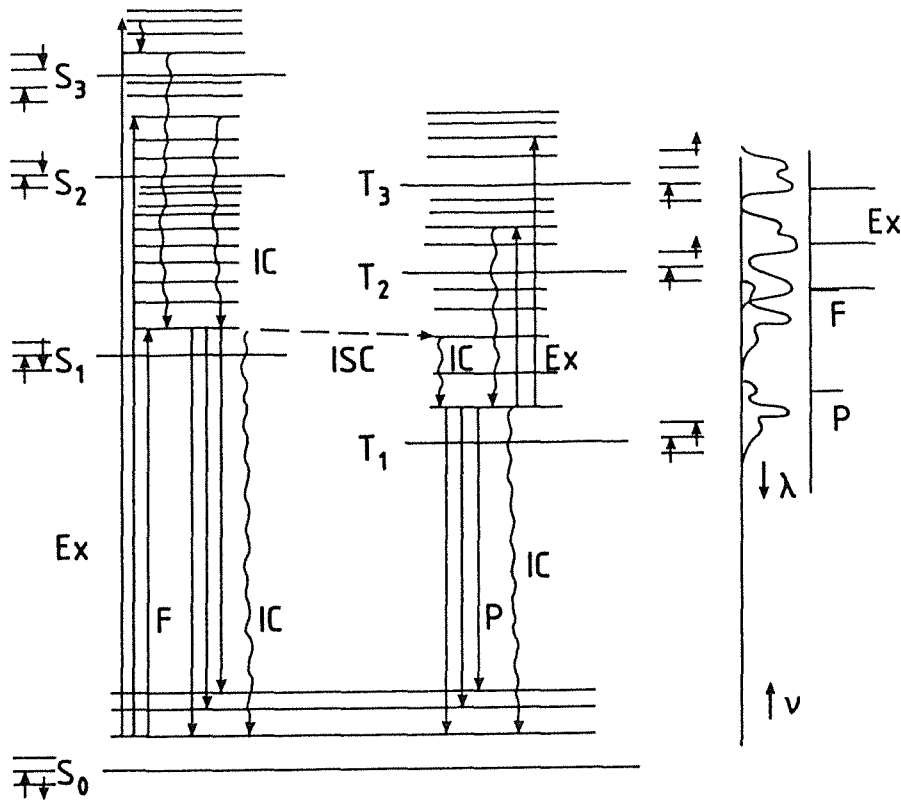


Abb.1: Jablonskii-Diagramm mit Lumineszenz relevanten Übergängen (Ex: Anregung; IC: Schwingungsrelaxation und Internal conversion; ISC: Intersystem crossing; F: Fluoreszenz; P: Phosphoreszenz)

Vorraussetzung für die Beobachtung der Lumineszenz ist ein langlebiger, angeregter elektronischer Zustand (normalerweise der energieärmste). In Lösung besitzen nur wenige anorganische Substanzen eine genügend hohe Lumineszenz-Quantenausbeute. Beispiele sind einige seltene Erden wie Gadolinium, Samarium und Europium sowie die Aktiniden Uran und Curium, die problemlos meßbar sind. - Gd wurde im Rahmen einer Dissertation am IRCH (Bertram-Berg, 1989) untersucht. Auf der anderen Seite zeigen zahlreiche organi-

sche Verbindungen die Eigenschaft der Lumineszenz. Es handelt sich dabei meist um Moleküle mit offenem, gekoppeltem π -System, mit Heteroatomen, oder um bipolare Ionen, die den elektronisch angeregten Zustand stabilisieren können (Krasovitskii & Bolotin, 1988). Unter anderem gehören einige Huminstoffe, polyaromatische Hydrokarbone, Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Herbizide zu den natürlich lumineszierenden Substanzen (z.B. Nyquist, 1980; Velapoldi, 1983).

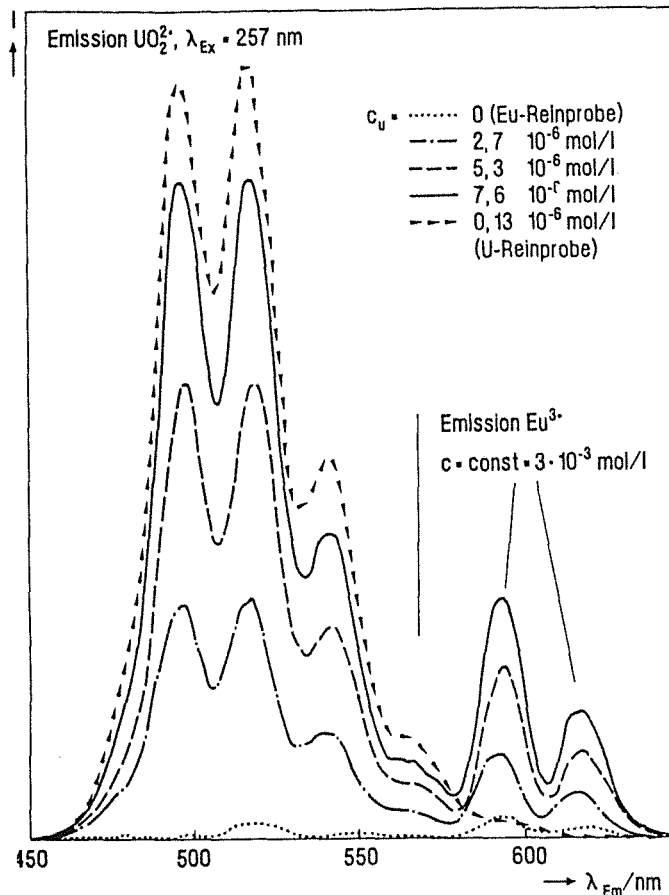


Abb.2: Emissionsspektren einer europiumhaltigen Uranylösung bei Aufstockung mit Uran; im Vergleich zu den reinen U bzw. Eu Lösungen. Anregung 258 nm.

In Konkurrenz zur Lumineszenz steht die strahlungslose Desaktivierung durch Stoß und Schwingungsrelaxation - gemessen in

der Photoakustik - und durch Energieübertragung auf andere Matrixkomponenten (Quencher). Ein Beispiel für diesen letzten Punkt ist die Erniedrigung der Lumineszenzintensität des Uranylions in europiumhaltiger Lösung. Die Intensität und die Lebensdauer der Uranylumineszenz nimmt bei Addition von Europium ab, ohne daß sich die Bandenstruktur verändert. Durch Zusatz von $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l Eu verringert sich die Lumineszenzintensität einer ca. $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l Uranyl-Lösung um den Faktor 60; bzw., da der lineare Bereich der Eichkurve größer als 1000 ist, wird mit einer um den Faktor 60 höheren Uranyl-Konzentration ($7,6 \cdot 10^{-6}$) mol/l) ungefähr die selbe Lumineszenzintensität erreicht wie ohne Europium (Abb.2). Bei einer Aufstockung mit Uran erhöht sich nicht nur die Intensität der Uranylbande, sondern auch die Lumineszenzintensität des in unveränderter Konzentration vorliegenden Europiums - Quencher mit Eigenemission (Abb.2).

2. Methoden der Lumineszenzmessung

a. Selektivität fluorimetrischer Verfahren

Die Aufnahme von Emissionsspektren ist das gebräuchlichste Verfahren in der Lumineszenzspektrometrie. Aber auch durch die Aufnahme von Anregungsspektren können Hinweise auf den Analyten gewonnen werden. Die Selektivität der Lumineszenzmessung wird durch eine geeignete Wahl der korrespondierenden Anregungs- und Emissionswellenlängen oder auch durch eine Mehrpunkt-Anregung erhöht. Hierin liegt auch der Vorsprung in der Selektivität gegenüber der Absorptionsspektrometrie begründet. Eine weiterführende Methode ist die Synchron-Spektrometrie bei der die Anregungs- und Emissionswellenlänge mit gleichem, konstantem Wellenlängenunterschied über den interessierenden Spektralbereich variiert wird.

Die Lebensdauer (τ) der Lumineszenz ist ein weiterer charakteristischer Parameter, den man in der zeit- und phasen-aufgelösten Spektrometrie berücksichtigt.

In der zeitaufgelösten Fluorimetrie wird die Intensitätsabnahme eines Überganges mit der Zeit nach einem Anregungsimpuls verfolgt (Abklingkurve). Damit kann z.B. zwischen mehreren bei der selben Wellenlänge lumineszierenden Substanzen unterschieden werden (Abb.3). In realen Systemen ist eine saubere Trennung allerdings nur bei deutlich unterschiedlichen Lebensdauern möglich.

