

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

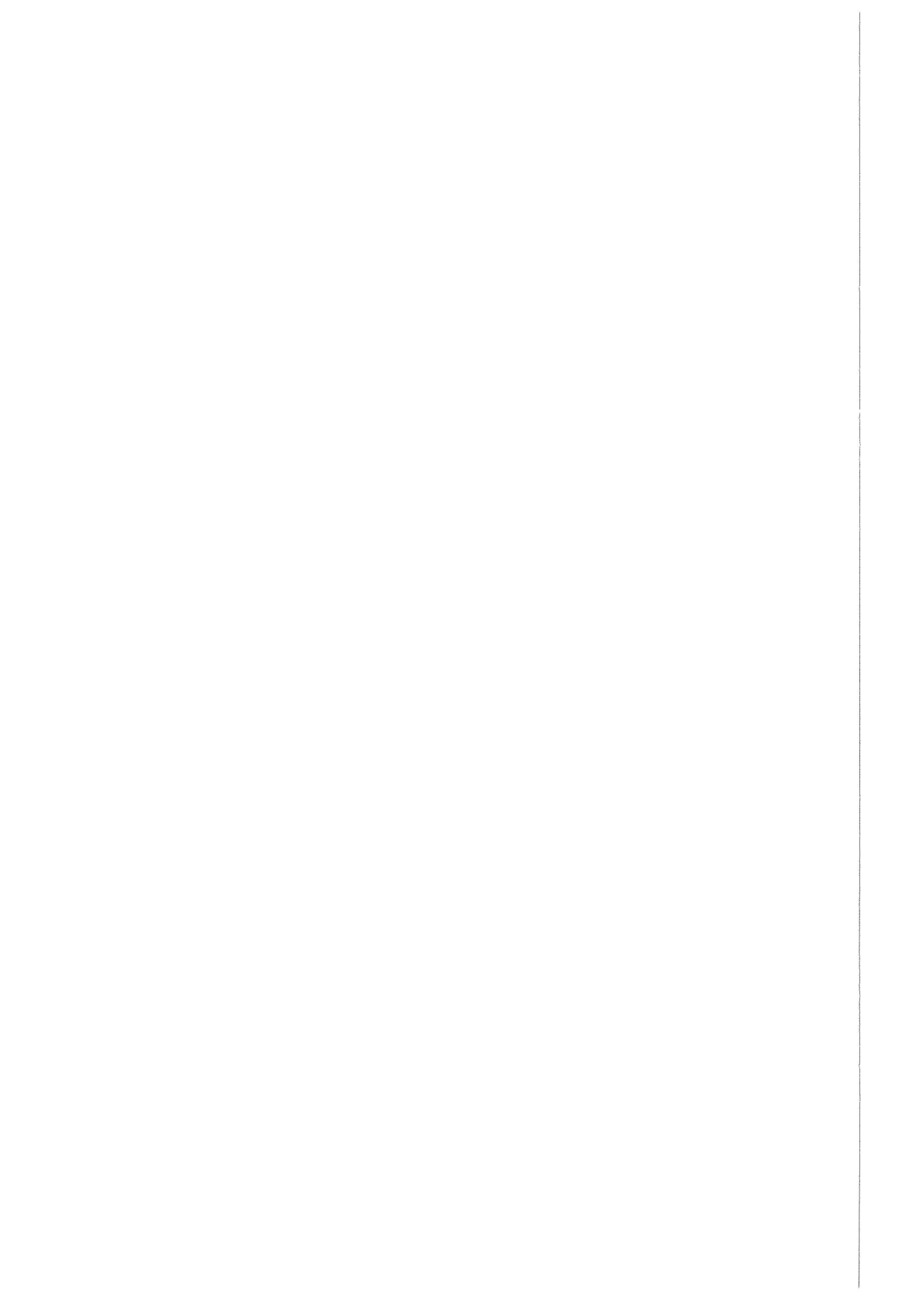
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6273

**Entwicklung und Anwendung
der Laser-induzierten
Breakdown-Detektion zur
Quantifizierung aquatischer
Kolloide und Actinidenkolloide**

T. Bundschuh, J.-I. Kim

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Mai 1999



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6273

**Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten
Breakdown-Detektion zur Quantifizierung
aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide**

T. Bundschuh, J.-I. Kim

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1999

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide

Kurze Zusammenfassung

Die Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) zur Quantifizierung von aquatischen Kolloiden, die auf Grund ihrer geringen Konzentrationen bzw. kleinen Partikeldurchmesser mit herkömmlichen Methoden nicht zu erfassen sind.

Durch eine systematische Untersuchung der Einflußgrößen auf die Breakdown-Erzeugung wurde die LIBD zur Bestimmung der Partikelkonzentration optimiert. Basierend auf der orts aufgelösten optischen Registrierung der Breakdown-Ereignisse mittels eines Mikroskop-CCD-Kamerasystems wurde eine Bestimmungsmethode für den mittleren Partikeldurchmesser entwickelt. Angewandt wurde die LIBD zur Quantifizierung hydrolytisch gebildeter Eigenkolloide von Th(IV) und zur Bestimmung von Kolloidkonzentrationen und -größen in natürlichen Oberflächen- und Grundwässern.

Development and Application of Laser-induced Breakdown Detection (LIBD) for the Quantification of Aquatic Colloids and Actinide Colloids

Summary

A noble method of Laser-induced Breakdown Detection (LIBD) is developed for direct quantification of aquatic colloids of extremely small sizes in very low concentrations, which remain undetectable by presently available methods. The method detects colloids in the lower part of the nano-meter range and is more than a million times sensitive than conventional light scattering methods. A portable system for the on-site monitoring of aquatic colloids is also developed.

The method is optimised by systematic investigation of various parameters affecting breakdown events, such as particle size, concentration, laser power density and beam profile etc. and the whole system is then calibrated by polystyrene particles of different size as reference colloids. The possibility of determining a mean size of particles is introduced based on the space-resolved optical registration of breakdown events using a microscope CCD camera system. The applicability of the method is demonstrated by determining the generation of real colloids of thorium by hydrolysis at different pH and also the aquatic colloids present in surface water as well as in groundwater.

Zusammenfassung	IV
1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	3
2.1. Eigenschaften aquatischer Kolloide	3
2.2. Methoden zur Kolloidquantifizierung	6
2.2.1. Methoden zur Größenfraktionierung	6
2.2.2. Elektronenmikroskopie	9
2.2.3. Coulter-Methode	9
2.2.4. Laserlichtabschattung	10
2.2.5. Lichtstreuung	10
3. Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)	14
3.1. Prinzip der LIBD	14
3.2. Fokussierung von Laserstrahlen	16
3.3. Statistisches Modell zur Quantifizierung der Breakdown-Häufigkeit	23
4. Aufbau, Charakterisierung und Kalibrierung der LIBD-Instrumentierung	28
4.1. Experimenteller Aufbau	28
4.2. Piezoelektrische Detektion der photoakustischen Signale	31
4.3. Charakterisierung des Meßsystems	33
4.4. Kalibrierung der LIBD	37
4.4.1. Energieabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit	40
4.4.2. Kalibrierung mit Polystyrol-Referenzkolloiden	43
4.4.3. Vergleich der Nachweisgrenzen von LIBD und konventioneller Lichtstreuung	51
4.4.4. Materialabhängigkeit der LIBD	53
4.4.5. Einfluß des Salzgehaltes auf die Breakdown-Häufigkeit	55

5.	Entwicklung einer Methode zur direkten Partikelgrößenbestimmung mittels der LIBD	57
5.1.	Bestimmung der Partikelgrößen über die Plasma-Intensitäten bei Breakdown-Ereignissen	57
5.2.	Bestimmung der Partikelgrößen über die optische Registrierung der Plasmaereignisse	59
5.2.1.	Experimentelle Bedingungen	61
5.2.2.	Plasmabildung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserpulsenergie	62
5.2.3.	Plasmazündbereich	64
5.2.4.	Ausdehnung des Plasmazündbereichs in der Laserstrahlachse	64
5.2.5.	Einfluß der Partikelkonzentration auf die Zündlänge	68
5.3.	Vergleich der theoretischen und experimentellen Plasmazündbereiche	69
5.4.	Kalibration der Partikelgröße anhand der Zündlänge	71
5.5.	Vergleich der Partikelgrößenbestimmung mittels LIBD und Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	72
5.6.	Simultane Quantifizierung von Partikelkonzentrationen und -durchmessern mit der LIBD	74
6.	Bildung von Kolloiden bei der Hydrolyse von Thorium(IV)	76
6.1.	Untersuchung der Th(IV)-Kolloidbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert in carbonatfreier Lösung	77
6.2.	Untersuchung der Th(IV)-Kolloidbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Einfluß des CO ₂ -Gehaltes der Luft	80
6.3.	Thermodynamische Interpretation der LIBD-Untersuchungen: Löslichkeit und Hydrolyse von Th(IV)	86
6.4.	Vergleich mit Löslichkeitsdaten aus der Literatur	90

7.	Quantifizierung und Größenbestimmung von natürlichen Kolloiden in Grund- und Oberflächenwässern	94
7.1.	Charakterisierung verschiedener salzhaltiger Tiefenwässer aus dem Deckgebirge des Endlagers Morsleben	94
7.2.	Versuch der Kolloidquantifizierung in einem granitischen Tiefenwasser aus Äspö/Schweden	101
7.3.	Bestimmung von natürlichen Kolloiden im tonhaltigen Grundwasser aus dem Gebiet Wellenberg/Schweiz	103
7.4.	Bestimmung des Kolloidgehaltes im Bodenseewasser	107
8.	Schlußfolgerungen	114
9.	Anhang	116
9.1.	Experimentelle Versuchsbeschreibung	116
9.2.	Fehlerbetrachtung	118
9.3.	Ausdruck einer Ausgabedatei der Bildverarbeitungssoftware	121
9.4.	Tabellen	122
9.5.	Abkürzungsverzeichnis	131
9.6.	Tabellenverzeichnis	133
9.7.	Abbildungsverzeichnis	134
10.	Literatur	138

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer störungsfreien Methode zur Bestimmung der Zahl und Größe von aquatischen Kolloidpartikeln. Da die Durchmesser natürlicher aquatischer Kolloide im allgemeinen im unteren Nanometer-Bereich liegen, sind diese Kolloide mit Lichtstreuungsmethoden meist nicht nachweisbar. Daher wurde die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD), die im Prinzip in der Literatur bekannt, aber noch nicht für eine breitere Anwendung ausgereift ist, weiter entwickelt, um ihren Einsatz zur Quantifizierung aquatischer Kolloide zu ermöglichen. Die Auswahl der Breakdown-Methode für diese Arbeit beruht auf ihrem prinzipiellen Vorteil gegenüber der Streulichtmessung, daß der nichtlineare Breakdown-Anregungsprozeß annäherungsweise mit der 1. Potenz, die Rayleigh-Streuung hingegen mit der 6. Potenz des Partikeldurchmessers ansteigt. Dadurch können mit der LIBD einzelne Kolloidpartikel mit Durchmessern unter 50 nm detektiert werden.

Das Prinzip der LIBD basiert auf der Erzeugung eines dielektrischen Zusammenbruchs (Breakdown) im Fokusbereich eines gepulsten Laserstrahls. Bei geeigneter Laserpulsenergie können selektiv durch Kolloidteilchen, die sich im Fokusbereich aufhalten, Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden. Diese werden über die gebildete Druckwelle, bzw. die Lichtemission des entstehenden Plasmas detektiert. Aus der statistischen Häufigkeit der Ereignisse läßt sich die Partikelkonzentration bestimmen. Informationen über die Partikelgröße lassen sich aus weiteren Meßgrößen, wie Breakdown-Intensität und räumliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse im Fokusbereich erhalten.

Die aufgebaute mobile Instrumentierung besteht im wesentlichen aus einem Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdopplung, einem piezoelektrischen Detektor und einer getriggerten CCD-Kamera. Zunächst wird systematisch die Breakdown-Häufigkeit in wäßrigen Lösungen monodisperser Polystyrol-Referenzkolloide für verschiedene Partikeldurchmesser (19 – 1072 nm) in Abhängigkeit von Laserpulsenergie und Partikelkonzentration bestimmt. Für die Interpretation der Ergebnisse wird ein statistisches Modell der Breakdown-Erzeugung herangezogen und anhand der experimentellen Daten parametrisiert. Die mit dem Modell berechneten Breakdown-Häufigkeiten spiegeln die experimentell erhaltenen Meßergebnisse sehr gut wider. Die bestimmten Nachweisgrenzen liegen ge-

genüber konventionellen Streulichtmethoden insbesondere für kleine Kolloidpartikel (<20 nm) um mehr als 6 Größenordnungen niedriger. So wird z.B. für Kolloide mit 19 nm Durchmesser eine Nachweisgrenze von 1,6 ppt bzw. $4,3 \cdot 10^5$ Teilchen/ml erreicht. Der minimale Durchmesser der mit der LIBD erfaßbaren Kolloide liegt mit einigen nm an der unteren Grenze des kolloidalen Bereichs.

Verschiedene Methoden zur Größenbestimmung der Kolloide wurden erprobt. Als erfolgreich erwies sich die Methode, mit Hilfe einer CCD-Kamera die Verteilung der Breakdown-Ereignisse längs der Laserstrahlachse auszumessen. Die sogenannte Zündlänge nimmt mit steigendem Partikeldurchmesser zu und ist unabhängig von der Partikelkonzentration. Dadurch ist es möglich, mit Hilfe der LIBD die Partikelgrößen zu ermitteln. In Kombination mit der Breakdown-Häufigkeit lassen sich für monodisperse Kolloidsysteme die Partikelkonzentrationen (in Teilchen/L) bzw. Massenkonzentrationen (g/L) berechnen. Die Analyse der Verteilung der Breakdown-Häufigkeit längs der Laserstrahlachse bietet das Potential, nicht nur mittlere Größen, sondern auch die Größenverteilung der Partikel zu bestimmen.

Als Anwendung der so entwickelten LIBD wird die hydrolytische Bildung von Eigenkolloiden der tetravalenten Actinidionen am Beispiel von Th(IV) untersucht. In Lösungen mit 10^{-5} mol/L Th wurden im pH-Bereich zwischen 1 und 10,5 sowohl an Luft als auch unter CO_2 -Ausschluß Kolloidkonzentrationen und mittlere Partikelgrößen bestimmt. Die Bildung von Th-Eigenkolloiden setzt bei der gewählten Th-Konzentration oberhalb von pH 3,5 ein und führt zu einer maximalen Breakdown-Häufigkeit bei etwa pH 4,5. Während in Luft die Breakdown-Häufigkeiten oberhalb von pH 4,5 stark abnehmen, findet sich bei Abwesenheit von CO_2 bis 10,5 nur eine geringfügige Abnahme. Mögliche Ursachen für diese Diskrepanz werden diskutiert. Der mittlere Partikeldurchmesser liegt im pH-Bereich von 4 bis 10 zwischen 10 und 20 nm. Die in diesem pH-Bereich gebildeten Eigenkolloide zeigten sich über einen Zeitraum von 21 Tagen als stabil.

Als große experimentelle Schwierigkeit erwies sich bei diesen Untersuchungen die hohe Empfindlichkeit der LIBD bezüglich geringster Kolloidkontaminationen der Ausgangschemikalien, die zu einem deutlichen Anstieg der Untergrund-Breakdown-Häufigkeiten führt und ein besonderes experimentelles Vorgehen erforderlich machte.