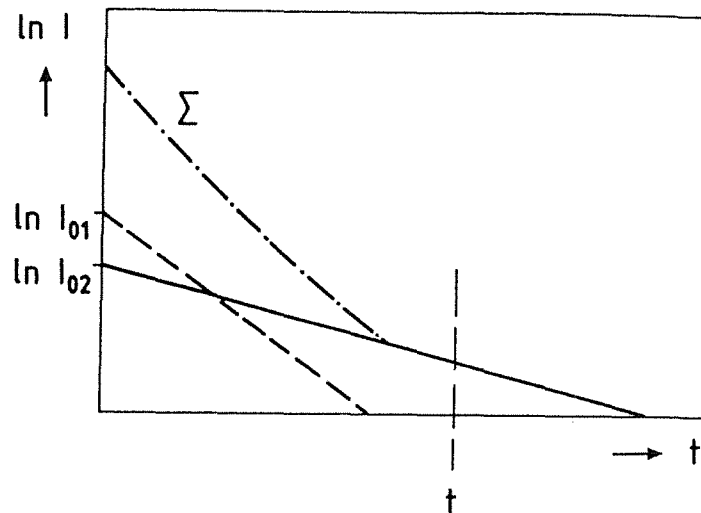


Abb.3: Überlagerung der Abklingkurven zweier lumineszierender Substanzen mit verschiedener Lebensdauer (zeitaufgelöste Messung)

Bei der phasenaufgelösten Fluorimetrie wird - auch für einen speziellen Übergang - die Demodulation und die Phasenverschiebung (Φ) einer modulierten Anregungsstrahlung beobachtet (McGown, 1989). Die Modulation erfolgt normalerweise durch eine Sinusfunktion mit einer kürzeren Schwingungsdauer als der Abklingzeit des beobachteten Übergangs entspricht (Abb.4). Die anregende Welle erfährt in der Probe eine Phasenverschiebung und eine von der Lebensdauer (τ) der Lumineszenz abhängige Demodulation. Das Meßsignal wird bei der phasenaufgelösten Fluorimetrie aus dem Integral über eine Schwingung bestimmt, wobei das Fenster des Detektors um einen bestimmten Betrag gegenüber der anregenden Schwingung phasenverschoben ist ($\Phi_D - \Phi_{EX}$; Abb.5). Der Durchbruch sollte dieser Methode mit dem Einsatz elektrooptischer Modulatoren gelingen, die eine selektive Signalverstärkung für Substanzen

mit bestimmter Lebensdauer erlaubt, und die phasenaufgelöste Fluorimetrie der zeitaufgelösten im Bezug auf die Selektivität der Methode überlegen macht.

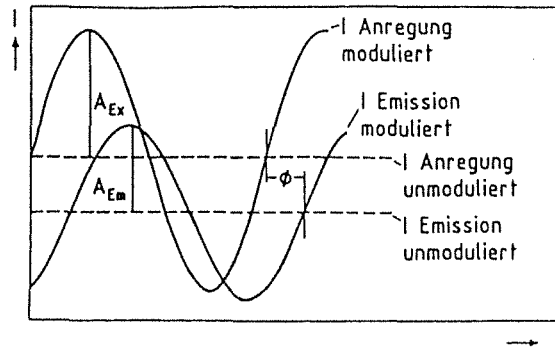


Abb.4: Phasenverschiebung Φ und Demodulation einer sinusförmig modulierten Anregungsstrahlung durch den lumineszierenden Analyten (nach Mc Gown, 1989)

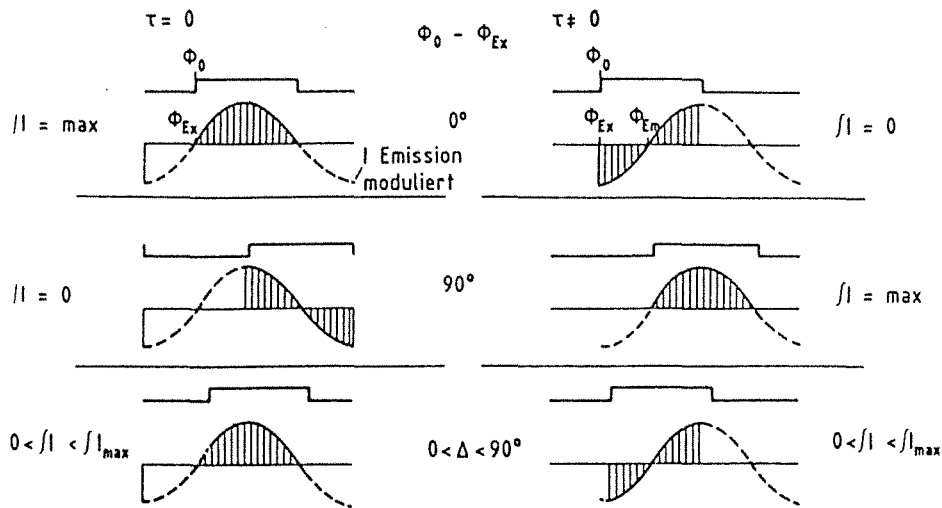


Abb.5: Integriertes Lumineszenzsignal ($\int I$) für verschiedene Phasenverschiebungen zwischen Anregungsquelle und Detektor ($\Phi_D - \Phi_{EX}$) und verschiedene Lumineszenzlebensdauern (τ) in der phasenaufgelösten Fluorimetrie

Insgesamt führt die Ermittlung der Lebensdauer in Kombination mit einer Variation von Anregungs- und Emissionswellenlänge zu einer Erhöhung der Selektivität. Eine völlige Ausnutzung dieser

Möglichkeiten ist allerdings erst durch den Einsatz chemometrischer Methoden erreichbar.

b. Sensitivität fluorimetrischer Verfahren

Die Fluorimetrie ist vom Prinzip her eine sehr empfindliche Methode, da die Intensität der Emission gegen einen Untergrund gemessen wird, der im Idealfall den Wert 0 hat. Im Gegensatz dazu werden z.B. bei der Absorptionsspektrometrie kleine Intensitätsunterschiede einer intensiven Strahlung gemessen. Außerdem sind die Quantenausbeuten der Lumineszenz, z.B. im Vergleich zu Übergängen der Ramanspektrometrie, im allgemeinen relativ hoch. Ursprünglich wurden für die Anregung fast ausschließlich Dampflampen verwendet. Linien-Quellen wie die Quecksilber-Lampe oder pulsare Kontinuums-Quellen wie die Xenon-Lampe sind heute noch in den käuflichen Routinegeräten Standard. Die Entwicklung von Lasern bedeutet, daß heute hochenergetische, monochromatische Anregungsquellen zur Verfügung stehen, die z.B. durch Verwendung von Farbstofflasern und Frequenzverdopplern bis in den UV-Bereich hinein durchstimmbare sind. Eine Erhöhung der Anregungsintensität wirkt sich bei der Fluorimetrie linear auf eine Erhöhung der Intensität aus, die Nachweisgrenze kann durch Erhöhung der Anregungsintensität theoretisch immer weiter erniedrigt werden - wieder ein Vorteil gegenüber der Absorptionsspektrometrie. Der absoluten Empfindlichkeit sind natürlich durch den, mit steigender Anregungsintensität, zunehmenden Streulichtanteil Grenzen gesetzt. Die Quantenausbeute (Φ) der Lumineszenzstrahlung ist gegeben zu:

$$\Phi = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} \quad (1)$$

oder in gemessenen Intensitäten (I):

$$\Phi = I_L / I_A \quad (2)$$

mit: L = Lumineszenz

A = Absorption

nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist

$$I_T = I_E 10^{-\epsilon cd} \quad (3)$$

mit: T = Transmission

E = Anregung

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration

d = Absorptionsschichtdicke

$$I_E = I_A + I_T + I_R \quad (4)$$

mit: R = Reflexion, \ll

$$I_L = [I_E - (I_E 10^{-\epsilon cd})] \Phi \quad (5)$$

für $\epsilon cd \ll 1$ gilt

$$I_L = I_E \epsilon cd \Phi \quad (6)$$

d.h. die Lumineszenzintensität (I_L) ist im unteren Konzentrationsbereich direkt proportional zur Anregungsintensität und zur Konzentration des Analyten. Die heute erreichbare höhere Empfindlichkeit erlaubt auch die Analyse von Spurenstoffen in Lösungen, die früher nur in Festkörpern möglich war. Bei organischen Analyten kann jedoch eine zu hohe Anregungsintensität photochemische Reaktionen bewirken, so daß hier der Nachweisempfindlichkeit Grenzen gesetzt sind.

3. Anwendungsbeispiele für die fluorimetrische Analyse

Die Fluorimetrie in Lösung ist heute eine sehr sensitive (ca. Faktor 1000 empfindlicher als die Absorptionsspektrometrie) und selektive Methode, die zudem noch den Vorteil geringer Probenvorbereitung, kurzer Meßzeiten und zerstörungsfreier Analyse aufweist. Allerdings bedarf sie der Standardisierung, da das Lumineszenzsignal durch die Meßbedingungen und die Matrix sehr stark beeinflußt wird. Absolutmessungen sind zwar prinzipiell möglich (Photoncounting, bekannte Quantenausbeuten, Referenzsubstanzen), aber sehr aufwendig. Die Standardisierung und Quantifizierung erfolgt über Eichkurven. Standardadditionen können - je nach System - zu Problemen führen, da das Lumineszenzsignal matrixabhängig ist. Z.B. führen Änderungen der Solvatationshülle des Analyten durch Veränderungen des Verhältnisses Kation - Komplexbildner zu Verschiebungen der Energielage des lumineszierenden Niveaus und damit zu Änderungen der Anregungs- und Emissionswellenlänge. Dieses Phänomen macht man sich z.B. bei der Analyse von anorganischen Ionen durch Komplexierung mit organischen, lumineszierenden Molekülen zu Nutze. Auch leichte Konzentrationsänderungen in der Matrix können durch Quench-Vorgänge (Löschen) zu starken Veränderungen der Lumineszenz-Lebensdauer führen. Außerdem ist die Fluorimetrie temperaturabhängig, da durch Erhöhung der Eigenbewegung der Anteil der Stoßdesaktivierung stark zunimmt.

Aus diesen Gründen findet man die Hauptanwendungen für die Fluorimetrie in wohldefinierten Systemen - in Festkörpern z.B. in Form gefällter Phosphore, in Lösungen in bekannten, konstanten Matrizes. Fluorimeter sind z.B. gängige Detektoren in der HPLC (High Performance Liquid Chromatographie; z.B.: Frei & Birks, 1984; Delcour et al., 1989) und auch für die FIA (Fließ-Injektions-Analyse; z.B.: Dong & Dasgupta, 1987) einsetzbar.

In der letzten Zeit findet die Fluorimetrie zunehmend Anwendung bei der kontinuierlichen Registrierung von Analyten, d.h. bei der Echt-Zeit In-line oder On-line Analyse - hauptsächlich im Umweltbereich. So kann z.B. der Mineralölauftrag ins Meerwasser in der Nähe von Bohrungen, oder die Wasserkontamination durch

Raffinerien fluorimetrisch überwacht werden, genauso wie die Herbizid- oder PAH- Gehalte in Brunnenwässern (z.B.: Krüger, 1984; Kenny et al., 1987; Coursin, 1988; Behnert et al., 1989).

Die ausschließliche Meßmethode bei diesen Anwendungen ist bisher die Aufnahme von Emissionsspektren bzw. durch Filter selektierte Intensitätswerte. Mineralöle z.B. werden durch ihr Zusammensetzungs-abhängiges Fingerprint-Spektrum der Verschmutzungsquelle zugeordnet. Die Analyse einzelner Komponenten einer Substanzklasse nebeneinander ist bisher in der kontinuierlichen Überwachung nur in Ausnahmefällen möglich. Eine Verbesserung der Selektivität ist hier durch den Einsatz der zeitauflösenden oder phasenauflösenden Fluorimetrie zu erwarten.

B. Uranbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß mittels zeitaufgelöster Fluorimetrie

1. Vorteile der zeitaufgelösten Fluorimetrie

Für eine Prozeßüberwachung und -kontrolle eignet sich speziell die zeitaufgelöste Fluorimetrie - auch im Vergleich zur phasenaufgelösten Messung - weil hier die gemessene Intensitäten auf den Zeitpunkt der Anregung zurückextrapoliert werden (Abb.3). Durch dieses Verfahren wird zum einen eine höhere Empfindlichkeit und zum anderen eine weitgehende Unabhängigkeit von der Matrix erzielt. Bei diesem Ansatz geht man vereinfachend davon aus, daß alle Desaktivierungsvorgänge von lumineszierenden Energieniveaus als Prozesse erster Ordnung ablaufen. Damit ist die Abnahme der Zahl der Teilchen im angeregten, lumineszierenden Zustand (N^*) gegeben zu:

$$dN^*/dt = - kN^* \quad (7)$$

dabei ist

$$k = k_L + k_{IC} + k_{ISC} + k_Q[Q] \quad (8)$$

mit: k = Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung

L = Lumineszenz

IC = Strahlungslose Desaktivierung (internal conversion und Schwingungsrelaxation)

ISC = Intersystem Crossing

Q = Energieübertragung auf Quencher der Konzentration $[Q]$

$$\ln N^* = \ln N^*(0) - kt \quad (9)$$

Extrapolation auf $t = 0$ führt zu:

$$\ln N^*(t=0) = \ln N^*(0) \rightarrow \ln I_0 \quad (10)$$

Das bedeutet, daß die extrapolierte Intensität (I_0) unabhängig von der Geschwindigkeitskonstanten der Desaktivierung und der Konzentration der Löschsubstanz ist. Damit können nur noch Absorptionsphänomene und Komplexierungsreaktionen in der Matrix die Messung beeinflussen.

Als Beispiel sei die Intensität der Uranyl-Lumineszenz als Funktion der Zeit bei Zusatz verschiedener Mengen des Löschers Nickel dargestellt (Abb.6). Die Lebensdauer ($\tau = 1/k$) der Lumineszenz nimmt mit steigender Ni-Konzentration ab, die Intensität zum Zeitpunkt 0 bleibt davon aber unberührt (Schoof et al., 1986).

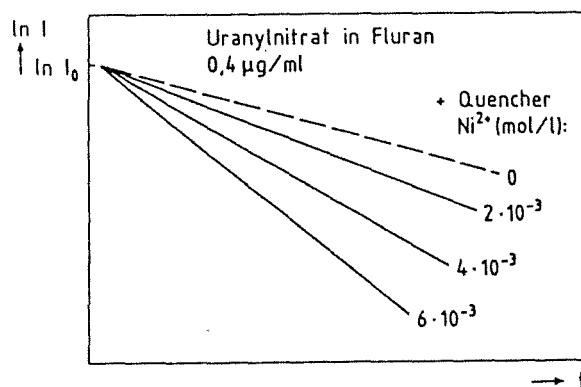


Abb.6: Abklingkurven der Uranyllumineszenz als Funktion der Konzentration des Quenchers Nickel (nach Schoof et al., 1986)

2. Uranyl-Lumineszenz in Lösungen des Wiederaufarbeitungsprozesses

Im Rahmen des Projektes Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe wurde das am Institut für Radiochemie vorhandene Laser-Fluorimeter (Schoof et al., 1986) auf seine Anwendbarkeit als Prozeßkontrollgerät hin getestet. Eines der wichtigsten Elemente im Wiederaufarbeitungsprozeß ist das Uran, das in Form seines 6-wertigen Uranylions sehr gute Lumineszenzeigenschaften besitzt.

Das Uranyl-Ion zeigt eine relativ langlebige Phosphoreszenz mit drei intensiven Emissionsbanden um 500 nm (Abb.7), und Hauptanregungsmaxima bei 270 und 340 nm sowie eine - laut Literatur (Wilson, 1979) - direkte Triplet-Anregung bei 420 nm (Abb.8). Die Quantenausbeute für die Lumineszenz des Uranyl Ions beträgt ca. 0,1, ist aber stark abhängig von der Matrix. Im wässrigen Medium wird die Lumineszenzintensität durch Energieübertragung auf die OH-Streckschwingung des Wassers verringert (Burrows et al., 1987). Abschirmung des Ions durch Komplexierung führt zu einer Erhöhung der Lumineszenzintensität. Komplexierung des Uranyl-Ions wirkt sich weniger auf die Bandenlage als auf die Lebensdauer der Lumineszenz aus. Es treten Bandenverschiebungen bis maximal 50 nm auf, während eine Variation der Halbwertszeiten

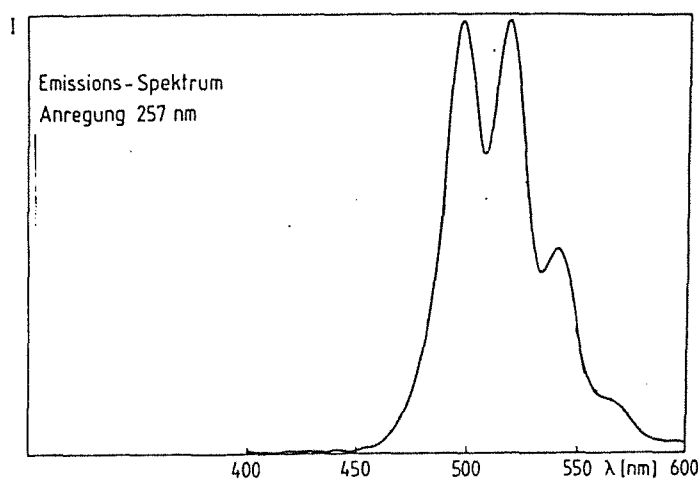


Abb.7: Emissionsspektrum des Uranylions in Hydrogenphosphat haltiger Matrix, Anregung 308 nm

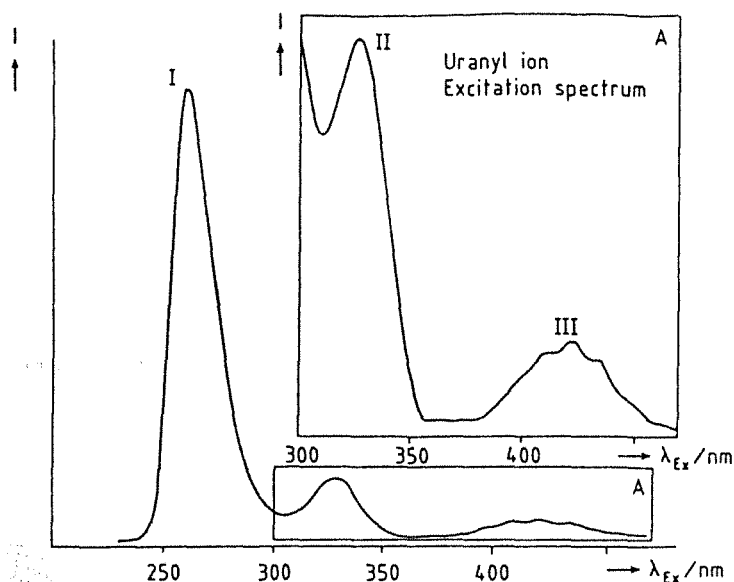


Abb.8: Anregungsspektrum des Uranylions in HNO_3 haltiger Matrix, Emission 500 nm

zwischen 3 und 150 μs bestimmt werden konnte. Bei Komplexierung mit Phosphaten konnte eine Nachweisgrenzen von 0,8 ng/ml Uran erreicht werden (Schoof et al., 1986).