Der Anstieg der Breakdown-Häufigkeit wurde als Indikator für die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes von $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Unter Korrektur auf Ionenstärke Null ergibt sich ein Löslichkeitsprodukt von $\lg K_{\text{sp}}^0 = -52,6 \pm 0,7$. Anbetracht der frisch gefällten kleinen Th-Kolloide stellt dieser Wert eine Obergrenze für einen amorphen Bodenkörper dar. Die Ergebnisse stehen in Widerspruch zu veröffentlichten Löslichkeitsexperimenten aus übersättigten Lösungen, bei denen auf Grund der vorliegenden Erkenntnisse eine unvollständige Abtrennung der kolloidalen Phase unterstellt werden muß

Desweiteren wurde die LIBD zur Kolloidquantifizierung in verschiedenen natürlichen Oberflächen- und Grundwässern eingesetzt. Die natürlich in diesen Wässern vorkommenden Kolloide können polyvalente Schwermetallionen, wie Actinidionen, sorbieren und damit über die thermodynamische Löslichkeitsgrenze hinaus in Lösung stabilisieren und mobilisieren. Aufgrund der geringen Kolloidkonzentrationen und der kleinen Partikelgrößen ist eine Quantifizierung mit klassischen Methoden, wie Streulichtmeßverfahren, oft nicht möglich. Zunächst wurde untersucht, ob die durch das Wasser selbst bedingte Breakdown-Häufigkeit von ionisch gelösten Wasserinhaltsstoffen, wie etwa NaCl, das in den untersuchten Wässern z.T. in hohen Konzentrationen vorliegt, beeinflusst wird. Der in der Literatur beschriebene NaCl-Einfluß erwies sich als Artefakt und konnte auf kolloidale Verunreinigungen im eingesetzten festen NaCl zurückgeführt werden.

Grundwässer aus dem Deckgebirge des Salzstocks bei Morsleben, die im Gleichgewicht mit sandigen Sedimenten standen, zeigen mit steigender Salinität zunehmende Kolloiddurchmesser und Kolloidmassenkonzentrationen. Für die Kolloidverteilung in einem in Kontakt mit Ton/Kalk-haltigen Sedimenten stehenden Grundwasser aus dem Gebiet Wellenberg/Schweiz liegen umfangreiche mit klassischen Kolloidquantifizierungsmethoden erhaltene Ergebnisse vor. LIBD-Messungen an Grundwasserproben aus diesem Aquifer werden mit diesen Ergebnissen verglichen. LIBD-Untersuchungen an granitischen Grundwässern aus dem Untertage-Labor Äspö/Schweden zeigen, daß sich die originale Kolloidpopulation dieser Grundwässer nach Probenahme, Transport und Handhabung in einer Inertgasbox nicht aufrechterhalten läßt. Durch unvermeidliche Oxidation von Fe(II) zu Fe(III)-Oxidhydraten kommt es zu einer zeitlichen Zunahme der

Kolloidkonzentrationen. *On-line* LIBD-Untersuchungen sind daher unumgänglich und sollen demnächst erfolgen. Die dafür erforderliche mobile Instrumentierung wurde entwickelt und getestet.

Schließlich wurden Änderungen der Kolloidkonzentrationen und -größen in verschiedenen Prozeßstufen bei der Trinkwasseraufbereitung von Oberflächenwasser (Bodensee-Wasserversorgung) mit Hilfe der LIBD verfolgt. Es zeigte sich, daß durch Flockungsfällung mit FeCl_3 und anschließender Sandfiltration nicht nur Schwebstoffe, sondern auch kolloidale Partikel sehr effektiv zurückgehalten werden. Bei diesem Prozeß nimmt die kolloidale Partikelkonzentration von 85 ppb im unbehandelten Wasser auf 50 ppt ab, während der mittlere Durchmesser von 180 nm auf 27 nm abnimmt.

1. Einleitung

Kolloide treten in allen natürlichen aquatischen Systemen auf. Sie können sowohl anorganischer (Tonminerale, Eisenoxide, Silikate, Carbonate) als auch organischer Natur (Huminstoffe) sein und schließen ebenfalls Mikroorganismen ein. Auf Grund ihrer Größe zwischen 1 und 1000 nm weisen sie im Verhältnis zu ihrer Masse eine große Oberfläche auf, die sich weiter durch eine hohe Porosität erhöht. Dadurch haben Kolloide eine hohe Kapazität für die Sorption von polyvalenten Schwermetallionen und können diese über ihre thermodynamische Löslichkeit hinaus in Lösung stabilisieren [Kim *et al.*, 1992; Kim *et al.*; 1984; Nuttal und Long, 1993]. Die Bildung dieser sogenannten Fremdkolloide kann auch bei geringen aquatischen Kolloidkonzentrationen den Transport von toxischen Schwermetallen, wie sie z.B. aus konventionellen Abfalldeponien oder Endlagerstätten für radioaktive Abfälle freigesetzt werden können, beeinflussen [Kim, 1994; Kim *et al.*, 1987; McCarthy und Zachara, 1989]. Desweiteren können polyvalente Schwermetallionen, wie z.B. die tri- und tetravalenten Actinidionen, sogenannte Eigenkolloide (z.B. polynukleare Metallhydroxide) bilden und dadurch ebenfalls in der mobilen Phase stabilisiert werden [Kim *et al.*, 1994; Kim *et al.*, 1985; Ahn 1996]. Je nach Sorptionsverhalten der Kolloide an der geologischen Matrix und der Stabilität der gebildeten Kolloide kann in einem wäßrigen Ausbreitungspfad eine Herabsetzung sowie auch eine Erhöhung der Schadstoffmobilität resultieren. Bei diesen Prozessen spielt die Zusammensetzung der Kolloide, die Kolloidgröße und die Kolloidkonzentration eine bedeutende Rolle.

Die Quantifizierung von aquatischen Kolloiden ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da diese häufig in geringen Konzentrationen vorliegen und oft eine Kolloidgrößenverteilung aufweisen, bei der kleine Partikel ($\varnothing < 100$ nm) dominieren [Kim *et al.*, 1992]. Die derzeit eingesetzten Methoden beruhen zum einen auf einer Abtrennung bzw. Fraktionierung der Kolloide, wie sie bei Ultrafiltration, Ultrazentrifugation, Größenausschlußchromatographie [Barth und Flippen, 1995] oder Feldflußfraktionierung (FFF) [Giddings, 1995] zu Grunde liegen und zum anderen auf der Detektion der Lichtstreuung an Partikeln (statische u. dynamische Lichtstreuverfahren) [Barth und Flippen, 1995]. Verfahren der ersten Kategorie greifen in das empfindliche kolloidale System ein und führen leicht zu Veränderungen der Kolloidpopulation durch Koagulation, Sorption und Ausfällung. Die Lichtstreuverfahren ermöglichen eine direkte, nicht

invasive Quantifizierung der Kolloide. Für Partikel mit Durchmesser kleiner $1/10$ der Anregungswellenlänge ist die Streulichtintensität, I_s , gemäß der Rayleigh-Näherung proportional der 6. Potenz des Partikeldurchmessers ($I_s \sim D^6$). Daher können Partikel mit mittleren Durchmessern < 100 nm nur in relativ hohen Konzentrationen detektiert werden. Deshalb sind die auf der Lichtstreuung basierenden Partikelbestimmungsmethoden auf Grund der nicht ausreichenden Empfindlichkeit zur Charakterisierung von aquatischen Kolloiden nur bedingt einsetzbar.

In den letzten Jahren ist die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) als neue Methode zur Quantifizierung von Kolloiden entwickelt worden. Diese Partikelbestimmungsmethode wurde zur Detektion von Partikeln in Reinstwässern der Halbleiterindustrie [Fujimori *et al.*, 1992; Kitamori *et al.*, 1989a] und zur Charakterisierung von aquatischen Kolloiden [Scherbaum *et al.*, 1996] eingesetzt. Die LIBD erlaubt eine hochempfindliche Detektion auch von Kolloiden mit kleinen Partikeldurchmessern ($\varnothing < 50$ nm) bis zu geringen Konzentrationen (unterer ppt-Bereich). Zur Bestimmung der Partikelgröße mit Hilfe der LIBD finden sich in der Literatur zwar einige Versuche [Ajiro *et al.*, 1992; Fujimori *et al.*, 1994; Kitamori *et al.*, 1988; Kitamori *et al.*, 1989a], aber keiner der Ansätze lieferte bisher eine praktikable, auf polydisperse Kolloidsysteme anwendbare Lösung des Problems.

Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der LIBD-Methode zur Quantifizierung von Partikelzahl und Größe aquatischer Kolloide. Durch eine systematische Untersuchung der relevanten Einflußgrößen soll an einer neu aufzubauenden Instrumentierung eine Optimierung der Methode bezüglich Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit erreicht werden. Durch Messung der Breakdown-Häufigkeiten und zusätzlicher Meßgrößen in wohldefinierten monodispersen Kolloiddispersionen soll mit Hilfe eines theoretischen Modells der Breakdown-Erzeugung die Methode für die Kolloidquantifizierung kalibriert werden.

Das Anwendungspotential der LIBD soll durch die Untersuchung unterschiedlicher aquatischer Kolloidsysteme ausgelotet werden. Ein Schwerpunkt dabei ist die Quantifizierung der hydrolytischen Bildung von Actinideigenkolloiden. Weitere Anwendungen liegen in der Bestimmung von natürlichen aquatischen Kolloiden in Oberflächen- und Grundwässern. Zur störungsfreien *in-situ* Detektion in Grundwässern soll eine kompakte, mobile LIBD-Anlage aufgebaut und eingesetzt werden.

2. Kenntnisstand

2.1. Eigenschaften aquatischer Kolloide

Als Kolloide werden in Wasser dispergierte Partikel bezeichnet, deren Durchmesser zwischen etwa 1 nm und 1 µm liegen [Kim, 1991a; Dörfler, 1994; Myers, 1991]. Diese Grenzen sind nicht chemisch und physikalisch eindeutig definiert, sondern operational zu verstehen. Die untere Grenze von 1 nm für den Übergang zu echten Komplexionen oder molekular gelösten Stoffen ergibt sich aus den verfügbaren Fraktionierungsmöglichkeiten (z.B. Ultrafiltration). Die obere Grenze für eine kolloidale Dispersion ist bedingt durch die Stabilität gegen Sedimentation, die gemäß dem Stokesschen Gesetz abhängig von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel, wie Oberflächenladung, Dichte und Durchmesser sowie des chemischen Zustandes vom gegebenen Wasser ist [Sigloch, 1996]. Ein Größenvergleich von Kolloiden mit anderen Wasserinhaltsstoffen und von möglichen Filtertypen zur Fraktionierung dieser Stoffe ist in Abb. 2.1 dargestellt.

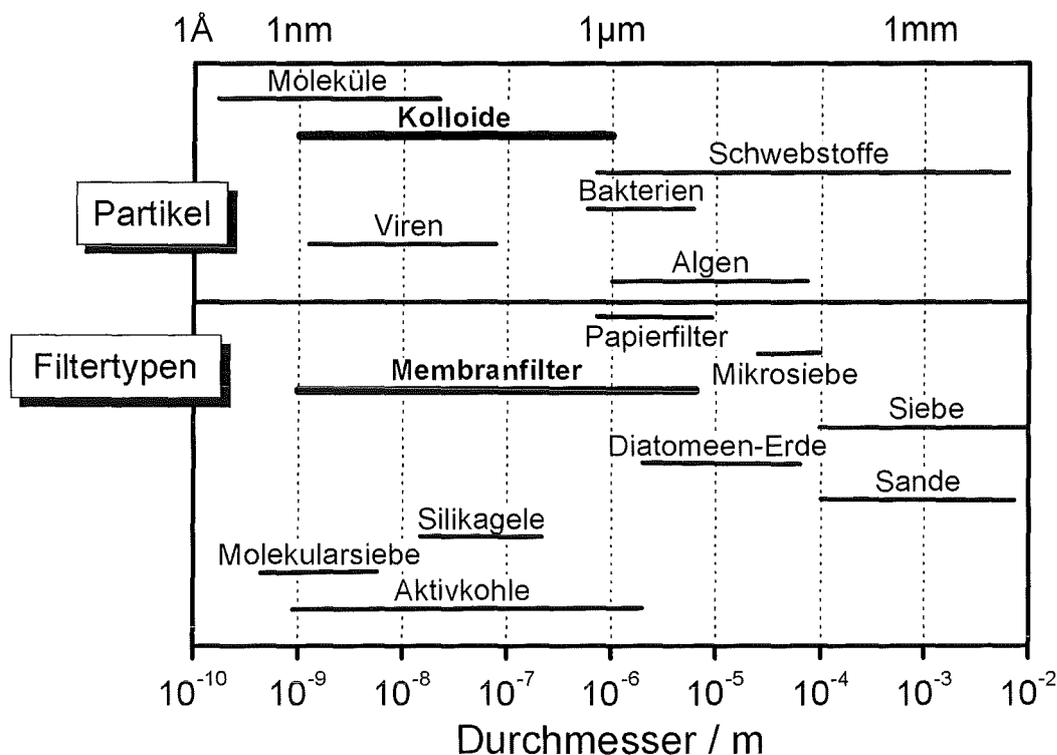
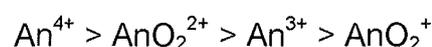


Abb. 2.1: Größenspektrum von Partikeln in natürlichen Gewässern und zur Fraktionierung geeignete Filtertypen [Kim, 1994 modifiziert nach [Stumm, 1977]]

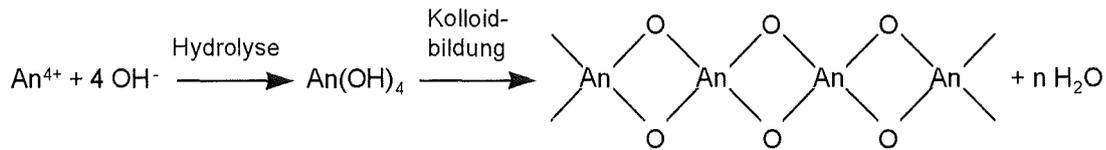
Kolloide treten in allen natürlichen aquatischen Systemen auf. Ihre chemische Zusammensetzung erstreckt sich über einen weiten Bereich und reicht von biologischem Material wie Algen, Bakterien und Viren, organischem Material wie Humin- und Fulvinsäuren bis hin zu anorganischen Verbindungen wie z.B. Tonmineralteilchen, polynuklearen Oxiden und Hydroxiden (z.B. Al_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 etc.) Carbonaten und Silikaten [Kim, 1994; Kim, 1990a; Kim, 1986; McCarthy und Zachara, 1989].

Durch das große Oberflächen/Volumen-Verhältnis können natürliche Kolloide polyvalente Schwermetallionen sorbieren [Kim, 1994; Kim, 1991a; Kim, 1986]. Dadurch kann im Vergleich zu der rein thermodynamisch zu erwartenden Löslichkeit, die scheinbare Löslichkeit der Metallionen in natürlichen aquatischen Systemen deutlich erhöht sein. Diese gebildeten Fremdkolloide können somit die Migrierbarkeit der Schwermetallionen beeinflussen [Kim, 1994; Kim *et al.*, 1987; Nuttal und Long, 1993; McCarthy, 1986].