Hauptmatrixkomponente im Wiederaufarbeitungsprozeß nach dem PUREX Verfahren ist hochkonzentrierte HNO_3 . Im Absorptionsspektrum (Abb.9) von Uranyl und Salpetersäure wird die starke Überlagerung im Bereich der Anregungsmaxima des Uranyls sichtbar. Sie verbietet bei hohem Nitrat-Überschuß in der Lösung eine Anregung bei kurzen Wellenlängen. Deshalb wurde für die Anregung der Lumineszenz eine Wellenlänge von 425 nm gewählt, die zudem den Vorteil hat, problemlos in heute erhältliche Glasfasern eingekoppelt werden zu können. Eine Voraussetzung für die Prozeßkontrolle, die im UV-Bereich nicht mehr gegeben ist (Hoepfener & Mainka, 1989a).

Für die Lage und relative Intensität der Schwingungsübergänge ist das Verhältnis Uran zu HNO_3 verantwortlich (Abb.9). Der Einfluß des Nitrats äußert sich auch in der Änderung der Lebensdauer der Uranyl-Lumineszenz. Die Lebensdauer steigt - im Ver-

gleich zu rein wässriger Matrix - bei geringen HNO_3 Konzentrationen auf ca. $100 \mu\text{s}$ an, um dann in konzentrierterer HNO_3 auf $4 \mu\text{s}$ abzusinken (Abb.10). Verunreinigungen durch TBP - als Adsorptionsmittel für Uran im Wiederaufarbeitungsprozeß allgegenwärtig - führt zu einer weiteren leichten Verringerung der Lebensdauer auf $3,4 \mu\text{s}$ (Abb.11).

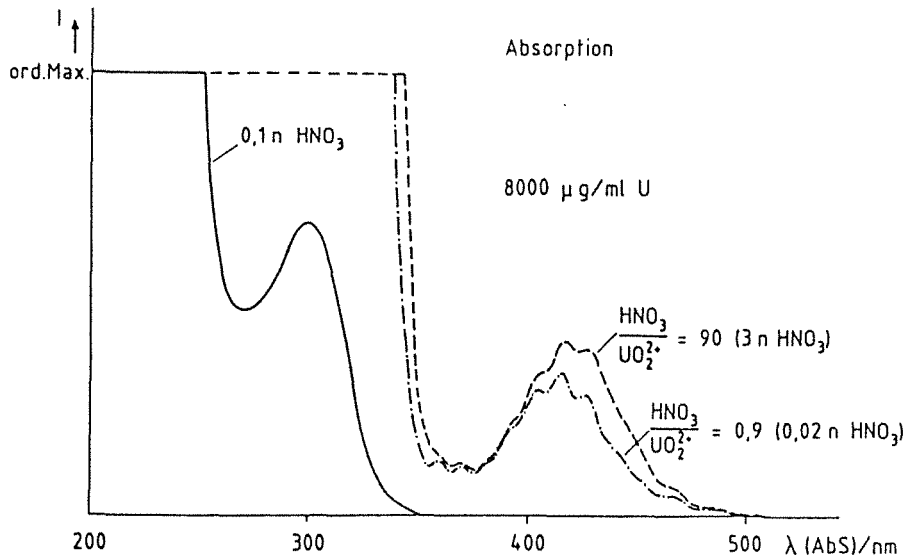


Abb.9: Absorptionsspektren von 0,1 M HNO_3 und nitrathaltigen Uranylösungen mit verschiedenen molaren Verhältnissen $\text{NO}_3^-/\text{UO}_2^{2+}$

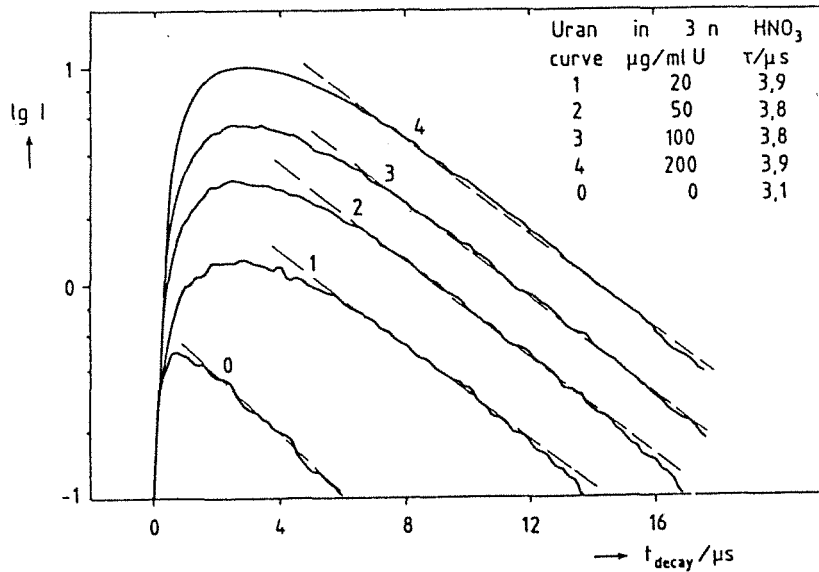


Abb.10: Abklingkurven der Uranylumineszenz für verschiedene Urankonzentrationen in 3 M HNO_3 ($\tau = 1/k$; Gl.9)

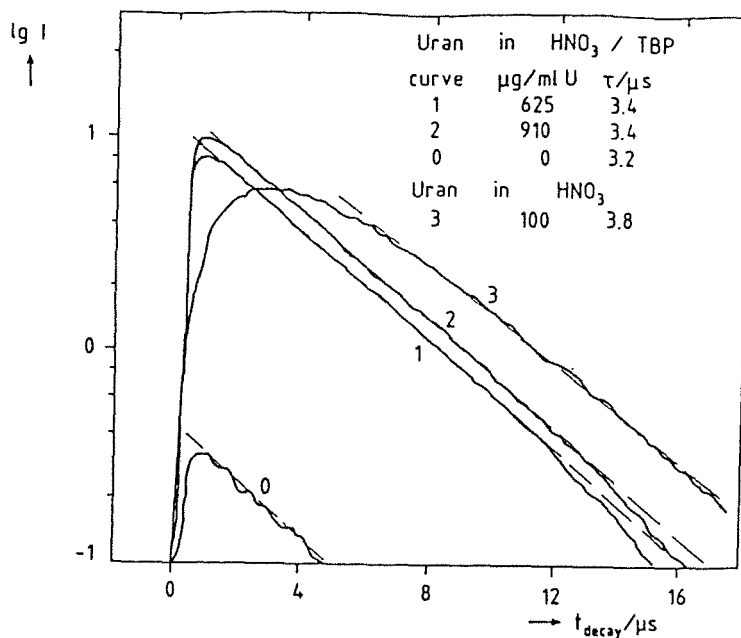


Abb.11: Abklingkurven der Uranylumineszenz für verschiedene Urankonzentrationen in HNO₃ bei Zusatz von TBP

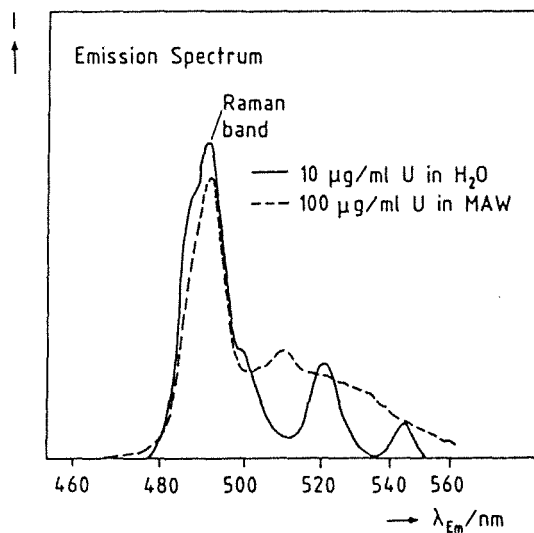


Abb.12: Vergleichende Darstellung der Emissionsspektren der Uranylumineszenz in 3 M HNO₃ (MAW) und in H₂O, Anregung 425 nm

Auch das Emissionsspektrum des Uranylions (Abb.12) erfährt in HNO₃-saurer Matrix - im Vergleich zu rein wässrigem Medium - eine Blauverschiebung um 10 nm. Das bedeutet bei einer Anregung

mit 425 nm eine Überlagerung des ersten, untergrundarmen Emissionsmaximums bei 490 nm durch die Ramanbande des Wassers. Deshalb wurde das zweite, von einem hohen Untergrund gestörte, Emissionsmaximum bei 510 nm zur Auswertung herangezogen. Unter diesen Bedingungen wurde bei 22 °C eine Nachweisgrenze von Uran in 3 M HNO₃ von 2,5 µg/ml erreicht. Zusatz von TBP verschlechterte die Nachweisgrenze auf 125 µg/ml, hauptsächlich auf Grund von Matrixeffekten durch die Zersetzung des TBP im anregenden Laserstrahl (Hoepfener & Mainka, 1989b).

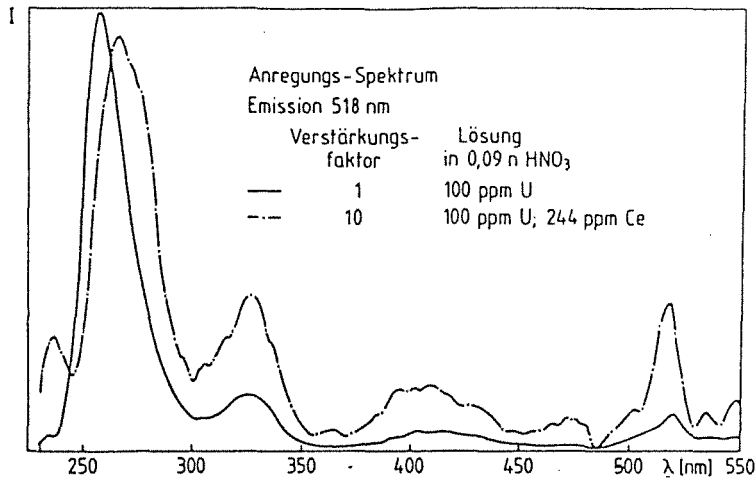


Abb.13: Vergleichende Darstellung der Anregungsspektren der Uranylumineszenz mit und ohne Zusatz von Cer, Emission 518 nm

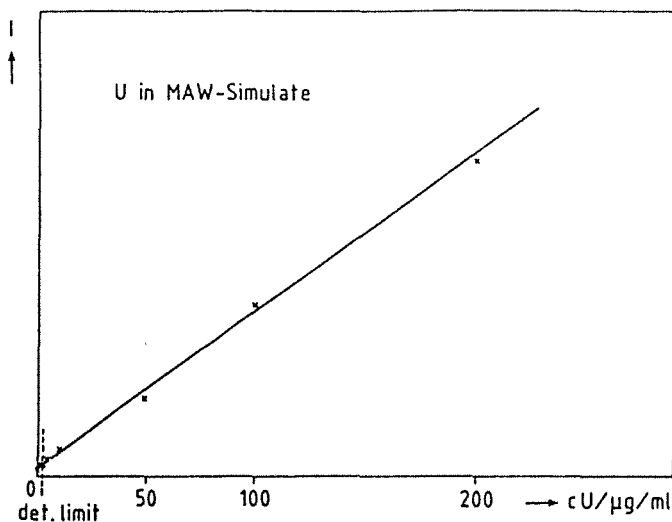


Abb.14: Eichgerade für die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Urankonzentration in MAW Simulat

In einigen Meßreihen wurde der Einfluß anderer Komponenten, die im Wiederaufarbeitungsprozeß auftreten können, auf die Uranyl-Lumineszenz untersucht. Als Beispiel zeigt das Anregungsspektrum des Uranyl-Ions in Anwesenheit von Cer sowohl eine Bandenverschiebung als auch eine starke Intensitätsverminderung (Abb.13). Weitere Messungen zeigten aber, daß in einer überwiegend aus HNO_3 bestehenden Matrix der Einfluß anderer Spurenkomponenten auf die Uranylumineszenz vernachlässigbar wird. In MAW Silumat (Medium active waste) konnte die gleiche Nachweisgrenze und die gleichen Lebensdauern wie in reiner HNO_3 erreicht werden (Abb.14).

3. In-line Messung der Uranylumineszenz im Auslauf des Uran-Feinreinigungszyklus

Auf Grund der Empfindlichkeit der Lumineszenzspektrometrie ist ein Einsatz nur in niedrig konzentrierten Prozeßströmen sinnvoll. Ein Beispiel für den effektiven Einsatz einer fluorimetrischen Prozeßkontrolle ist der Feinreinigungszyklus des Uran. Hierbei wird Uran aus 3 M HNO_3 an TBP beladenen SM-7 Säulen extrahiert und nachfolgend mit 0,01 M HNO_3 eluiert. Ein Auftreten von Uran hinter der Säule - fluorimetrisch sehr schnell meßbar - während der Beladung würde einen Säulendurchbruch anzeigen, d.h. die Aufgabe müßte gestoppt werden.

Für die zeitaufgelöste Lumineszenzmessung wurde am IRCH ein rechnergesteuertes Laserfluorimeter hoher Flexibilität entwickelt (Abb.15; Schoof et al., 1986). Das Gerät in seiner bisherigen Ausstattung besteht aus einem durchstimmbaren Anregungsteil mit Excimer- und Dye-Laser (Lambda Physik EMG 50 und FL 2001) sowie einem Frequenzverdoppler (Lambda Physik SHG FL 31), einer Probenkammer, einem Monochromator (Jobin Yvon HR-320 mit Microprozessor Spectralink Vers. 3.1) mit nachgeschaltetem Photomultiplier (EMI) zur Signalaufnahme, und einem Boxcar-Generator (EG & G Modell 162/164/165) zur Signalverarbeitung. Anregungs- und Detektionseinheit werden durch einen Pulsgenerator (Systron Donner 110D) koordiniert gesteuert. Die Datenerfassung erfolgt über einen

Rechner (HP 9121). Die Schwankungen in der Laserpuls-Intensität werden mit der Wellenlänge entsprechenden Photodioden (Hamamatsu) registriert und das Lumineszenzsignal entsprechend korrigiert. Die Übertragung des Lumineszenzsignals erfolgt auch in der ursprünglichen Apparatur über ein Lichtleiterbündel.

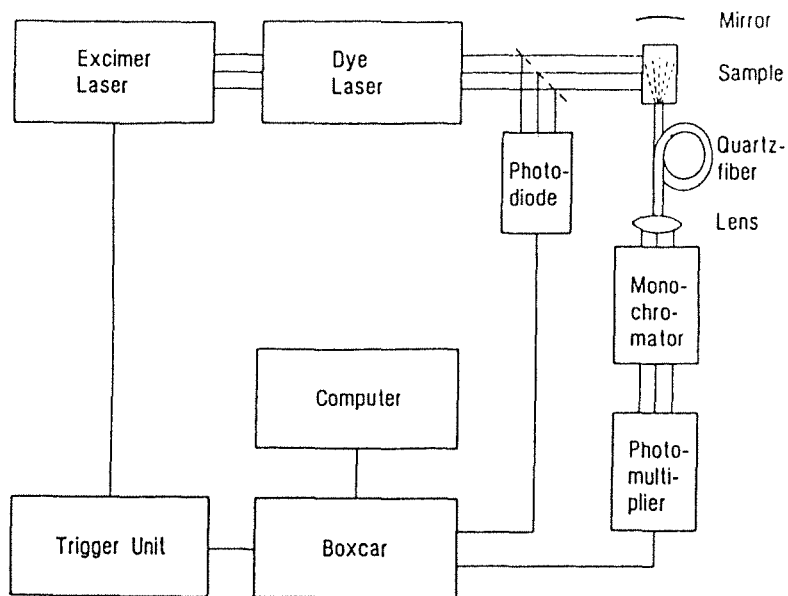


Abb.15: Schematischer Aufbau des zeitauflösenden Laser-Fluorimeters am IRCH (\equiv = opt. Strahlengang; — = el. Kabel)

Um In-line Realzeit Messungen durchzuführen, mußte dieses Gerät in einigen Teilen modifiziert werden. Hierzu gehört der Austausch der Probenkammer, die Einführung einer Standardisierungsmöglichkeit, der Austausch der Signalauswerteeinheit und eine Neukonzeption der Rechnersteuerung. Außerdem mußte eine Übertragung auch der anregenden Strahlung über Lichtleiter ermöglicht werden. Der Umbau erfolgte stufenweise.

a) Lichtleiterkopplung

Die Signalübertragung durch Lichtleiter ermöglicht die räumliche Entkopplung von Meßzelle und Anregungs- und Detektions-

einheit. Ein Lichtleiter für den sichtbaren Bereich besteht normalerweise aus einem Kern aus Quarzglas, einem Mantel (Cladding) und einer schützenden Kunststoff-Außenhaut. Ist der Brechungsindex des Kerns (n_1) homogen und größer als der des Mantels (n_2) wird ein Lichtstrahl, der mit einem kleineren Winkel Θ als dem Snellius'schen Brechungsgesetz ($\cos \Theta = n_2/n_1$) in den Lichtleiter eintritt, an der Grenzfläche Kern/Mantel total reflektiert und im Kern geleitet (Stufenindex Faser). Bei Brechzahlgradienten im Kern werden je nach Brechzahl verschiedene Moden in verschiedenen Kernbereichen geführt (Gradienten Faser). Unter Mode versteht man eine elektromagnetische Welle mit definierter Wellenzahl und Phasenkonstante und damit auch definiertem Strahlwinkel. Die Zahl der in einem Lichtleiter transportierbaren stabilen Moden ist eine Funktion der Wellenlänge, der Dicke des Lichtleiters und der Brechzahldifferenz zwischen Faserkern und Mantel (Börner & Trommer, 1989).