Desweiteren sind polyvalente Metallionen in der Lage, selbst Kolloide, sogenannte Eigenkolloide, zu bilden [Kim, 1994; Kim, 1991a; Kim, 1986; McCarthy und Zachara, 1989; Dearlove *et al.*, 1991]. Die für die Endlagersicherheitsforschung besonders relevanten Actinidionen liegen unter den natürlichen aquatischen Bedingungen in den Oxidationsstufen III bis VI vor. Auf Grund ihrer hohen elektrischen Ladung stabilisieren sie sich in der Oxidationsstufe V und VI als Dioxo-Kationen AnO_2^{n+} . Im neutralen pH-Bereich natürlicher Grundwässer (pH 5 - 9) hydrolysieren die Actinidionen [Kim *et al.*, 1992; Kim, 1991a; Kim, 1986]. Die Affinität zur Hydrolysereaktion wird durch ihre effektiven Ladungen bedingt und folgt der Reihe [Kim, 1994; Choppin, 1983]:



Hinsichtlich der unterschiedlichen Oxidationsstufen der Actiniden zeigen insbesondere die tetravalenten Actinidionen eine ausgeprägte Neigung zur Kolloidbildung in aquatischen Systemen, was auf die hohe Hydrolysetendenz und Bildung polynuklearer Spezies zurückgeführt werden kann. Vereinfacht kann die Bildung von Actinideigenkolloiden durch die Hydrolyse wie folgt dargestellt werden:



Aus der Stellung der Kolloide zwischen gelöster und fester Phase leiten sich ihre besonderen physiko-chemischen Eigenschaften ab. Auf Grund ihrer Mobilität können sie als Teil der flüssigen Phase aufgefaßt werden (s. 2a in Abb. 2.2). Als Fremd- bzw. Eigenkolloide stabilisierte Actinidionen im Wasser können über weite Strecken eines Aquifersystems transportiert werden und dann in die Biosphäre gelangen. So wurde wiederholt eine im Vergleich zur ionischen Spezies erhöhte Migrationsgeschwindigkeit festgestellt [Kim *et al.*, 1992; Artinger, 1997; Puls und Powell, 1992; Toran *et al.*, 1988]. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, daß Kolloide im Gegensatz zur Flüssigkeit nicht in kleine Porenräume eindringen (Der gleiche Effekt wird bei der Größenausschlußchromatographie zur Bestimmung von Größenverteilungen bei Kolloiden ausgenutzt). Neben der Erhöhung der Migrationsgeschwindigkeit ist aber auch eine Zurückhaltung der Kolloide durch Filtration und Sorption an der Geomatrix möglich (s. 2b in Abb. 2.2). Diese Vorgänge sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

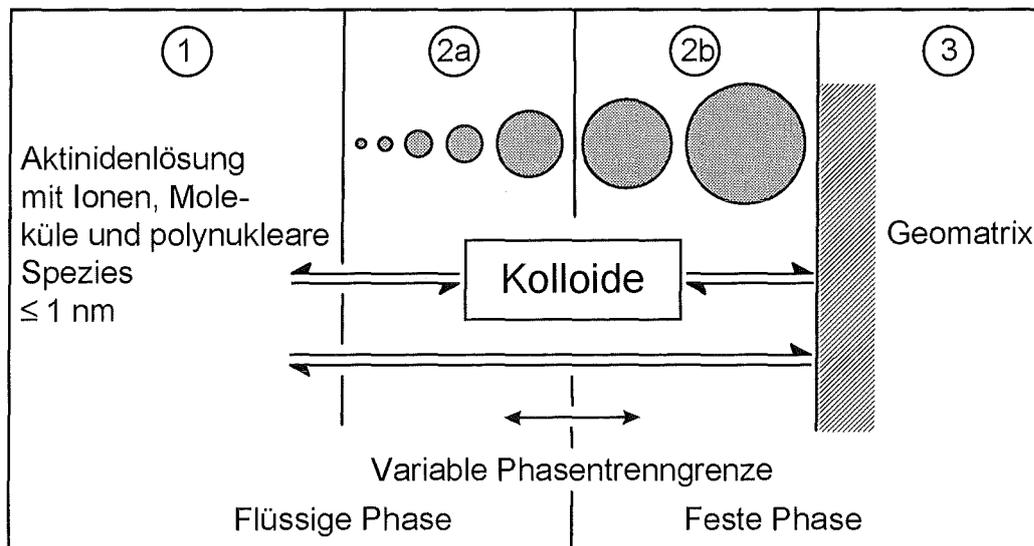


Abb. 2.2: Schema der drei verschiedenen Phasen in natürlichen Aquifern [Rommel und Kim, 1986]

1 Grundwasser, 2a und 2b Kolloide, 3 Sediment

Kolloide können somit durch ihre chemischen Wechselwirkungen mit den Grundwasserinhaltsstoffen einen wichtigen Einfluß auf das Migrationsverhalten von Actiniden erlangen und müssen daher im Rahmen der Untersuchung zur Sicherheitsanalyse nuklearer Endlager unbedingt mitberücksichtigt werden.

2.2. Methoden zur Kolloidquantifizierung

Die Voraussetzung zur Ermittlung des Einflusses der Kolloide auf die Migration von Actiniden ist eine Bestimmung der Größenverteilung und Quantifizierung von Kolloidkonzentrationen. Dafür müssen Analysemethoden zur Verfügung stehen, die Kolloidquantifizierungen im analytisch schwer zugänglichen Größenbereich ermöglichen.

Basierend auf den verschiedenen physiko-chemischen Eigenschaften der Kolloide ist eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zu deren Charakterisierung und Quantifizierung verfügbar. Eine umfassende Universalmethode existiert jedoch nicht. So muß bei der Größenfraktionierung eine anschließende Quantifizierung der Kolloide in den einzelnen Fraktionen durchgeführt werden. Die optischen Methoden zur Kolloidquantifizierung sind zwar in der Lage, Größe und Anzahl der Kolloide zu bestimmen, können aber nur bedingt Größenverteilungen multimodaler Dispersionen ermitteln. Die Nachweisgrenzen der optischen Methoden im aquatischen Kolloidgrößenbereich ($D \ll 100 \text{ nm}$) liegen nur bei hohen Partikelkonzentrationen, so daß ihr Einsatz zur Quantifizierung der z.B. in Grundwässern enthaltenen Kolloiden nur bedingt möglich ist. In den nachfolgenden Abschnitten sollen die häufig eingesetzten Methoden diskutiert werden und einen kurzen Überblick über diese vermitteln. Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) wird in Kapitel 3 separat beschrieben.

2.2.1. Methoden zur Größenfraktionierung

Ultrafiltration

Durch Ultrafiltration mit geeigneten Membranfiltern (s. Abb. 2.1) ist eine Größenfraktionierung im gesamten kolloidalen Bereich möglich [Kim, 1991a; Kim, 1993]. Obwohl UI-

trafilter mit definierten mittleren Porendurchmessern verfügbar sind, kann die durch Ultrafiltration erhaltene Größenfraktionierung der Kolloide auf Grund nachfolgender Effekte von der nominellen Trenngrenze abweichen. Inhomogenitäten der Porenvernetzung im Filtermaterial sowie unterschiedliche Oberflächeneigenschaften verschiedener Membranmaterialien haben Einfluß auf die effektiven Porenweiten der Filter. Ferner üben die Filtrationsbedingungen, wie das Lösungsvolumen pro Filterfläche und die Oberflächeneigenschaften der Kolloide einen Einfluß auf die effektive Porenweite der Filter aus. So können die Wechselwirkungen der Kolloide mit der Filteroberfläche Strukturänderungen bewirken und dadurch eine Adsorption der Kolloide an der Oberfläche verursachen. Eine Koagulation der Kolloide kann durch die Konzentrationserhöhung im Verlauf der Ultrafiltration auftreten. Die Probleme können zwar durch Optimierung der experimentellen Bedingungen (Rühren der Lösung, Optimierung der Durchflußraten) minimiert aber nicht vollständig ausgeschlossen werden [Buffle und Leppard, 1995].

Ultrazentrifugation

Durch verschiedene Zentrifugalbeschleunigungen können Kolloide fraktioniert werden. Die Fraktionierung von aquatischen Kolloiden mit der Ultrazentrifugation ist von der Größe und der Dichte der Kolloide unterschiedlicher Zusammensetzung abhängig. Die Trenngrenzen sind daher nicht fest vorgegeben, sondern hängen von verschiedenen Parametern (g-Faktor, Zentrifugationszeit, Dichte der Kolloide) ab [Buffle und Leppard, 1995]. Die Trenngrenzen für die jeweiligen Fraktionen sind daher nicht wie bei der Ultrafiltration vordefiniert, sondern ergeben sich aus den genannten Parametern. Daher ist die praktische Anwendung der Ultrafiltration für die Fraktionierung aquatischer Kolloide schwer erreichbar.

Größenausschlußchromatographie

Zur Größenfraktionierung können auch chromatographische Methoden, wie die Größenausschlußchromatographie, verwendet werden [Barth und Sun, 1993]. Die Fraktionierung findet auf Grund von Geschwindigkeitsgradienten der durch die Poren der stationären Phase fließenden mobilen Phase statt. Dabei eluieren kleine Partikel später als größere, die nicht in die Porenräume eindringen und daher eine höhere Elutionsgeschwindigkeit aufweisen. Der Partikelgrößentrennbereich liegt zwischen ca. 30 nm und

1,5 µm. Als nachteilig erweist sich jedoch, daß bei allen chromatographischen Methoden Verluste des kolloidalen Anteils in der Probe resultieren, d.h. der quantitative Wiedererhalt der Kolloide nicht garantiert ist. Die Ergebnisse der Trennung hängen von der verwendeten stationären Phase und von der Art und Beschaffenheit der Kolloiden ab. Diese Eigenschaften und die physiko-chemischen Vorgänge bei der Trennung können durch eine Kalibrierung nicht vollständig parametrisiert werden, so daß die experimentellen Ergebnisse nur schwer zu interpretieren und zu vergleichen sind. Für polydispersive aquatische Kolloide ist diese Methode nicht anwendbar.

Feldflußfraktionierung (FFF)

Die FFF ist eine chromatographische Methode zur Trennung von Makromolekülen, Kolloiden und suspendierten Partikeln, welche ohne stationäre Phase arbeitet. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich auf Partikeldurchmesser von ca. 3 nm bis zu einigen Mikrometern. Die Trennung erfolgt in einem flachen Kanal, durch den ein Trägerstrom (Laminar-Flow), welcher die Kolloide transportiert, geleitet wird. Auf Grund der Kanalgeometrie bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus. Es gibt verschiedene Varianten der FFF, die sich in der Art des zur Trennung verwendeten senkrechten Kraftfeldes (Strömung, elektrische und magnetische Felder, Gravitation) unterscheiden. Bei der Flow-FFF wirkt eine zusätzliche Strömung senkrecht zum Trägerstrom (Cross-Flow) auf die Probe ein. Die kleineren Partikel halten sich gemäß ihres größeren Diffusionskoeffizienten im Bereich der höheren Strömungsgeschwindigkeiten der laminaren Strömung auf, und eluieren daher vor den größeren Partikeln, die sich im Bereich geringeren Strömungsgeschwindigkeiten befinden [Giddings, 1995]. Durch Variation des Trägerstroms oder des senkrechten Kraftfeldes kann die Größentrennung der Partikel optimiert werden. Nachteilig bei der Fraktionierung durch die FFF ist die Störung kolloidaler Systeme auf Grund der Verdünnung der Proben. Ein weiterer Störungsfaktor bei der Verwendung der FFF kann die Wechselwirkung der Kolloide an der, den Strömungskanal begrenzenden, semipermeablen Membran sein (Sorption) [Ngo Manh, 1998].

2.2.2. Elektronenmikroskopie

Mit der Elektronenmikroskopie (SEM (scanning electron microscopy), TEM (transmission electron microscopy)) können Kolloide bis in einen Größenbereich von 10 nm sichtbar gemacht werden [Bethge und Heydenreich, 1982; Buffle und Lepard, 1995]. Dabei werden die in den Dispersionen vorhandenen Kolloide z.B. durch Ultrafiltration abgetrennt und auf feste Träger fixiert, elektronenmikroskopisch untersucht. Hierbei sind Form und Größe der Partikel und deren Anzahl durch Auszählung bestimmbar. Artefakte können durch die Schritte bei der Probenpräparation (Abtrennung, Fixierung und Trocknung der Kolloide, Bedampfung mit einer Metallschicht (z.B. Gold)), die Einbringung des Kolloidpräparates in das Vakuum des Elektronenmikroskops sowie durch den auf die Probe treffenden energiereichen Elektronenstrahl entstehen. Hierbei ist es möglich, daß die Kolloide gravierende Veränderungen ihrer Struktur bis hin zur vollständigen Zerstörung erfahren. Ebenso können Fehler bei der Quantifizierung und Größenbestimmung von Kolloiden durch Koagulation der Kolloide bei der Abtrennung und durch die Ausbildung von Salzkristallen auf der Präparatoberfläche auftreten.

2.2.3. Coulter Methode

Bei der Coulter Methode erfolgt die Detektion über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung in einem Mikrovolumen bei Anwesenheit individueller Teilchen. Hierzu sind zwei Elektroden räumlich durch eine Kapillaröffnung voneinander getrennt. Durch Verwendung einer Elektrolytlösung und Anlegen einer Spannung wird ein konstanter Stromfluß erzeugt. In der Elektrolytlösung dispergierte Teilchen, die durch das Anlegen eines Unterdrucks durch die Kapillaröffnung gesogen werden, verursachen beim Durchtritt durch die Kapillare eine Veränderung des elektrischen Widerstands. Aus der vom Teilchenvolumen abhängigen Widerstandsänderung wird eine volumenäquivalente Kugel berechnet. Es können Teilchen zwischen 400 nm und 1200 µm detektiert werden [Müller und Schuhmann, 1996]. Die Detektion der im Grundwasser mengenmäßigen Hauptfraktion an Kolloiden mit $D < 100$ nm ist mit dieser Methode nicht möglich. Weiterhin wird auch hierbei in das kolloidale System massiv eingegriffen, indem der Kolloiddispersion ein Elektrolyt zugesetzt werden muß.

2.2.4. Laserlichtabschattung

Bei dieser Methode der Partikelgrößenanalyse wird ein Laserstrahl in eine Meßzone fokussiert. Mittels eines rotierenden Prismas wird der Fokuspunkt auf einem Kreis bewegt. Überstreicht der Fokuspunkt ein Partikel, so erfolgt eine Abschattung des Lichtes hinter dem Partikel. Diese Intensitätsänderung wird von einer Fotodiode aufgenommen und als Meßsignal dargestellt. Dabei wird die Anzahl der Signale als Konzentration und die Dauer der Abschattung als Maß für die Partikelgröße des betreffenden Partikels registriert. Mit dieser Methode können Kolloide ohne Aufbereitung der Probe bis zu einer minimalen Größe von 500 nm gemessen werden [Stiess, 1991]. Artefakte bei der Teilchenquantifizierung können durch Abschattung mehrerer Teilchen untereinander auftreten, die dann nur als einzelnes Teilchen detektiert werden. Auch bei dieser Partikelanalysenmethode ist, wie auch schon bei der zuvor beschriebenen Coulter Methode, auf Grund der beschränkten Nachweisgrenze (Partikelgröße) der Einsatz zur Kolloidquantifizierung natürlicher aquatischer Kolloide nicht möglich.

2.2.5. Lichtstreuung

Mit dieser nicht-invasiven Analysenmethode, die auf der Lichtstreuung an Kolloiden beruht, ist eine ungestörte Untersuchung der Kolloiddispersion möglich. Dabei macht man sich zu nutze, daß beim Auftreffen von Licht auf Kolloide, Aerosole oder Makromoleküle in einzelnen Teilchen Schwingungen angeregt werden und Licht isotropisch abgestrahlt wird [Falk *et al.*, 1986]. Bei den folgend beschriebenen Streuvorgängen bleibt die Frequenz des Lichtes erhalten und die Streuung wird als elastisch bezeichnet.

Für die Abhängigkeit der Streulichtintensität, I_s , vom Partikeldurchmesser, D , und Lichtwellenlänge, λ , werden zwei Abhängigkeitsbereiche unterschieden.

Bereiche der Lichtstreuung:

1. Rayleigh-Streuung : Partikeldurchmesser $D \leq \lambda/10$
2. Mie-Streuung : Partikeldurchmesser $D > \lambda/10$

Unter der Annahme, daß die streuenden Partikel ($D \leq \lambda/10$) kugelförmig sind, ergibt sich aus der Streulichttheorie nach Rayleigh Gl. 2.1 für die Streulichtintensität [Rayleigh, 1871]:

$$I_S = \frac{I_0 \cdot \pi^4 \cdot \rho^2 \cdot D^6 \cdot \sin^2 \theta}{9 \cdot \lambda^4 \cdot r^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts

r: Abstand vom Streuzentrum

ρ : Dichte der Partikel

n: Brechungsindex

θ : Streuwinkel

c: Massenkonzentration

Statische Lichtstreuung

Bei Streulichtmessungen wird mit einer Lichtquelle in eine Probe eingestrahlt und das Streulicht unter definiertem Winkel von einem Detektor registriert. Dabei werden Abstand vom Streuzentrum, der Streuwinkel, die Wellenlänge und die Intensität des eingestrahnten Lichts konstant gehalten. Dadurch wird die Streulichtintensität vom Partikeldurchmesser, der Konzentration und dem Material bestimmt. Im Rayleigh-Bereich ist die Streulichtintensität proportional der 6. Potenz des Partikeldurchmessers D und reziprok proportional der 4. Potenz der Wellenlänge λ .