Für die Lichtübertragung in der Fluorimetrie kommen prinzipiell Bündel von Monomodefasern oder Multimodefasern in Frage. Monomodefasern, die also nur eine Mode transportieren, sind extrem dünn, und damit entsprechend schwer zu handhaben, und sehr begrenzt in der übertragbaren Intensität. Faserbündel haben den Nachteil von Totvolumina in den Zwickeln zwischen den einzelnen Fasern, und bergen die Gefahr der Zerstörung einzelner Fasern oder des Zwickelmaterials bei zu hoher Intensität einzelner Moden. Teilausfälle in einem Faserbündel sind schwer zu überwachen. Multimodefasern dagegen verteilen die Intensität intern auf mehrere Moden, und sind einfach zu handhaben.

Das die Lumineszenz anregende Dyelaserlicht ist selbst schon aus mehreren Moden zusammengesetzt. Ein Modenerhalt ist für die fluorimetrische Messung nicht notwendig. D.h. es können robuste Multimodefasern mit großem Durchmesser verwendet werden. Auch die Signalverzerrung im Lichtleiter ist bei Excimer-Laser Impulslängen von 15 ns vernachlässigbar. In eine Multimodefaser läßt sich der nur leicht divergente Dyelaserstrahl mit einem Plateau-Durchmesser von ca. 12 mm im sichtbaren Bereich problemlos ein-koppeln.

Der Hauptintensitätsverlust bei der Signalübertragung durch

Lichtleiter erfolgt beim Eintritt der Strahlung in das Leitermedium. Fehlstellen, Spannungen und Verunreinigungen im Lichtleiter verstärken diesen Effekt. Eine gleichmäßige Ausleuchtung des Lichtleiters verhindert die Bildung thermischer Fehlstellen durch punktuell hohe Intensitäten. Zu hohe Energie der eingekoppelten Strahlung bewirkt ebenfalls punktuelle Energie-Akkumulation, die zur Zerstörung des Lichtleiters führt. Durch Zunahme des Rayleigh-Streuungsanteils mit steigender Energie ist eine Führung von Wellen mit Längen unter 250 nm in Quarzglas nicht möglich. Technisch realisiert sind bisher Lichtleiter, die bis ca. 300 nm durchlässig sind.

Für erste Versuche für die Uranmessung wurde der anregende Laserstrahl in eine 80 cm lange Multimodefaser (600 µm Durchmesser) der Firma Laser Components eingekoppelt. Bei einer Laserleistung von maximal 5 mJ pro Puls und Wellenlängen zur Uranylanregung von 425 nm traten keine Schwierigkeiten auf. Um Fehlstellenbildung zu vermeiden wurde der Lichtleiter mit Mantel und Schutzmantel druckfrei in Silikonkautschuk vergossene Stahlkapillaren eingebettet, die ihrerseits in die Justier Vorrichtung im Dye Laser eingespannt werden konnten. Die Bearbeitung der Endflächen erfolgte möglichst schonend. Der gemessene Intensitätsverlust von 45 % ließe sich durch eine leichte Fokussierung des anregenden Laserstrahls und eine bessere Polierung der Faserendflächen noch verringern.

b) Durchflußküvette

Um Messungen im fließenden Strom durchführen zu können, wurde die Probenkammer des Laser-Fluorimeters mit einer Aluminiumhalterung für eine thermostatisierbare Durchflußküvette ausgestattet. Die Küvette selbst besteht aus einer Quarzfluoreszenzküvette mit 10 mm Schichtdicke, die vom Analyten von unten nach oben durchströmt wird. Der Anregungs-Lichtleiter ist höhen- und seitenverstellbar angesetzt. Das Lumineszenzlicht wird mittels eines Hohlspiegels auf die Eintrittsfläche des Emissions-Licht-

leiters fokussiert (Abb.16). Lumineszenzlicht in der Ebene des anregenden Strahls geht der Detektion verloren.

Die maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit in der Meßküvette ist eine Funktion der Lumineszenzlebensdauer des Analyten (τ) und des Öffnungswinkels des Emissionslichtleiters (α). Um die gesamte Abklingkurve (3τ) zu erfassen, wird entweder am unteren Eintrittspunkt des Analyten in den Öffnungskegel des Emissionslichtleiters spaltförmig angeregt, oder - bei genügend hoher Anregungsintensität - der anregende Laserstrahl aufgeweitet, und z.B. der doppelte Öffnungswinkel des Emissionslichtleiters bestrahlt, so daß auswandernde, angeregte Teilchen nachgeliefert werden. In beiden Fällen muß die Strömungsgeschwindigkeit so klein sein, daß das angeregte Aliquot im Zeitraum von 3τ keine größere Strecke als den Öffnungsdurchmesser des Emissionslichtleiters zurücklegt.

$$v_{\max} = \frac{2 (\tan \alpha/2) d/2}{3\tau} \quad (11)$$

mit: α = Öffnungswinkel des Emissionslichtleiters
 d = Küvettenschichtdicke
 τ = Lumineszenzlebensdauer

Bei einer Küvettenschichtdicke von 10 mm, einem Öffnungswinkel von 10° und einer maximal zu erwartenden Lebensdauer von 3 ms (typisch: anorg. Substanzen $\tau < 100 \mu\text{s}$; org. Substanzen $\tau < 1 \mu\text{s}$) ergibt sich eine maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit von ca. 600 ml/min. Eine Geschwindigkeit die deutlich über der eines normalen Prozesses liegt.

Glasfaserankopplung und Durchflußmessung wurden an einem simulierten Prozeß getestet, der aus einem Kreislauf mit thermostatisiertem Vorratsgefäß, Pumpe und Pulsationsdämpfer bestand (Abb.16). Die registrierte Lumineszenz-Intensität entsprach in dieser Anordnung 40 % der direkt in statischer Anordnung gemessenen. Hauptursache für den Intensitätsverlust ist neben der Ein-

Kopplung des Dye-Laser Lichtes in den Lichtleiter, die 45 % der Intensität kostet, die Einkopplung des anregenden Strahles in die Meßzelle, die bisher ohne Strahlaufweitung erfolgt. Bei Lebensdauern der Uranylion-Lumineszenz von ca. 4 μ s wurden in dieser Anordnung Uranyl-Lumineszenz - Abklingkurven bis zu Durchflußgeschwindigkeiten von 240 ml/min gemessen. Das entspricht der im realen Uran Feinreinigungsprozess zu erwartenden Strömungsgeschwindigkeit.

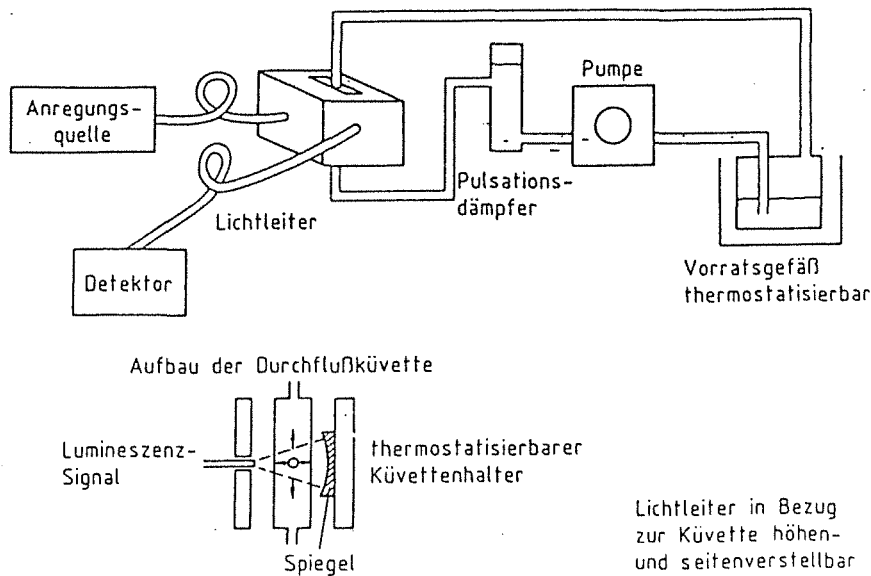


Abb.16: Zeitauflösendes Laser-Fluorimeter mit Durchflußzelle und Lichtleiterkopplung im simulierten Prozeß

c) Meßwerterfassung

Bisher wurde für die Meßwerterfassung ein Boxcar Generator (EG & G 162/165) verwendet. Hierbei wird die Lumineszenzabklingkurve mit einem Zeitfenster abgetastet. Bei einer Signalfrequenz von 50 Hz bedeutet das in der jetzigen Anordnung ca. 1 min. Meßzeit und 1,5 min. Totzeit zwischen den Messungen. Konzentrationsänderungen in der Lösung während der Messung verfälschen das Ergebnis. Aus diesem Grunde wurde ein Speicheroszillograph (LeCroy 9400A) eingebaut, der für jedes Signal die gesamte

Abklingkurve registriert, so daß keine Fehler durch Lösungszusammensetzungs-Änderungen während der Messung auftreten. Außerdem wird die Meßwertaufnahme auf ca. 0,5 sec. verkürzt, Totzeiten entstehen nur durch die Datenweiterverarbeitung im Rechner.

d) Standardisierung und Rechnersteuerung

Für die quantitative fluorimetrische Analyse mit der vorgestellten Apparatur ist eine Standardisierung unumgänglich. Zum einen zeigt ein Excimer-Laser Intensitätsschwankungen von bis zu 30 %, zum anderen ist die Halbwertszeit der Emissionsintensität für einige Dyelaser Farbstoffe relativ kurz. Außerdem sind spektrale Verschiebungen im Anregungs- und Detektionsteil zu berücksichtigen.

Für Laserfarbstoffe liegen die Werte für die Energieaufnahme bis zur Halbierung der Intensität der Farbstoffemission durch Photoreaktion zwischen 10 und 500 Wh pro Liter Lösung. Bei anregenden Laserintensitäten von 40 mJ pro Schuß und Dye-Selektoren von 800 ml Füllvolumen entspricht das $7,3 \cdot 10^5$ bzw. $3,6 \cdot 10^7$ Schüssen. Bei einer Anregungsfrequenz von 50 Hz, Meßzeiten von 0,4 sec. (Mittelung über 10 Impulse) und einem Meßzyklus von 20 Messungen (10 Probe, 10 Vergleichslösung; s.u.) alle 2 min. kann zwischen 120 h (5 d) und 6.500 h (250 d) gemessen werden, ohne daß ein Farbstoffwechsel notwendig wird (Annahme: Halbierung der Intensität tolerierbar). Intensitätsverminderung der Dyelaser-Emission wird auch durch eine Trübung der Farbstoff-Quartzküvette verursacht. Besonders im langwelligen Bereich reagieren gelöste Metalle des Strömungskörpers im Bereich des einfallenden Excimer-Laserlichtes mit der Quarzwand. Die gelösten Metalle, freigesetzt auch durch die Bildung von Lokalelementen im Dye-Selektor, katalysieren außerdem die Photodissoziation der Laserfarbstoffe. Diese Intensitätsschwankungen können durch die Registrierung der Anregungsintensität bei jedem Schuß mittels einer Photodiode und einer Mehrkanal Messung (Lumineszenzsignal/Anregungssignal) abgeglichen werden.

Verschiebungen des Anregungsspektrums durch die Zersetzung

und Komplexierung des Laserfarbstoffes, oder durch Drift (z.B. Temperaturdrift des Frequenzverdopplerkristalls) lassen sich dagegen nur durch Standardisierung (Normierung) mittels Lumineszenzmessung einer Vergleichslösung korrigieren. Das Gleiche gilt für Driften im Detektorsystem.

Eine Möglichkeit zur Realisierung einer Standardisierung ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Dabei wird als Beispiel folgendes Meßschema verwendet: Im 2 Minuten Zyklus wird der mit 50 Hz arbeitende Excimer-Laser für 200 Pulse zum Dye-Laser hin geöffnet (Z.B. Chopper mit 0,5 U/min. und 12° Sektor). 100 Pulse (Chopper mit 15 U/min. und 180° Sektor) werden über eine Fokusieroptik in

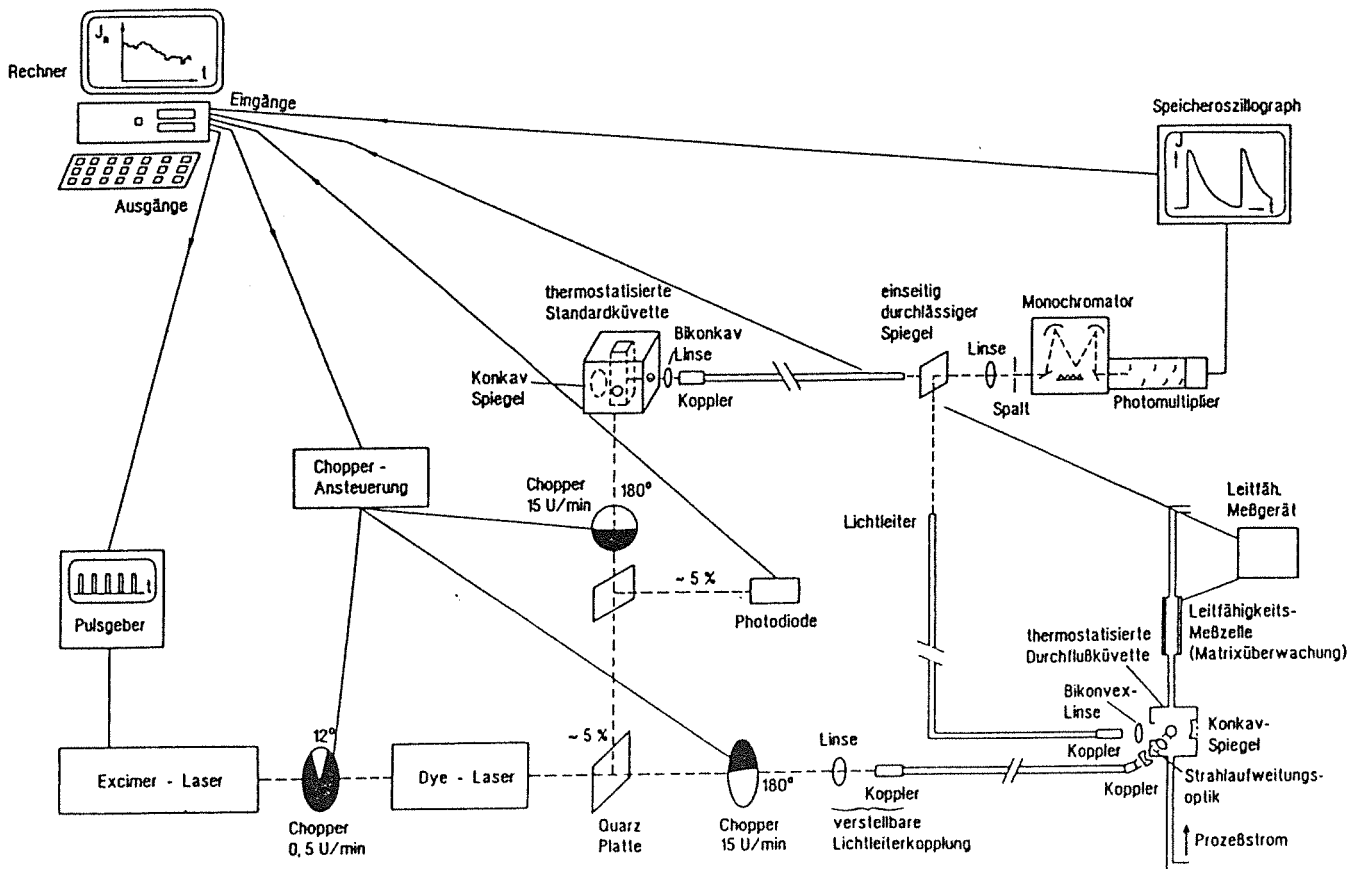


Abb. 17: Meßaufbau für die zeitaufgelöste Laserfluorimetrie als lichtleitergekoppeltes Prozeßüberwachungs-System mit Standardisierung und Rechnersteuerung

einen Lichtleiter eingekoppelt, über den die Probe, nach Strahl-
laufweitung, in einer thermostatisierten Durchflußzelle bestrahlt
wird. Die nächsten 100 Pulse werden direkt in eine statische,
thermostatisierte Küvette mit Vergleichslösung gelenkt. Die
Intensität jedes Anregungspulses wird mittels einer Photodiode
bestimmt. Die Matrixkonstanz des Analyten wird mittels konti-
nuierlicher Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert. Das Lumines-
zenzsignal von Probe und Vergleichslösung werden im selben Detek-
tor - bestehend aus Monochromator, Photomultiplier und Speiche-
roszillograph - registriert. Pulssteuerung und Datenerfassung
arbeiten rechnergesteuert.

Die beschriebene Anordnung wurde an einem Laboraufbau der
Uranyl-Feinreinigungskolonie im PUREX Wiederaufarbeitungsprozeß
getestet (Abb.18). Allerdings mit einer Standardisierung in
getrennten Meßzyklen und Registrierung der Signale über einen
Boxcar-Generator und HP-Rechner, da die Programme zur Rechner-
steuerung des Speicheroszillographen und der Meßzyklen noch nicht
erstellt wurden. Die Änderung der Uran-Konzentration im Prozeß
konnte In-line mit Signalübertragung durch Lichtleitert, reprodu-
zierbar gemessen werden.

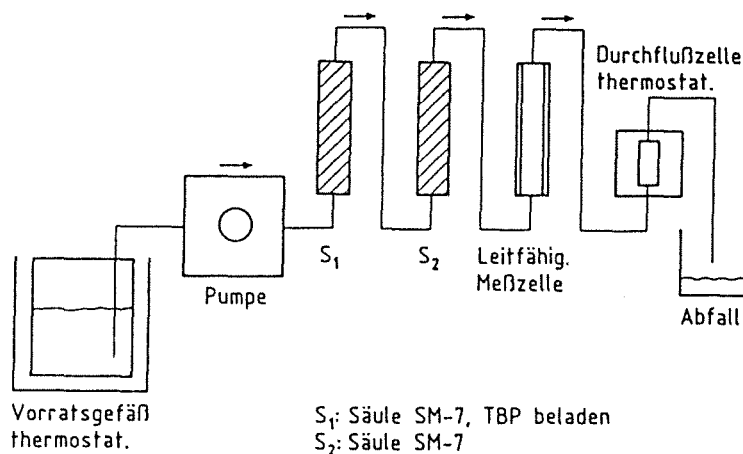


Abb.18: Laboraufbau einer Uran Feinreinigungskolonie mit in-line
Messung der Leitfähigkeit und Uranyllumineszenz

Aufgrund der veränderten Volumenverhältnisse der Anordnung im Laboraufbau und im technischen Maßstab, unterschied sich auch der Konzentrationsverlauf am Ausgang der beiden Anordnungen. Im technischen Prozeß wird bei der Aufgabe und der Wäsche der Säulen kein Uran im Auslauf nachgewiesen - außer wenn ein Säulendurchbruch erfolgt -, während bei der Elution zunächst steigende Uranwerte bis zu einem Grenzwert, und dann schnell abnehmende Urankonzentrationen gemessen werden (fluorimetrische Stichproben Analyse). Im Laboraufbau waren die Säulen, d.h. die TBP Menge zur Uranadsorption, im Vergleich zum Gesamtvolumen des Aufbaus so klein, daß, aufgrund der Löslichkeit des TBP in 3 M HNO_3 , spätestens bei der Wäsche der beladenen Säule das TBP mitsamt dem Uran ausgewaschen wurde.