Die in der Rayleightheorie gemachte Annahme eines punktförmigen Dipols als Streuzentrum trifft auf Partikel, welche größer als $\lambda/10$ sind, nicht mehr zu. Man benötigt zur Beschreibung des Streuvorgangs dann die in der Literatur dargestellte Mie-Streuung [Mie, 1908; Kerker, 1969] als erweitertes theoretisches Modell. Hierbei ist die Streulichtintensität unter anderem abhängig vom Verhältnis Partikeldurchmesser zu Wellenlänge und läßt sich nur noch durch eine komplexe, numerische Auswertung der Meßergebnisse analysieren. Ab einem Partikeldurchmesser größer $\lambda/6$ wird die Streulichtintensität proportional der 2. Potenz des Partikeldurchmessers D [Shaw, 1980], wobei durch Auswertung der gemessenen Streulichtintensität alleine die Konzentration und die Größe von Kolloiden nicht bestimmt werden kann.

"Single Particle Analysis"

Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit der klassischen Streulichtdetektion kann durch Minimierung des Untergrundsignals über drastische Verkleinerung des Meßvolumens durch die "Single Particle Analysis" erreicht werden.

Bei der Partikelmessung wird ein Laserstrahl über eine Sammellinse in eine Probe fokussiert und das von den Kolloiden gestreute Licht über einen Photomultiplier detektiert. Die Probe wird mit einem konstanten Strom durch das Meßvolumen, welches durch die Fokussierung des Laserstrahls bedingt wird, geleitet. Die auftretenden Streulichtsignale in Bezug auf das durchgeleitete Probenvolumen gibt die Partikelanzahl pro Volumen wieder. Die Streulichtintensität gibt Auskunft über die Partikelgröße [Liquid Particle Counter PLCA-311, HORIBA Ltd.]. Dabei werden verschiedene Meßschwellen, welchen Größenbereiche der zu messenden Partikelgrößenverteilung zugeordnet werden können, abgefahren. Somit ist es möglich, verschiedene Größenfraktionen zu detektieren. Die Meßtechnik ist in der Lage Kolloide bis ca. 50 nm zu erfassen und wird als sogenannte "Single Particle Analysis" bezeichnet [Degueldre *et al.*, 1996; Degueldre, 1997].

Dynamische Lichtstreuung

Bei der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) handelt es sich um ein dynamisches Streulichtverfahren, mit dem Partikel von ca. 5 nm bis ca. 5 µm detektiert werden können [Müller und Schuhmann, 1996; Schmidt, 1994].

Bedingt durch die Brownsche Molekularbewegung der dispergierten Partikel kommt es zu zeitabhängigen Schwankungen in der Streulichtintensität (→ dynamisches Streulichtverfahren). Die zeitlichen Änderungen der Intensität des Streulichts sind größenabhängig, da kleinere Partikel eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als größere. Aus den zeitlichen Schwankungen wird eine sogenannte Autokorrelationsfunktion berechnet. An diese, aus den gemessenen zeitlichen Schwankungen bestimmte Autokorrelationsfunktion, wird eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\tau)$ angepaßt.

$$g(\tau) = \exp(-2 \cdot D' \cdot K^2 \cdot \tau) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

D' : Diffusionskonstante

K : Betrag des Streulichtvektors

τ : Verzögerungszeit

Für kleinere Partikel resultiert ein zeitlich schnellerer Abfall der Korrelationsfunktion als für größere. Die Größen K und τ sind während einer Messung rechnerisch zugänglich

und es verbleibt somit nur der Diffusionskoeffizient D' (charakterisiert die Geschwindigkeit der Teilchen) als einzige variable Größe. Unter der Annahme kugelförmiger Teilchen, läßt sich aus D' der Radius R nach der Stokes-Einstein-Gleichung berechnen [Berne und Pecora, 1976]:

$$R = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D'} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

k : Boltzmannkonstante
 T : absolute Temperatur
 η : dynamische Viskosität

Als Ergebnis der Berechnung werden Größenverteilungen von Kolloiden erhalten. Für kugelförmige, monodisperse Partikelsysteme erhält man gute Ergebnisse bezüglich der Kolloidgröße. Problematischer ist die Bestimmung polydispersiver Kolloidsysteme mit nicht definierter Kolloidstruktur, wie sie in natürlichen aquatischen Systemen vorliegen. Bei den Rechnungen zur Ermittlung der Größenverteilung wird über alle Kolloidformen (z.B. sphärisch, fadenförmig) und Größen gemittelt, wobei zusätzlich die Wichtung unterschiedlicher Größenklassen verschieden stark ausfallen. Die erhaltenen PCS-Werte müssen daher verifiziert werden. Besonders für nicht fraktionierte Wässer, die eine Kolloidpopulation über den gesamten kolloidalen Größenbereich aufweisen, sind PCS-Ergebnisse nur mit Vorbehalt zu betrachten.

Als großer Nachteil aller oben beschriebenen Methoden, erweist sich der physikalische Zusammenhang der Streulichtintensität vom Partikeldurchmesser. Diese ab Kolloiddurchmessern unter ca. 100 nm ($\lambda/10$) von der 6. Potenz des Partikeldurchmessers abhängige Intensität verschlechtert die Nachweisempfindlichkeit der Methoden im unteren Kolloidgrößenbereich drastisch. Dadurch ist der Einsatz der Lichtstreuverfahren zur Quantifizierung von natürlichen aquatischen Kolloiden nur bedingt angezeigt. Desweiteren wirkt sich störend aus, daß Licht nicht nur von den zu untersuchenden Kolloiden selektiv, sondern auch vom Lösungsmittel sowie anwesenden Gasblasen und Kratzern an der Gefäßwand gestreut wird.

3. Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD)

3.1. Prinzip der LIBD

Das Prinzip der LIBD basiert auf der Erzeugung und Zählung von Breakdown-Ereignissen an kolloidalen Partikeln in Flüssigkeiten. Ein Breakdown (dielektrischer Zusammenbruch) entsteht in Materie durch Wechselwirkung mit Licht hoher Intensität. Die erforderlichen Flächenleistungsdichten von bis zu 10^{12} W/cm² können leicht durch die Fokussierung eines gepulsten Lasers mit einigen mJ Pulsenergie und 8 - 10 ns Pulslänge erzeugt werden. Dabei werden durch die hohen elektrischen Feldstärken von bis zu 10^{11} V/m Elektronen aus den Atomen bzw. Molekülen freigesetzt. Quantenmechanisch wird dieser Prozeß durch eine Multiphotonenabsorption beschrieben. Die bei der Ionisation freigesetzten Initialelektronen absorbieren weitere Lichtquanten und werden im elektrischen Feld des Laserpulses beschleunigt (inverse Bremsstrahlung), wobei sie weitere Elektronen aus dem Atomverband schlagen können, so daß es zur Ausbildung einer Elektronenlawine mit einem stark ansteigenden Ionisationsgrad der Materie unter Bildung eines Plasmas kommt [Radziemski und Cremers, 1989; Fujimori *et al.*, 1992]. Bei diesem Prozeß heizt sich das Plasma auf etwa 20000 K auf und erzeugt durch die Volumenausdehnung eine Druckwelle. Nach Abschluß des Laserpulses kühlt sich das Plasma unter Rekombination und Emission von Licht ab. In Abb. 3.1 sind diese Vorgänge schematisch verdeutlicht.

Die Breakdown-Erzeugung ist nicht an die lineare Lichtabsorption (Lambert-Beer) gebunden, sondern tritt auch in optisch transparenten Medien auf. Die minimal notwendige, kritische Leistungsdichte I_{th} zur Breakdown-Erzeugung (Breakdown-Schwelle) ist abhängig vom chemischen Aggregatzustand der Materie. Diese ist am höchsten in Gasen, geringer in Flüssigkeiten und am kleinsten in Feststoffen [Bettis, 1992]. Auf dem Unterschied der Breakdown-Schwelle von Flüssigkeit zu Feststoff basiert die LIBD. Dabei wird die Laserpulsenergie so eingestellt, daß in der reinen Flüssigkeit keine Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden und bei Anwesenheit von Kolloidpartikeln die Breakdown-Schwelle im Fokusbereich überschritten wird. Bei kleinen Kolloidkonzentrationen können Breakdown-Ereignisse mit einer statistischen Häufigkeit ausgelöst werden. Aus dieser Breakdown-Häufigkeit läßt sich bei Kenntnis des Partikeldurch-

messers die Kolloidkonzentration bestimmen [Scherbaum *et al.*, 1996; Knopp, 1996]. Die Breakdown-Ereignisse können dabei über eine piezoelektrische Detektion der Druckwelle oder der Registrierung der Plasmaemission mit einer CCD-Kamera gezählt werden.

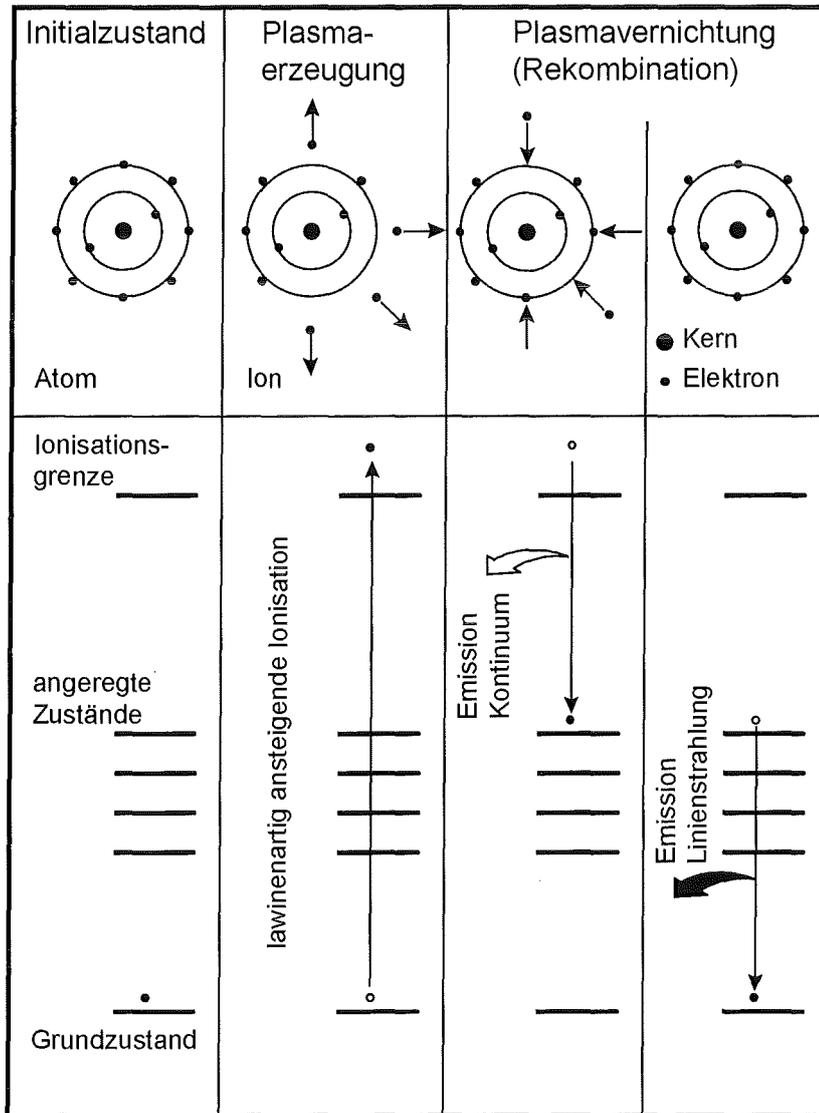


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Breakdown-Plasma Prozesses

Desweiteren ist die Plasmabildung mit der Emission von Licht verbunden, dessen spektrale Leistungsdichte der Lichtemission eines schwarzen Körpers entspricht. Mit dem Abkühlen des Plasmas werden Atomemissionslinien aus angeregten atomaren Zuständen beobachtet. Diese Linien sind elementspezifisch und können zur spektroskopischen Analyse des Materials im optischen Fokus herangezogen werden [Kitamori

et al., 1989b; Knopp *et al.*, 1996; Radziemski *et al.*, 1987; Radziemski und Cremers, 1989]. Dadurch ist z.B. die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Kolloide möglich (Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie; LIBS). In Abb. 3.2 wird das Prinzip der Breakdown-Erzeugung in kolloidalen Systemen und die daraus resultierenden analytisch nutzbaren Informationen (LIBD; LIBS) schematisch dargestellt.

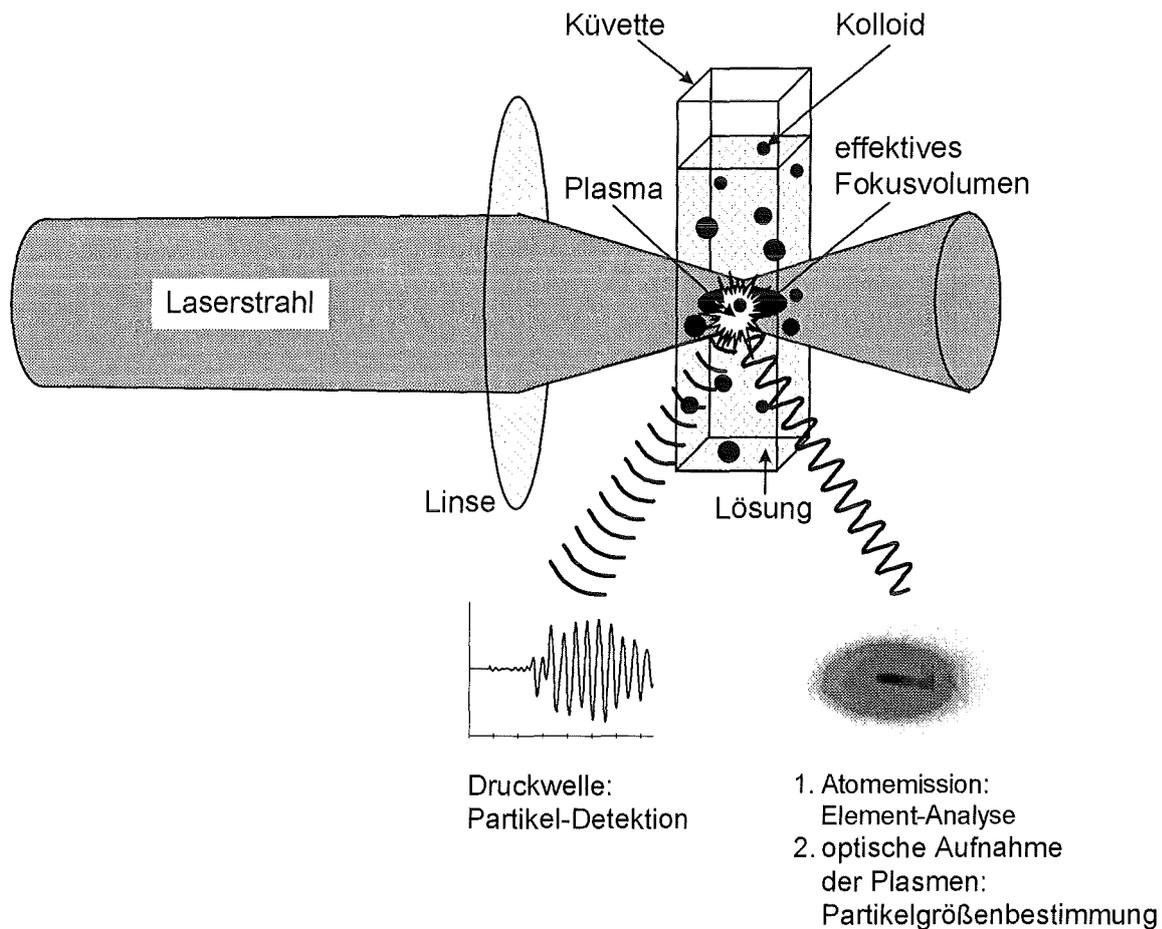


Abb. 3.2: Breakdown-Prinzip in kolloidalen Lösungen

3.2. Fokussierung von Laserstrahlen

Um die für den Breakdown-Effekt erforderlichen Leistungsdichten zu erreichen, sind besondere Anforderungen an den Laser und die Fokussierungsoptik zu stellen. Ferner erfordert die modellmäßige Auswertung der Meßergebnisse eine quantitative Beschreibung der Leistungsdichteverteilung im Fokusbereich. Aus diesem Grunde werden in

diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen für das mit einem Laser erzeugte Strahlprofil und die Fokussierung von Laserstrahlen zusammenfassend dargestellt.