Für die einzelnen Stufen des technischen Prozesses wurden folgende Uran-Konzentrationen in der Lumineszenzmeßzelle der Laboranordnung registriert (Abb.19):

Aufgabe (Beladung): Es wurde mehr Uran aufgegeben als der Absorptionskapazität der TBP beladenen Säule entsprach. Dadurch wurde ein Säulendurchbruch simuliert. Nach dem Durchbruch konnte in der Meßzelle die Uran-Konzentration der Aufgabelösung gemessen werden.

Wäsche: Bei der Wäsche wurde das TBP und mit ihm das adsorbierte Uran langsam eluiert.

Elution: Wechsel zur Elutionslösung zeigt noch einmal einen Anstieg in der Uran-Konzentration und einen schnellen Abfall, d.h. das tatsächlich eine Elution des auf der Säule verbliebenen Urans erfolgte.

Die Zeitverzögerung zwischen Aufgabe und Registrierung des Meßwertes entspricht dem Apparaturvolumen bis zur Meßzelle. Die Verschmierung der Lösungen in der Apparatur konnten mittels Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Sie waren vernachlässigbar. Bei den Uran zu HNO_3 Verhältnissen dieses Prozesses war eine Korrektur der gemessenen Uran-Intensitäten auf die HNO_3 Konzentration nicht notwendig.

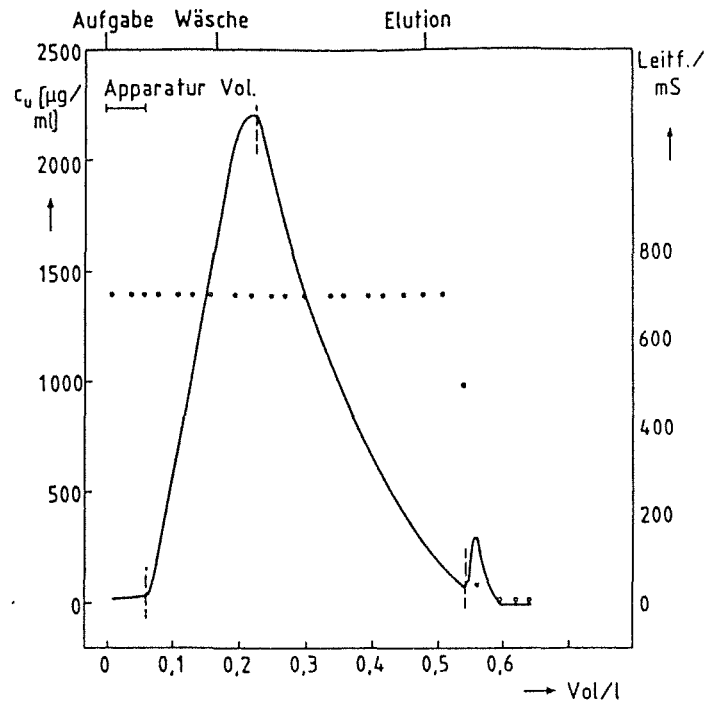


Abb.19: Urankonzentrationsbestimmung über in-line Lumineszenzmes-
sung am Auslauf der Feinreinigungskolonie im Laboraufbau

Zusammenfassung

Am Beispiel der Uran Konzentrationsbestimmung im Wiederaufarbeitungsprozeß konnte gezeigt werden, daß die zeitaufgelöste Laserfluorimetrie als empfindliche, schnelle und zerstörungsfreie Methode für die kontinuierliche in-line Überwachung eines Prozesses geeignet ist. Messungen im Durchfluß und die Signalübertragung über Lichtleiter sind problemlos möglich. Besondere Vorteile, auch gegenüber anderen fluorimetrischen Verfahren, ergeben sich aus der relativen Matrixunabhängigkeit der zeitaufgelösten Messung. Als Test für das Verfahren wurde die Uran Konzentration im Auslauf einer Uran-Feinreinigungskolonie in Laboranordnung kontinuierlich überwacht, und der Säulendurchbruch registriert. Die in dieser Anordnung maximal verwendete Durchflußgeschwindigkeit betrug 240 ml/min, die Nachweisgrenze der vorhandenen Apparatur für Uran in 3 M Salpetersäure ergab sich zu 2,5 µg/ml.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Hr.Dr.Bürck für die Bereitstellung und Eichung der Leitfähigkeitsmeßzelle, Hr.Krämer für die Präparation der Lichtleiter, Hr.Mödritscher für die Uranproben und die Hilfe beim Aufbau der Labor-Apparatur.

Literatur

- Behnert, J.; Ilchmann, H. & Raezke, K.-P.: Fluorometrie in der Umweltanalytik.- Labor Praxis Dez., 1116-1120, 1989.
- Bertram-Berg, A.; Mainka, E. & Ache, H.J.: Determination of Gadolinium in aqueous solutions by time resolved fluorimetry.- Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (7), 766-767, 1989.
- Börner, M. & Trommer, G.: Lichtwellenleiter.- 156 S., B.G.Teubner Verlag, Stuttgart, 1989.
- Burrows, H.D.; Formosinho, S.J. & da Graca Miguel, M.: Luminescence behaviour of uranyl nitrate hydrates.- Inorg. Chim. Acta 139 (1-2), 301-302, 1987.
- Coursin, K.: Effluent monitoring for oil in water.- Pollution Engineering Nov., 100-102, 1988.
- Delcour, J.A.; Vinkx, C.J.A.; Vanhamel, S. & Block, G.G.A.G.: Combined monitoring of UV absorbance and fluorescence intensity as a diagnostic criterion in reversed-phase high performance liquid chromatographic separations of natural phenolic acids.- J. Chromatogr. 467, 149-157, 1989.
- Dong, S. & Dasgupta, P.K.: Fast fluorimetric flow injection analysis of formaldehyde in atmospheric water.- Environ. Sci. Technol. 21, 581-588, 1987.
- Frei, W. & Birks, J.: Recent developments in luminescence detectors for continuous flow systems including HPLC.- Europ. Spectrosc. News 57, 15-20, 1984.
- Hoeppener-Kramar, U. & Mainka, E.: Determination of uranium in nitric acid solution by time resolved fluorimetry.- Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (7), 760-761, 1989a.

- Hoeppener-Kramar, U. & Mainka, E.: Influence of several components of MAW on the luminescence of uranyl-ions in nitric solution.- Second Karlsruhe Internat. Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technol. Abstract No.18, June 5-9, Karlsruhe, 1989b.
- Kenny, J.E.; Jarvis, G.B.; Chudyk, W.A. & Pohlig, K.O.: Remote laser-induced fluorescence monitoring of groundwater contaminants: Prototype field instrument.- Anal. Instrum. 16 (4), 423-445, 1987.
- Krasovitskii, B.M. & Bolotin, B.M.: Organic luminescent materials.- Verlag Chemie, Weinheim, 1988.
- Krüger, B.: Technologische Forschung und Entwicklung : Nachweis- und Warngerät für Öl auf Wasser.- BMFT Forschungsbericht T 84-134, 46 S., 1984.
- Lakowicz, J.R.: Principles of fluorescence spectroscopy.- 496 pp., Plenum Press, New York, 1983.
- McGown, L.B.: Fluorescence lifetime filtering.- Anal. Chem. 61 (14), 839A-847A, 1989.
- Nyquist, G.: Fluorescent measurements of humic substances and lignin sulfonates in a fjord system.- NATO Conf. Ser., [Ser] 4,4 (Fjord Oceanogr.), 699-701, 1980.
- Schoof, S.; Mainka, E. & Hellmund, E.: p. 251-259 in: Laing, W.R. (ed.): Proc. 28th Conf. Anal. Chem. Energ. Technol., 1985, Knoxville, Tenn., 1986a.
- Velapoldi, R.A.; White, P.A.; May, W.E. & Eberhardt, K.R.: Spectrofluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous effluents from generator columns.- Anal. Chem. 55, 1896-1901, 1983.

Willard, H.H.; Merritt, L.L. jr.; Dean, J.A. & Settle, F.A. jr.: Instrumental methods of analysis.- 7th ed., 895 pp., Wadsworth Publ. Comp., Belmont, Cal., 1988.

Wilson, J.P.: Laser photophysics of the uranyl ion.- Thesis, Univ. Toronto, 152 pp., 1979.