In Abb. 3.3 ist schematisch der optische Strahlengang in einem Laserresonator und die Fokussierung des Laserstrahls durch eine Konvexlinse dargestellt. Der Resonator ist durch die sphärischen Spiegel Sp_1 und Sp_2 begrenzt, der Laserstrahl wird über den teilweise durchlässigen Spiegel Sp_2 ausgekoppelt. Die durch optisches Pumpen im aktiven Medium erzeugte stimulierte Emission wird durch die Resonanz zwischen den Spiegeln selektiv verstärkt. Dabei sind nur bestimmte Eigenschwingungen bzw. Moden stabil. Die Feldverteilungen dieser transversal-elektromagnetischen Moden TEM_{mn} mit $m,n=0, 1, 2, \dots$ sind in Abb. 3.4 für niedrige Ordnungen wiedergegeben. Im Gegensatz zum Grundmode TEM_{00} zeichnen sich die höheren Moden durch Knotenlinien mit verschwindender Intensität aus. Um hohe Leistungsdichten im Fokusbereich zu erhalten, sollte der Laser daher im Grundmode schwingen.

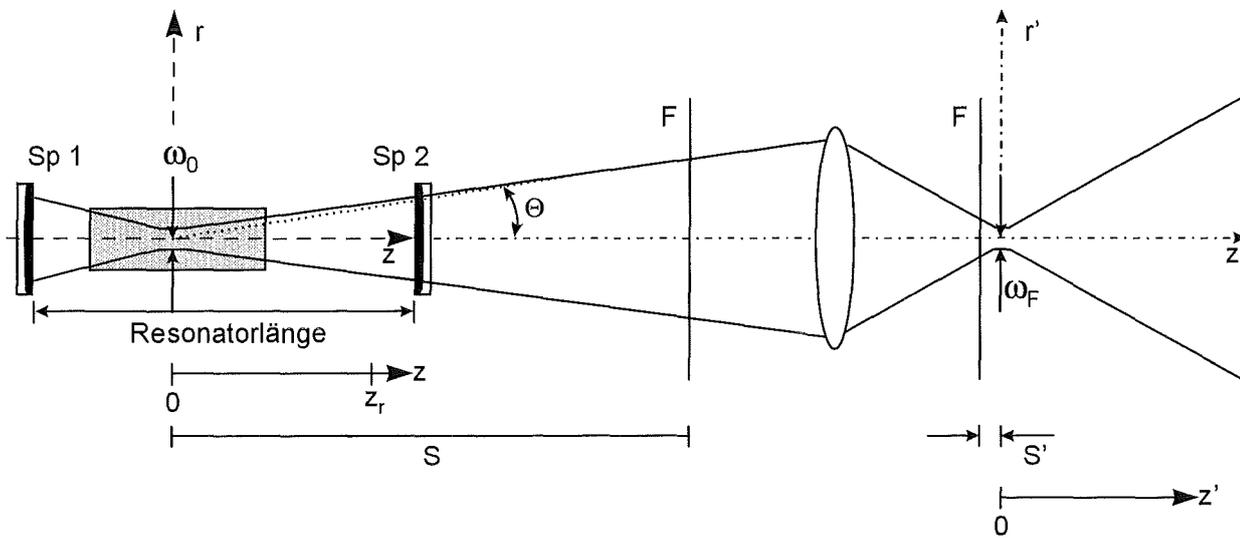


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Laserresonator mit sphärischen Spiegeln und bei nachfolgender Fokussierung

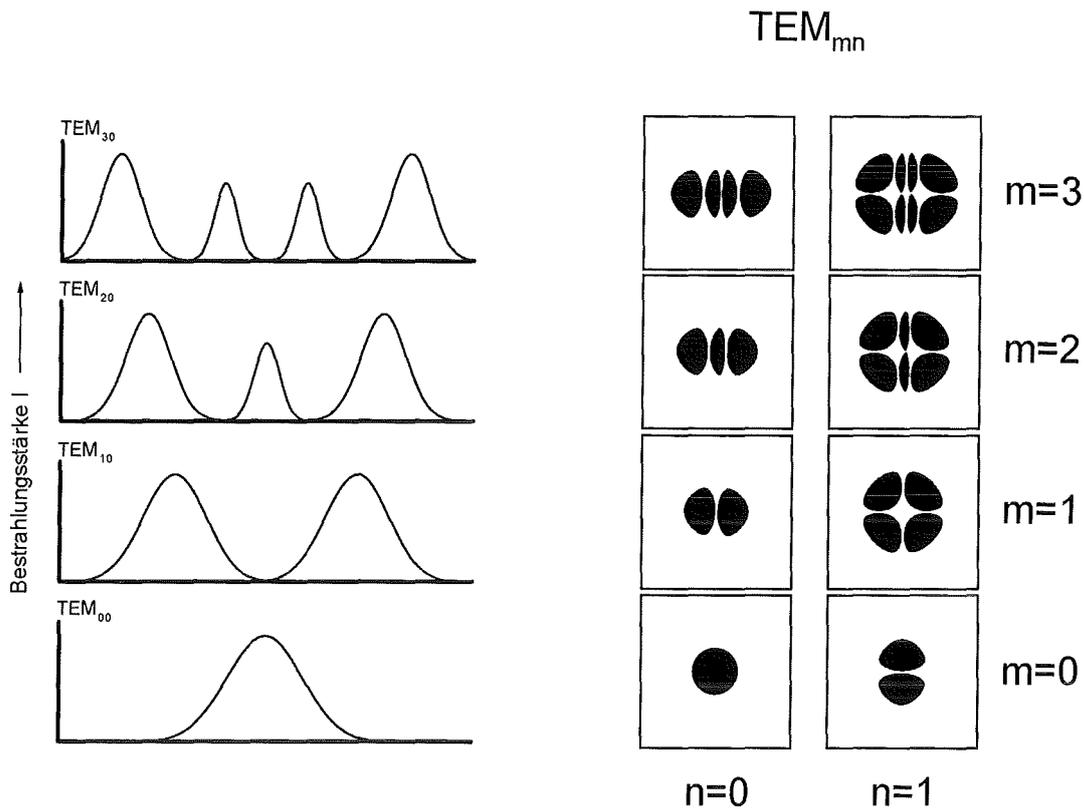


Abb. 3.4: Die Wellenformen (Eigenschwingungen bzw. Moden) eines sphärischen, optischen Resonators mit rechteckiger Spiegelbegrenzung

Ein weiterer Vorteil des TEM₀₀ Modes ist, daß sich die Ausbreitung des erzeugten gaußförmigen Strahlprofils und seine Fokussierung theoretisch relativ einfach beschreiben läßt. Die durch Beimischung höherer Moden bedingten Abweichungen vom Gaußprofil sind hingegen nur schwer zu erfassen. Die Intensitätsverteilung $I(r)$ des Gaußstrahls über dem Strahlradius r ist gegeben durch:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right) \tag{Gl. 3.1}$$

Dabei ist I_0 die Strahlintensität in der optischen Achse ($r = 0$). Der Strahlradius ω ist definiert durch den Abfall der Intensität auf den $1/e^2$ -fachen Wert (13,53 %) des Maximalwertes bei $r = 0$. Die Intensitätsverteilung des Gaußstrahls ist in Abb. 3.5 gezeigt.

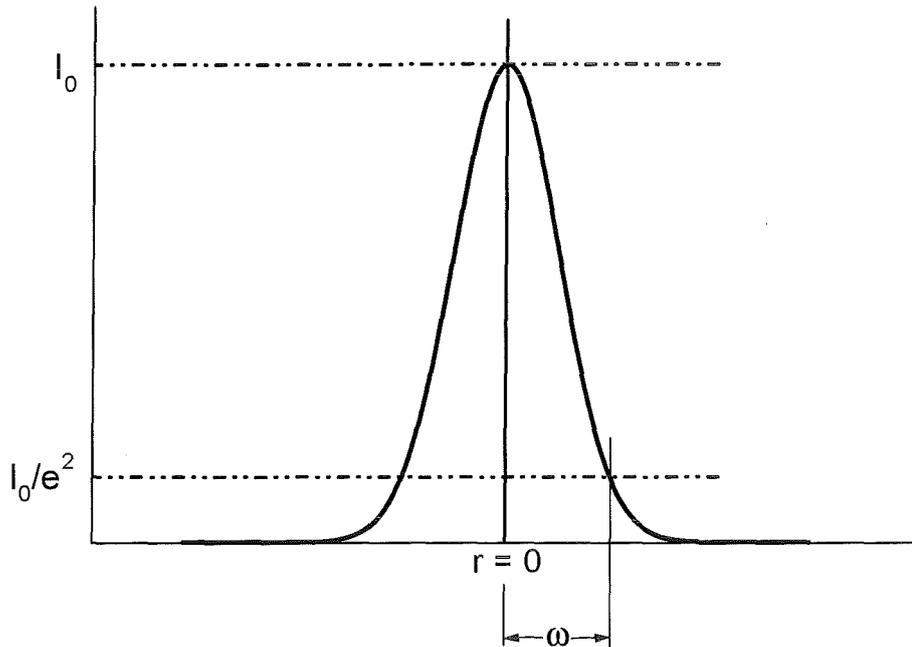


Abb. 3.5: Radiale Intensitätsverteilung eines TEM₀₀-Laserstrahls

Charakterisiert ist der Laserstrahl durch den minimalen Strahlradius ω_0 im Resonatorbereich (Strahltaille) und die Rayleigh-Länge z_r , bei der sich die Intensität auf die Hälfte des ursprünglichen Werts am Ort der Taille reduziert. Beide Größen sind verknüpft über:

$$z_r = \frac{\pi \cdot n}{\lambda} \cdot \omega_0^2 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

n : Brechungszahl des Mediums

λ : Resonanzwellenlänge

Die genannten Größen hängen von den Resonatorparametern ab, insbesondere der Länge und den Krümmungsradien der sphärischen Spiegel [Bergmann und Schaefer, 1993]. Der Strahlradius, der sich von der Taille ($z = 0$) in z -Richtung ausbreitenden Lichtwelle, nimmt gemäß folgender Beziehung zu:

$$\omega(z) = \omega_0 \cdot \sqrt{1 + 2 \cdot \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Im Fernbereich ($z \gg z_r$) ist die Strahlaufweitung des Laser proportional zu z , so daß sich eine konstante Divergenz Θ ergibt:

$$\Theta = \frac{\lambda}{\pi \cdot \omega_0 \cdot n} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Dieser Divergenzwinkel stellt prinzipiell den kleinsten Öffnungswinkel für einen Laser mit der Strahltaile ω_0 dar [Bergmann und Schaefer, 1993]. Bei den realen Lasern werden die minimalen, beugungsbegrenzten Öffnungswinkel nur dann erreicht, wenn keine Störungen durch das aktive Medium auftreten.

Durch eine ideale, unendlich ausgedehnte Konvexlinse bleibt die Gauß-Strahlcharakteristik des Strahlprofils erhalten. Gemäß Abb. 3.3 wird die Strahltaile im Abstand S von der linken Fokalebene, F , auf die um S' von der rechten Fokalebene entfernte Ebene abgebildet. Der Laserfokus ist analog zur Strahltaile durch den minimalen Strahlradius ω_0 ($1/e^2$ -Radius) und die Rayleigh-Länge z_r' charakterisiert. Es gelten folgende Beziehungen [Klein und Furtak, 1988]:

$$S' = \frac{S \cdot f^2}{S^2 + z_r^2} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$$z_r' = \frac{z_r \cdot f^2}{S^2 + z_r^2} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$$\omega_F = \omega_0 \sqrt{\frac{f^2}{S^2 + z_r^2}} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

f : Linsenbrennweite

Analog zu Gl. 3.3 ergibt sich eine Aufweitung des Strahlradiuses mit dem Abstand z' von der Bildebene:

$$\omega(z') = \omega_F \cdot \sqrt{1 + 2 \cdot \left(\frac{z' \cdot \lambda}{\pi \cdot n \cdot \omega_F^2} \right)^2} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

ω_F : $1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte in der Fokustaille
 λ : Laserwellenlänge
 r', z' : Zylinderkoordinaten ((0,0) im Zentrum des Fokus)
 n : Brechungszahl des Mediums

Für die Erzeugung eines Breakdowns ist die räumliche Verteilung der Flächenleistungsdichte im Fokusbereich entscheidend. Für einen gepulsten Laser mit einem zeitlichen Gaußprofil ergibt sich eine Abhängigkeit der Leistung von der Zeit in Analogie zur radialen Verteilung in Gl. 3.1 mit einer charakteristischen Zeitkonstante t_0 , innerhalb der die Leistung auf $1/e^2$ der Maximalintensität abfällt. Die Zeit $t = 0$ ist dabei der Zeitpunkt maximaler Intensität. Für die räumliche Verteilung der Flächenleistungsdichte ist die in Gl. 3.1 angegebene eindimensionale Intensitätsverteilung zu modifizieren, daß sie nicht auf den Radius R , sondern auf die Fläche $\omega^2 \cdot \pi$ bezogen wird. Die auf die Laserpulsenergie E_0 normierte Flächenleistungsdichte im Fokus eines zeitlichen und räumlichen Gaußstrahls zur Zeit t und am Ort r', z' ist dann gegeben durch:

$$I_A(r', z', t) = \frac{4 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \omega^2 \cdot \tau} \cdot \exp \left(-2 \cdot \left(\frac{r'^2}{\omega^2} \right)^2 \right) \cdot \exp \left(-2 \cdot \frac{t^2}{\tau^2} \right) \quad (\text{Gl. 3.9})$$

E_0 : Laserpulsenergie
 τ : $1/e^2$ der Zeit des Laserpulses
 ω : $1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte des Laserpulses

Die Erzeugung eines Breakdown-Ereignisses erfordert eine partikelabhängige (chemische Zusammensetzung und Größe) Mindest-Flächenleistungsdichte, $I_{th}(P)$, (s. Kap. 3.3.). Das Fokusvolumen, in dem dieser Schwellwert überschritten wird, ist durch einen kritischen Radius r_{th} in der $z' = 0$ Ebene und eine kritische Zündlänge z_{th} in der Strahlachse ($r' = 0$) gekennzeichnet. Für eine gegebene maximale Intensität ($t = 0$) können diese Parameter aus Gl. 3.9 bestimmt werden.

Für $r' = 0$ ergibt sich aus

$$I_{th}(P) = \frac{4 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \left(\frac{z_{th}(P) \cdot \lambda}{\pi \cdot n \cdot \omega_F^2} \right)^2 \right)} \quad (\text{Gl. 3.10})$$

die kritische Zündlänge:

$$z_{th}(P) = \frac{\pi \cdot n \cdot \omega_F^2}{\lambda} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_0}{I_{th}(P) \cdot \pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2} - \frac{1}{2}} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Für $z' = 0$ ergibt sich aus

$$I_{th}(P) = \frac{4 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot r_{th}(P)^4}{\omega_F^4}\right) \quad (\text{Gl. 3.12})$$

der kritische Radius

$$r_{th}(P) = \frac{1}{\sqrt[4]{2}} \cdot \omega_F \cdot \sqrt[4]{\ln \frac{4 \cdot E_0}{I_{th}(P) \cdot \pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2}} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Die hier angegebenen Formeln werden im folgenden zur Auswertung der Breakdown-Häufigkeiten und der Analyse der räumlichen Verteilung der Breakdown-Ereignisse verwendet. Es muß aber an dieser Stelle betont werden, daß diese Formeln unter stark vereinfachten Bedingungen abgeleitet wurden. Insbesondere gelten sie nur für reine Gaußstrahlen (TEM_{00} Lasermode) und ideale Linsen. Vernachlässigt wird ferner der Einfluß weiterer optischer Komponenten im Strahlengang. Als entscheidender Faktor für die beobachteten Abweichungen erweist sich insbesondere das räumliche Strahlprofil des verwendeten Lasers, das deutlich von einem Gaußprofil abweicht. Dies zeigt sich auch in der Reproduzierbarkeit der Ereignisse, die eine sorgfältige Optimierung des Lasers und der eingesetzten Optiken erfordert.

3.3. Statistisches Modell zur Quantifizierung der Breakdown-Häufigkeit

Zur quantitativen Bestimmung von Kolloiden in wäßrigen Dispersionen durch die LIBD wird ein statistisches Modell verwendet [Scherbaum *et al.*, 1996]. Beim Breakdown-Prozeß an Kolloiden in wäßrigen Dispersionen mit endlichem Volumen kann man auf Grund der endlichen Anzahl von Kolloiden in der Dispersion bei der Ausbildung eines Plasmas nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung von einer diskreten Zufallsgröße sprechen [Bronstein und Semendiajew, 1989].

Für monodisperse Kolloide kann angenommen werden, daß die Laserpulsleistungsdichte I nur in Teilen des Fokusbereichs gleich bzw. größer als die partikelabhängige Breakdown-Schwellenleistungsdichte $I_{th}(P)$ ist. Dieser Fokusbereich in dem die Energiedichte ausreicht, um Breakdown zu erzeugen wird als effektives Fokusbereich $V_{F, eff.}(P)$ der Partikel P bezeichnet [Scherbaum *et al.*, 1996]. Unter dieser Annahme kann ein Breakdown-Ereignis dann beobachtet werden, wenn sich während des Laserpulses ein oder mehrere Partikel im effektiven Fokusbereich aufhalten. Die experimentell erfaßbare Breakdown-Häufigkeit ist hiermit durch die Wahrscheinlichkeit $W_{n \geq 1}(V_{F, eff.}(P))$ ein oder mehrere Partikel in $V_{F, eff.}(P)$ anzutreffen bestimmt.

Die Herleitung einer Beziehung zwischen der beobachtbaren Breakdown-Häufigkeit und dem effektiven Fokusbereich, $V_{F, eff.}(P)$, erfolgt auf Basis der Binomialstatistik. Hierfür kann das gesamte Volumen des Dispersionsmittels einer Probe gedanklich in kleine Volumenelemente von der Größe eines Partikelvolumens V_P eingeteilt werden [Scherbaum, 1998]. Das gesamte Probenvolumen, V_D , ergibt sich somit als Summe von N_L Volumenelementen des Dispersionsmittels und dem Volumen der N_P Partikel.

$$V_D = N_L \cdot V_P + N_P \cdot V_P = N_D \cdot V_P \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Für die Wahrscheinlichkeit, w , aus diesen N_D Volumenelementen bei einmaliger "Ziehung" ein Partikel herauszugreifen ergibt sich

$$w = \frac{N_P}{N_D} = c_P \cdot V_P \quad (\text{Gl. 3.15})$$

c_P : Partikelanzahl der gesamten Dispersion

wenn angenommen werden kann, daß die N_P Partikel und N_L Dispersionsmittelvolumenelemente homogen vermischt sind. Analog der Einteilung des Probenvolumens in N_D Volumenelemente der Größe V_P kann auch das effektive Fokusvolumen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ in $N_{F, \text{eff.}}$ Volumenelemente der Größe V_P eingeteilt werden. Für $V_{F, \text{eff.}}(P)$ ergibt sich hieraus

$$V_{F, \text{eff.}}(P) = N_{F, \text{eff.}} \cdot V_P \tag{Gl. 3.16}$$

Wenn das effektive Fokusvolumen sehr viel kleiner als das gesamte Probenvolumen und die Konzentration der Partikel in der Probe genügend groß ist, dann kann vereinfacht davon ausgegangen werden, daß sich die Wahrscheinlichkeit, w , ein Partikel aus den N_D Volumenelementen der gesamten Probe zu ziehen, bei der Auffüllung des effektiven Fokusvolumen mit Volumenelementen (Partikel oder Dispersionsmittel) der Probe nicht ändert [Scherbaum, 1998]. Hieraus ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, $W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P))$, n_P Partikel im effektiven Fokusvolumen, $V_{F, \text{eff.}}(P)$, zu finden die in Gl. 3.17 angegebene Beziehung

$$W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P)) = \binom{N_{F, \text{eff.}}}{n_P} \cdot w^{n_P} \cdot (1-w)^{N_{F, \text{eff.}} - n_P} \tag{Gl. 3.17}$$

Die $W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P))$ können, bei $W_{n_P=0}(V_{F, \text{eff.}}(P))$ beginnend, durch folgende Rekursionsformel beschrieben werden [Bronstein und Semendiajew, 1989]:

$$\frac{W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P))}{W_{n_P-1}(V_{F, \text{eff.}}(P))} = 1 + \frac{(N_{F, \text{eff.}} + 1) \cdot (c_P \cdot V_P) - n_P}{n_P \cdot (1 - c_P \cdot V_P)} \tag{Gl. 3.18}$$

Auf Grund der Wahrscheinlichkeitsdefinition mit

$$\sum_{n_P=0}^{n_P=N_{F, \text{eff.}} \text{ bzw. } n_P=N_P} W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P)) = 1 \tag{Gl. 3.19}$$

ergibt sich die Wahrscheinlichkeit $W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P))$ ein oder mehr Partikel in $V_{F, \text{eff.}}(P)$ zu finden zu

$$\begin{aligned}
 W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P)) &= 1 - W_{n_P = 0}(V_{F, \text{eff.}}(P)) \\
 W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P)) &= 1 - (1 - w)^{N_{F, \text{eff.}}} && \text{(Gl. 3.20)} \\
 W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P)) &= 1 - (1 - c_P \cdot V_P)^{\frac{V_{F, \text{eff.}}(P)}{V_P}}
 \end{aligned}$$

$W_{n_P=0}(V_{F, \text{eff.}}(P))$: Wahrscheinlichkeit für kein Partikel im Fokusbereich $V_{F, \text{eff.}}(P)$

Aus Gl. 3.20 ergibt sich für das effektive Fokusbereich:

$$V_{F, \text{eff.}}(P) = V_P \cdot \frac{\log(1 - W_{Bd})}{\log(1 - c_P \cdot V_P)} \quad \text{(Gl. 3.21)}$$

mit $W_{Bd} = W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P))$

Hiermit wird eine Beziehung zwischen dem effektiven Fokusbereich $V_{F, \text{eff.}}(P)$ einer Partikelart und der beobachteten Breakdown-Häufigkeit W_{Bd} erhalten, die für sich unabhängig von optischen Parametern ist.

Gemäß Gl. 3.9 (Kap. 3.2.) ist das optische Fokusbereich unter den dort gemachten Einschränkungen rotationssymmetrisch zur Strahlachse und durch den kritischen Radius r_{th} (Gl. 3.13) und die kritische Zündlänge z_{th} (Gl. 3.11) charakterisiert. Für kleine Partikelgrößen kann man vereinfachend den Fokus durch ein Rotationsellipsoid annähern (s. Abb. 3.6 zur Veranschaulichung), dessen Volumen gegeben ist durch:

$$V_{F, \text{eff.}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_F^2 \cdot z_F \quad \text{(Gl. 3.22)}$$

Für größere Partikeln ergibt sich gemäß Gl. 3.9 eine hantelförmige Verteilung des Fokusbereichs, die auch experimentell bestätigt wird (s. Kap. 5.2.4., Abb. 5.5).

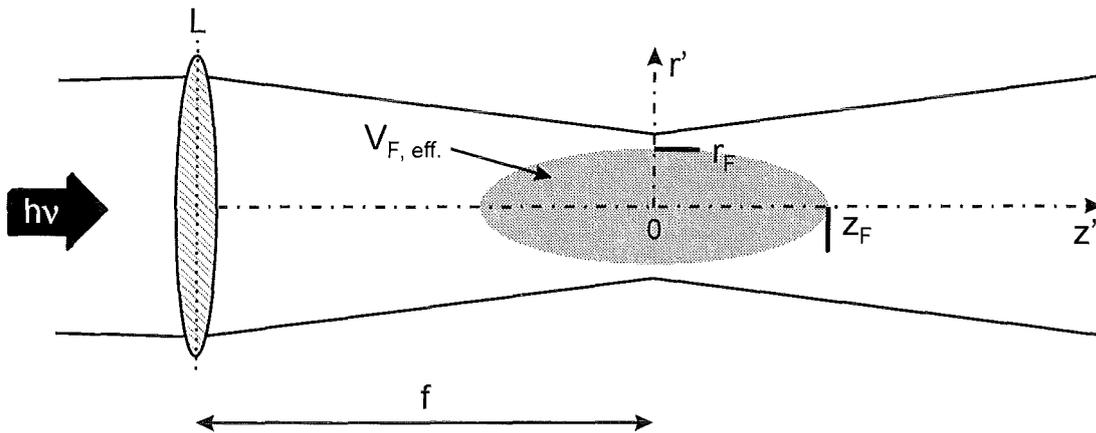


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Fokusbereiches; f Brennweite der Linse L

Unter der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit von Breakdown-Ereignissen an einem Partikel von der Leistungsdichte $I_A(r', z', t)$ des Laserpulses am Ort des Partikels und der Anzahl der am schwächsten gebundenen Elektronen des Partikels abhängt, kann bei konstantem τ und gegebenem Partikelmaterial für den Randbereich des effektiven Fokusbereiches $V_{F, \text{eff.}}$ das Produkt aus $I_{\text{th}}(P)$ und $R_P^2 \pi$ als konstant angenommen werden (Gl. 3.23a) [Scherbaum *et al.*, 1996; Scherbaum, 1998]. Hieraus ergibt sich Gl. 3.23b, wobei die Konstante k_2 als minimale Partikelquerschnittsfläche interpretiert werden kann, an der unter den gegebenen experimentellen Bedingungen gerade noch Breakdown-Ereignisse ausgelöst werden können.

$$I_{\text{th}}(P) \cdot R_P^2 \cdot \pi \equiv \text{konst.} = k_1 = \frac{4 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2} \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot r_{\text{th}}(P)^4}{\omega_F^4}\right) \cdot R_P^2 \cdot \pi \tag{Gl. 3.23a}$$

$$k_1 \cdot \frac{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2}{4 \cdot E_0} = k_2 = R_P^2 \cdot \pi \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot r_{\text{th}}(P)^4}{\omega_F^4}\right) = R_{\text{min}}^2 \cdot \pi \tag{Gl. 3.23b}$$

Für die von der Partikelgröße abhängende Breakdown-Schwellenleistungsdichte $I_{\text{th}}(P)$ ergibt sich hiernach der in Gl. 3.24 angeführte Ausdruck.

$$I_{\text{th}}(P) = \frac{4 \cdot E_0 \cdot R_{\text{min}}^2}{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega_F^2 \cdot R_P^2} \quad (\text{Gl. 3.24})$$

Die räumliche Gestalt des effektiven Fokusvolumens $V_{F, \text{eff}}$ wird, wie in Abb. 3.6 dargestellt, als elliptisch angesehen. Daraus ergibt sich unter Verwendung von Gl. 3.11, Gl. 3.13, Gl. 3.22 und Gl. 3.24 der in Gl. 3.25 angeführte Ausdruck.

$$V_{F, \text{eff.}}(P) = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n \cdot \omega_F^4}{3 \cdot \sqrt{2} \cdot \lambda} \cdot \sqrt{\left(\ln \frac{R_P^2}{R_{\text{min}}^2} \right) \cdot \left(\frac{R_P^2}{2 \cdot R_{\text{min}}^2} - \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Gl. 3.25})$$

Da R_{min} und ω_F voneinander abhängen, können sie nicht mittels der experimentell bestimmten Werte von $V_{F, \text{eff.}}(P)$ und Gl. 3.25 berechnet werden. Deshalb muß zuerst R_{min} mittels einer "least-square"-Anpassung unter Verwendung der Gl. 3.26 als Anpassungsalgorithmus [Scherbaum *et al.*, 1996] aus den zugänglichen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ -Werten bestimmt werden.

$$\ln \left(\frac{V_{F, \text{eff.}}(P)}{V_{F, \text{eff.}}(P_0)} \right) = \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{\left(\ln \frac{R_P^2}{R_{\text{min}}^2} \right) \cdot \left(\frac{R_P^2}{R_{\text{min}}^2} - 1 \right)}{\left(\ln \frac{R_{P_0}^2}{R_{\text{min}}^2} \right) \cdot \left(\frac{R_{P_0}^2}{R_{\text{min}}^2} - 1 \right)} \right) \quad (\text{Gl. 3.26})$$

Für ein Polystyrol-Partikeldurchmesser (P_0) wird ein Satz von Näherungsrechnungen mit allen anderen Polystyrol-Partikeldurchmessern als Parameter P durchgeführt und ein minimaler Partikelradius R_{min} , der eine Plasmabildung initiieren kann, erhalten. Dies wird mit allen Durchmessern als Parameter P_0 durchgeführt. Unter Verwendung der berechneten effektiven Fokusvolumina $V_{F, \text{eff.}}(P)$ und dem Mittelwert für R_{min} errechnet sich der $1/e^2$ Radius ω_F der Leistungsdichte am Ort $z=0$ nach Gl. 3.25. Mit bekanntem R_{min} und ω_F lassen sich die Ellipsenradien $r_{\text{th}}(P)$ und $z_{\text{th}}(P)$ sowie $V_{F, \text{eff.}}(P)$ für alle Partikeldurchmesser nach den Gln. 3.11, 3.13 und 3.25 berechnen.

4. Aufbau, Charakterisierung und Kalibrierung der LIBD-Instrumentierung

4.1. Experimenteller Aufbau

Der für die Laser-induzierte Breakdown-Detektion verwendete Aufbau ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt. Eine Photographie der Anlage wird in Abb. 4.2 gezeigt. Zur Plasmaerzeugung wird ein gepulster Nd:YAG-Laser (1) mit einer Pulsrepetitionrate von 20 Hz eingesetzt. Die durch Frequenzverdopplung der Grundwellenlänge mittels eines SHG-Kristalls erzeugte Wellenlänge von 532 nm wird verwendet. Eine Plan-konvexlinse (3) fokussiert den Laserstrahl in eine Meßküvette (4). Die Energie der Laserpulse wird mittels eines primären Abschwächers (Neutralfilter) um 90 % verringert. Über einen variablen Abschwächer (Graukeil) erfolgt die Feineinstellung der Laserpulsenergie, die mit einem kalibrierten Energiedetektor (pyroelektrischer Detektor, Newport 818-09B) (2) gemessen wird. Hierzu blendet ein im Primärstrahl positionierter Strahlteiler (Quarzplatte) einen Teil der Laserintensität aus.

Bei der photoakustischen Breakdown-Detektion wird die bei der Plasmabildung erzeugte Druckwelle mit einem an die Meßküvette (4) senkrecht zum einfallenden Laserstrahl angepressten PZT-Detektor (piezoelektrischer Wandler) (5) detektiert und an ein Boxcar (8) weitergeleitet. Der zweite Boxcar-Averager (8) nimmt dabei die Spannungssignale des Energiedetektors (2) auf. Über ein Computer Interface (CI) werden die Boxcar-Signale an einen Personal Computer (9) weitergeleitet und mit einem Datenaufnahmeprogramm (Scientific Instruments) erfaßt.

Bei der optischen Breakdown-Detektion werden die Plasmen unter Zuhilfenahme eines Makro-Mikroskops (6) vergrößert und von einer graustufen CCD-Kamera (7) (8bit Auflösung) aufgezeichnet. Dazu triggert der Laser (1) eine Analog/Digital-Wandler Multifunktionskarte, welche dann die Kamera synchron zum Laserpuls ansteuert. Über eine Frame Grabber-Karte werden die Plasmen-Bilder digitalisiert und im Personal Computer (9) abgelegt. Die in der Probe gestreute, primäre Laserstrahlung wird zu ca. 99 % von einem Bandpass-Filter (Optical Coating Laboratory Inc., OD 2.0 (T = 1 %) 535 - 565 nm), welcher zwischen Makro-Mikroskop (6) und Meßküvette (4) angeordnet ist, absorbiert.

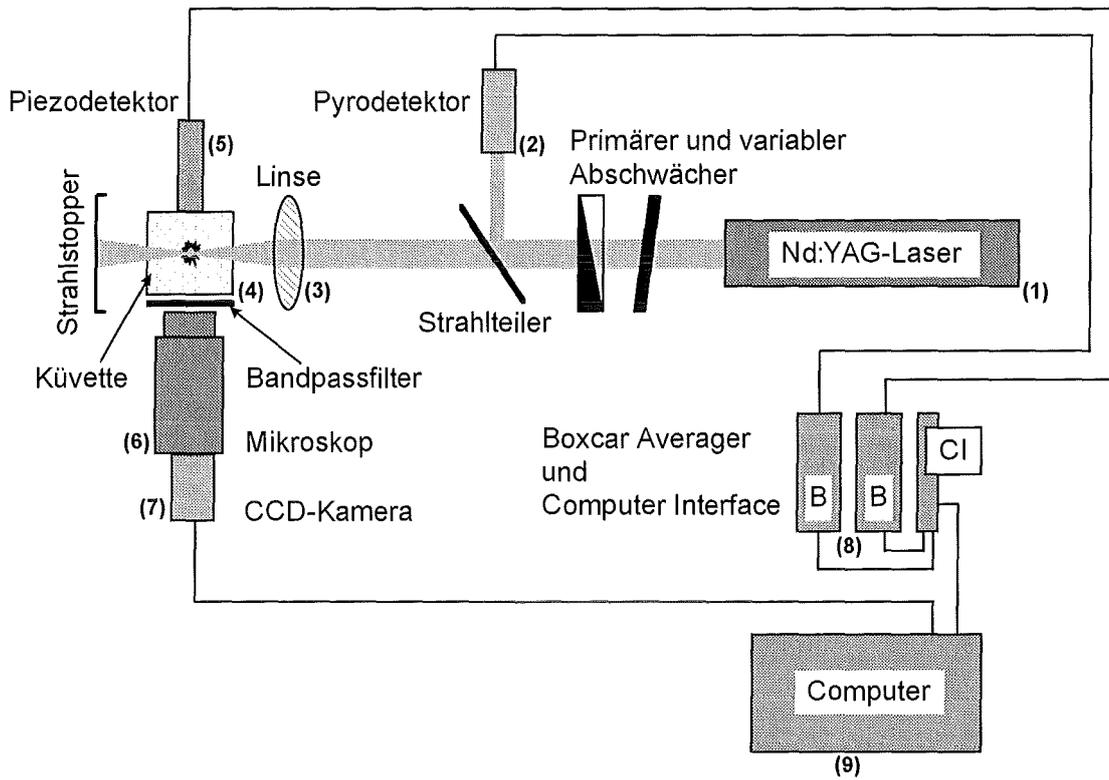


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der photoakustischen und optischen Breakdown-Detektion

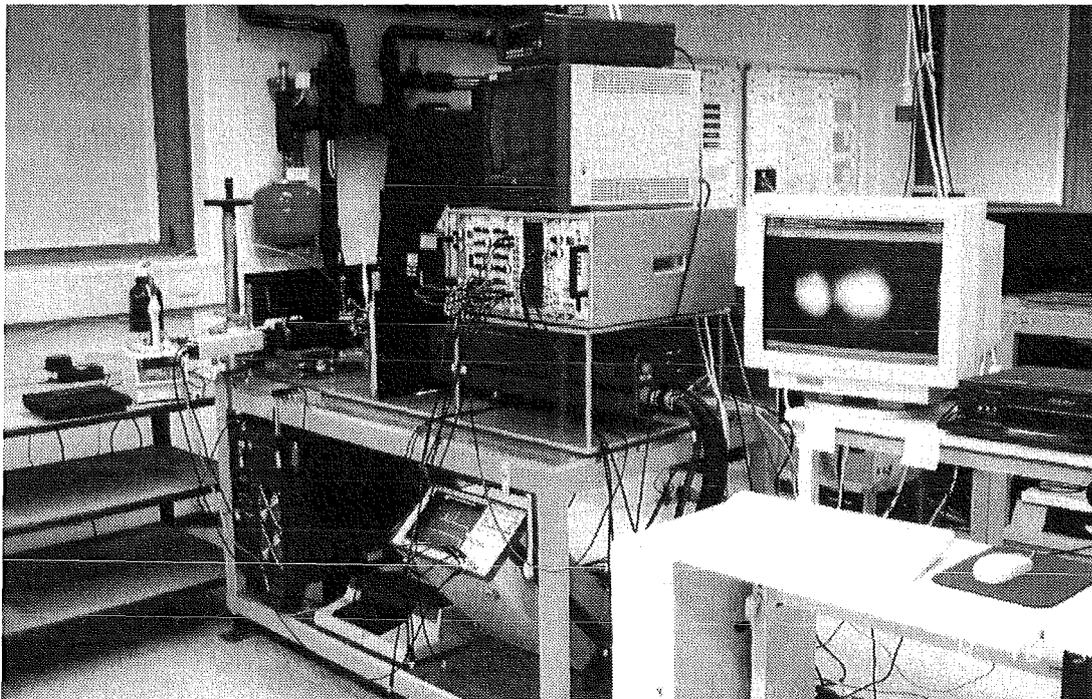


Abb. 4.2: Photographie der LIBD-Prototypanlage im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Die Datenaufzeichnung sowie die Auswertung der Plasmen-Bilder erfolgt über eine Bildverarbeitungssoftware (Optimas, Version 6.0). Durch ein in Optimas implementiertes Macro (Büro-Informations-Technik GmbH Teltow) werden die Meßparameter (Delay-Zeiten für die Video-Kamera, Triggersignal-Pulsbreiten) festgelegt. Alle Einzelbilder können mit einer Geschwindigkeit von 20 Hz (Laserpulsrepetitionsrate) während einer Messung *on-line* im RAM-Speicher des Computers gespeichert werden. Mit der Bildanalysesoftware kann ein "ROI"-Fenster (region of interest) erzeugt werden. Dadurch wird nur der Bereich des Fokus beachtet, in dem Breakdown-Ereignisse stattfinden können und somit eine Verminderung des Speicherbedarfs erzielt. Weiterhin werden nur die Bilder abgelegt die ein Plasmaereignis beinhalten. Dadurch ist das System in der Lage, mehrere Tausend Plasmen-Bilder während einer Messung aufzuzeichnen und der Auswertung zuzuführen.

Verwendete Hauptkomponenten (Einbauposition in der LIBD-Anlage s. Abb. 4.1):

- Laser (1)
Continuum Surelite I, blitzlampen-gepumpter Nd:YAG-Laser, Frequenzverdoppelt, Laserpulsrepetitionsrate 20 Hz, Pulsenergie bei 532 nm: 160 mJ, Strahldivergenz $\Theta \approx 0,6$ mrad, Strahldurchmesser $4,685 \pm 0,014$ mm
- Energiedetektor (2)
Newport 818J-09B, pyroelektrischer Detektor
- Sammellinse (3)
Plankonvexlinse aus optischem Glas (BK7) (Spindler & Hoyer), Brennweite 40 mm, Linsendurchmesser 21,4 mm, Linsendicke $5,0 \pm 0,2$ mm
- Meßküvette (4)
Hellma Quarzglasküvette (QS), Volumen: 3,5 ml, 10 x 10 mm
- PZT-Detektor (5)
Ausführung gemäß Offenlegungsschrift DE 196 02048 A1, Deutsches Patentamt, 1997 [Hauser und Götz, 1997], Typ G
- Mikroskop (6)
Leica Apozoom 5,8x - 35x mit Vorsatzobjektiv 2x, Optik apochromatisch korrigiert, einstellbare Vergrößerung: 11,6 – 70-fach, experimentell genutzte Vergrößerung (Abb. 5.4): 14-fach
- CCD-Kamera (7)
JAI CV-M10BX, VGA Progressive Scan CCD-Sensor, 782 x 582 Bildpunkte (pixel), Bildpunktgröße $9,9 \mu\text{m} \times 9,9 \mu\text{m}$, schwarz/weiß-Vollbildkamera mit asynchronem Shutter, externe Triggerung

- Boxcar-Averager und Computer Interface (8)
Stanford Research Systems, Gated Integrator and Boxcar Averager Module Model SR250, Computer Interface Module Model SR245
- Personal Computer (9)
Industrie PC-System, Intel Pentium 166 MHz, 128 MB RAM, 2,1 GB Festplatte, Frame-Grabber-Karte (Imaging Technology, PCI-Bus Single Slot Bildverarbeitungskarte mit Variable Scan-Bilderfassungsmodul, Datentransferrate > 100 Mbyte/s, extern triggerbar), AD/Multifunktionskarte (National Instruments DAQ-Multifunktionskarte AT-MIO-16XE-50, 16bit), IEEE-Karte (National Instruments, GPIB PC2A, 8bit)

4.2. Piezoelektrische Detektion der photoakustischen Signale

Während der Plasmabildung entsteht eine Druckwelle, die sich im flüssigen Medium fortpflanzt und mittels eines an die Küvettenwand angepressten piezoelektrischen Wandlers (PZT-Detektor) in elektrische Impulse transferiert wird. Neben den Breakdown-Ereignissen führen noch andere Effekte zu zeitabhängigen PZT-Signalen, die in Abb. 4.3 dargestellt sind.

In Laserlicht absorbierenden Proben beobachtet man ein photoakustisches Absorptionssignal, das nahezu zeitgleich mit dem Breakdown-Signal im PZT-Detektor erzeugt wird und bei der Laser-induzierten photoakustischen Absorptionsspektroskopie (LPAS) genutzt wird [Klenze und Kim, 1989; Kim *et al.*, 1990b; Hauser *et al.*, 1996]. Die Intensität des photoakustischen Absorptionssignals ist nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz proportional zur Lichtabsorption in der Probe und wesentlich geringer (Faktor $<10^{-3}$) als die Intensität des Breakdown-Signals. Weiterhin wird das Laserlicht in der Probe von Lösungsmittelmolekülen und von Partikeln gestreut. Ein Teil des Streulichts trifft dabei auf den Piezo-Detektor und wird auf dessen Oberfläche teilweise absorbiert. Dadurch wird in der Piezokeramik eine Druckwelle induziert, die als pyroelektrisches Spannungssignal beobachtet werden kann. Die Intensität des pyroelektrischen Streulichtsignals hängt von der Konzentration und dem Durchmesser streuender Partikel in der Probe ab und kann als Meßmethode (PALS, Photoakustische Lichtstreuungsmessung) zur Quantifizierung von Partikeln dienen [Wimmer und Kim, 1992]. Wegen der gegenüber Schallwellen höheren Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht liegt das pyroelektrische Streulichtsignal in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Streuzentrum

und PZT-Detektor in der Regel zeitlich vor dem Photoakustischen- und Breakdown-Signal.

Bei der photoakustischen Breakdown-Detektion wird ähnlich wie bei der LPAS die PZT-Amplitude innerhalb eines ausgewählten zeitlichen Meßfensters (s. vertikale Linien in Abb. 4.3) registriert. Dieses zeitliche Meßfenster wird dabei so gewählt, daß die Untergrund-Signalamplitude (Summe aus elektronischem Rauschen, photoakustischer Absorption und pyroelektrischem Streulichtsignal) bei maximaler Breakdown-PZT-Amplitude möglichst gering ist.

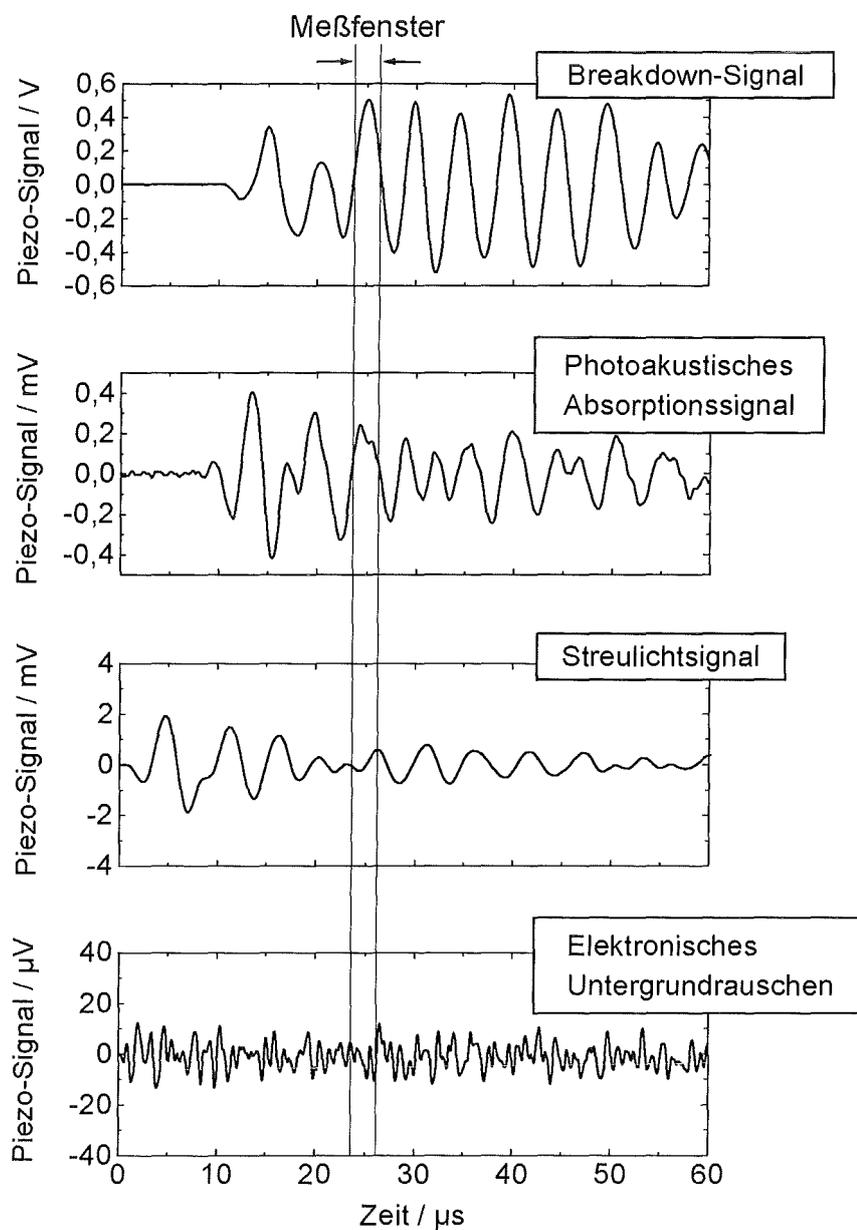


Abb. 4.3: Amplitudenhöhe und Zeitverlauf der piezoelektrischen Signale (Laserpuls bei 0)

Um Breakdown-Ereignisse selektiv detektieren zu können, wird bei der Auswertung der piezoelektrischen Signale eine Meßschwelle definiert. Exemplarisch sind in Abb. 4.4 die PZT-Signalamplituden (a) bzw. deren Verteilung (Histogramm) (b) bezogen auf 3000 Laserpulse dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Dispersion mit 19 nm Polystyrol-Referenzkolloiden in einer Konzentration von 2,75 ppb (Breakdown-Häufigkeit: 0,91). Die Meßschwelle (horizontale Linie in Abb. 4.4a bzw. vertikale Linie in Abb. 4.4b) wird dabei so gelegt, daß nur solche piezoelektrische Signale als Breakdown-Ereignisse gewertet werden, die über dem Wert der dreifachen Standardabweichung des Untergrunds liegen.

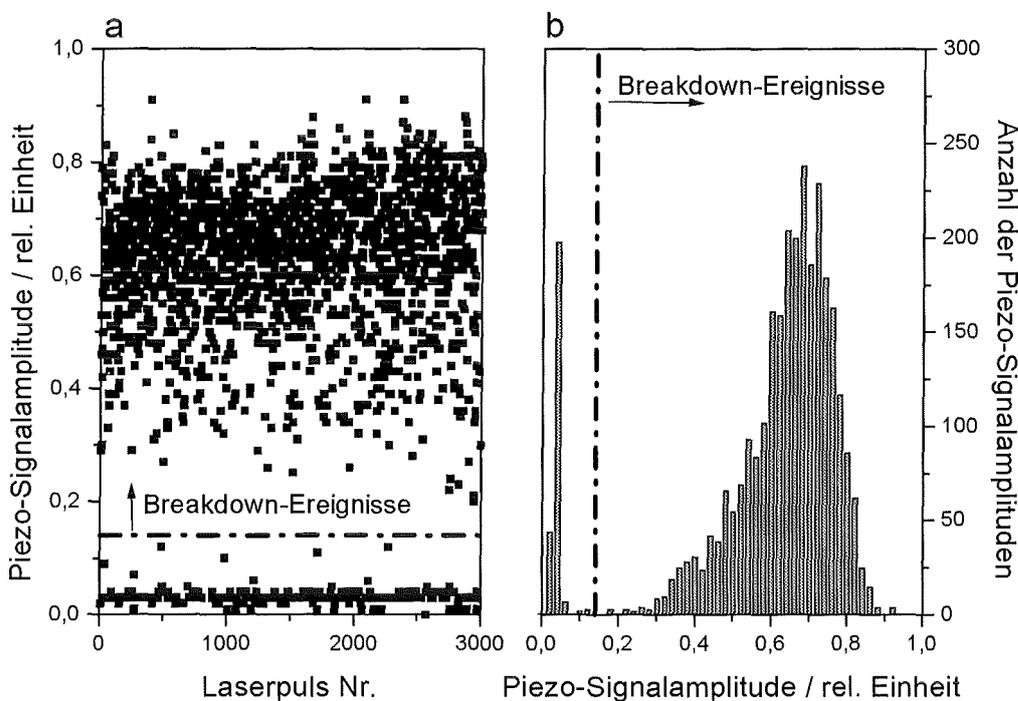


Abb. 4.4: Verteilung der Piezo-Signalamplituden von 3000 Laserpulse

4.3. Charakterisierung des Meßsystems

Zur Ermittlung der Laserstrahlqualität wird mit einer linearen Blende, die halbseitig im Strahlengang positioniert wird, das Intensitätsprofil über den Laserstrahlquerschnitt geprüft. Dabei wird mittels einer Blende, die mit einer Mikrometerschraube positioniert werden kann, der Laserstrahl in definierten Schritten abgedeckt. Neben dieser radial zur Laserstrahlausbreitungsrichtung linearen Positioniermöglichkeit der Blende, kann

diese auch mittels einer geeigneten Vorrichtung um beliebige Winkel in der Strahlquerschnittsebene gedreht werden. Die Energie des nicht abgeschwächten Bereichs des Laserpulses kann mit einem kalibrierten Energiedetektor (pyroelektrisch) registriert werden.

In Abb. 4.5 sind die hierbei gemessenen Laserpulsenergien in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Blende in horizontaler sowie vertikaler Orientierung relativ zur Flächennormalen des Erdbodens in den Laserstrahl dargestellt. Wie zu erkennen ist, weist der Laserstrahl in vertikaler Orientierung eine gute Übereinstimmung mit einer Gaußverteilung auf.

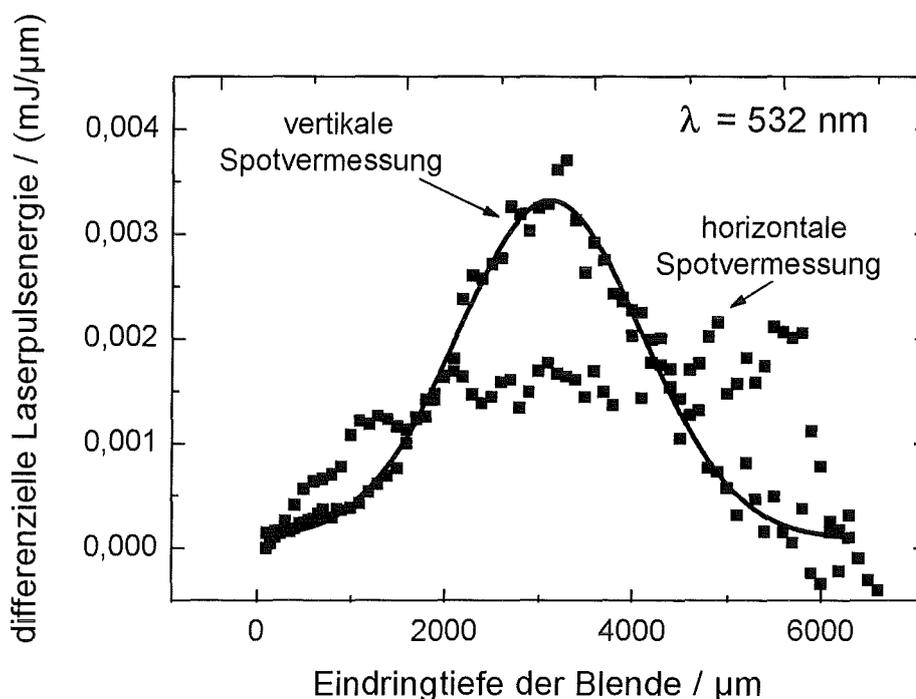


Abb. 4.5: Differenzielle Laserpulsenergie in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Blende in den Laserstrahl

In horizontaler Orientierung hingegen wird ein Kastenprofil der Laserpulsenergie gefunden. Auf Grund der schlechten Übereinstimmung mit einem gaußförmigen Leistungsdichteprofil wurde der Laser justiert und durch den Einbau einer Zylinderlinse der Versuch unternommen, das Kastenprofil in horizontaler Orientierung auszugleichen. In Abb. 4.6 sind die nach den Änderungen erhaltenen Resultate analog den Daten in Abb. 4.5 dargestellt. Hierbei zeigt sich erwartungsgemäß, daß das Energieprofil relativ gut einem Gaußprofil entspricht.

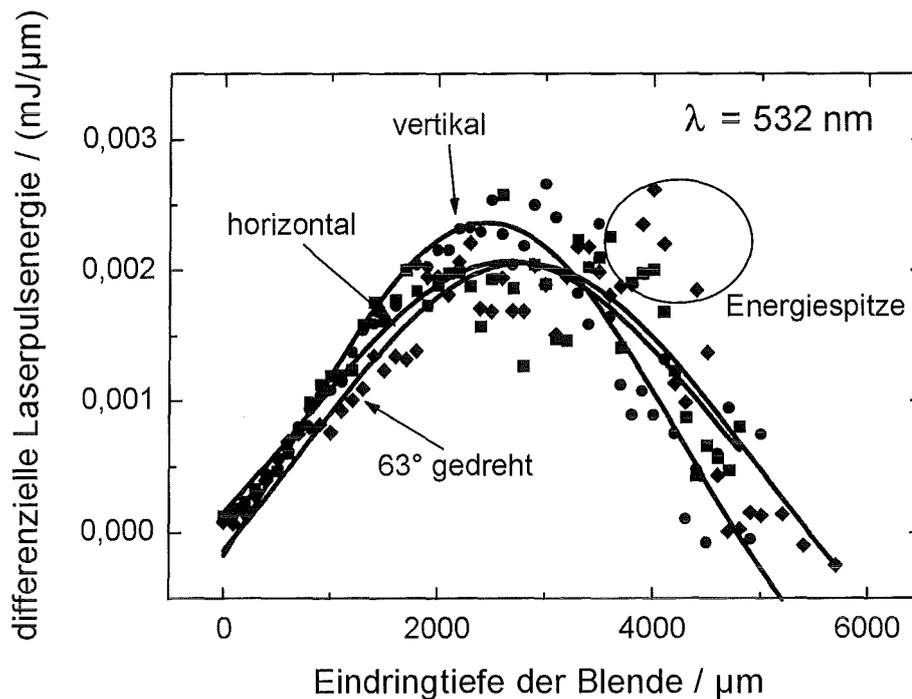


Abb. 4.6: Differenzielle Laserpulsenergie in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Blende in den Laserstrahl, nach Laserjustage und Einbau einer Zylinderlinse

Neben dem oben beschriebenen Verfahren wird die Laserstrahlqualität anhand der auf einem Photopapier erzeugten Brennflecken (Laserspot) nach der Laserjustage (optische Justage der Strahlqualität an den Laserresonatorspiegeln) und dem Einbau der Zylinderlinse kontrolliert. Hierbei wurde der Laserspotdurchmesser in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie bestimmt. Entsprechend Gl. 3.13 sollte bei einem gaußförmigen Laserstrahlprofil der Spotradius R mit dem $1/e^2$ -Radius des Laserpulses korrelieren. In Abb. 4.7 ist der experimentell bestimmte Spotradius gegen die Laserpulsenergie aufgetragen.

Wie anhand der Abb. 4.7 zu erkennen ist, können die experimentell bestimmten Spotradien sehr gut durch die in Gl. 3.13 (basiert auf einem gaußförmigen Laserstrahlprofil) angegebene Beziehung angepaßt werden, was für ein weitgehend gaußförmiges Laserstrahlprofil spricht.

Mit einem Strahlprofil-Meßgerät (Spiricon) zeigt sich allerdings, daß der Laserspot nur zu etwa 72 % einem Gaußprofil angepaßt werden kann. Abb. 4.8 zeigt eine Aufnahme des Laserspots. Hieraus ist ersichtlich, daß eine homogene Intensitätsverteilung über den gesamten Laserspot nur bedingt erreicht wird.

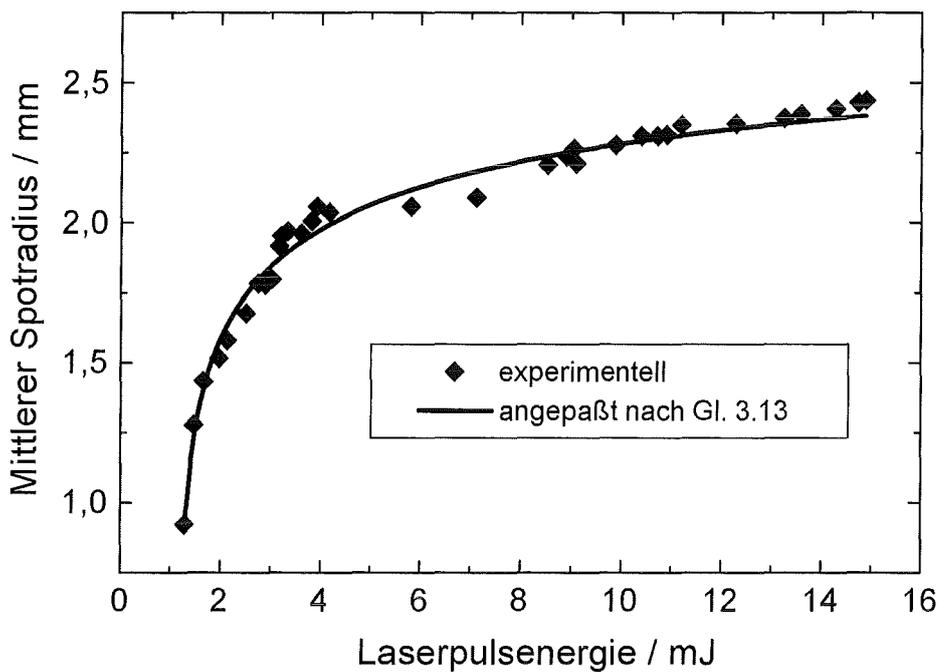


Abb. 4.7: Mittlerer Profilradius in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie

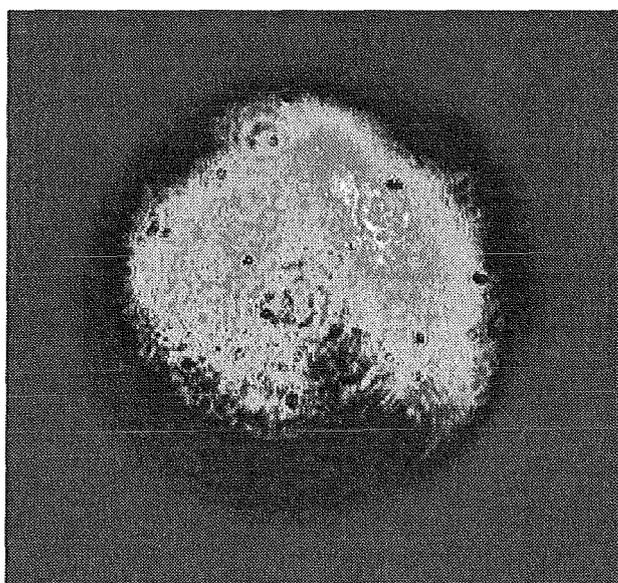


Abb. 4.8a: Zweidimensionale Aufnahme der Intensitätsverteilung im Strahl des verwendeten Surelite I (Continuum) Nd:YAG-Lasers

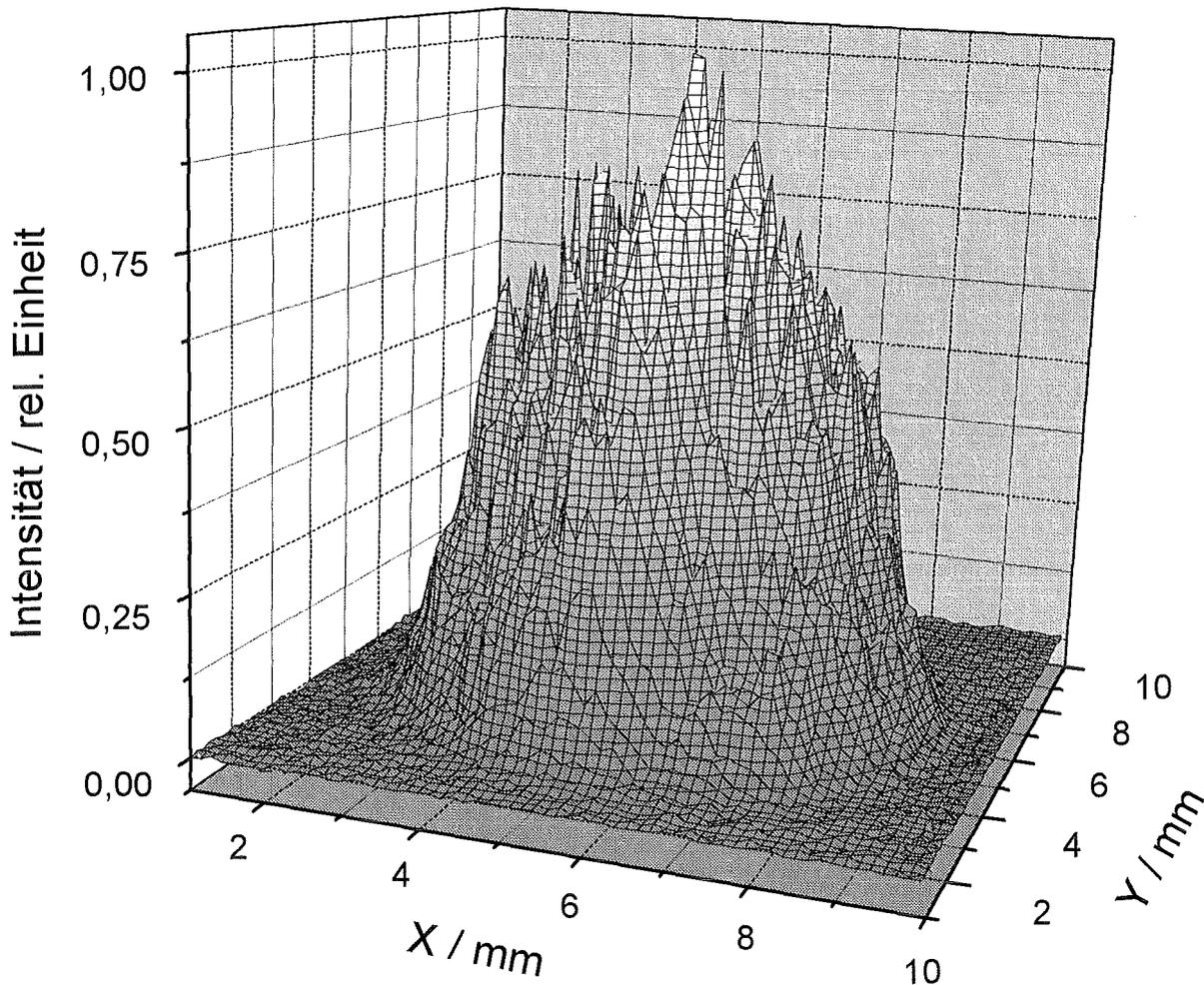


Abb. 4.8b: Dreidimensionale Aufnahme der Intensitätsverteilung im Strahl des verwendeten Surelite I (Continuum) Nd:YAG-Lasers

4.4. Kalibrierung der LIBD

Zur Kalibrierung der LIBD werden kommerziell erworbene Polystyrol-Referenzkolloid-Dispersionen (Polymer Standard Service GmbH, Polysciences Inc.) mit Partikeldurchmessern von $19,0 \pm 1,5$ nm, $32,0 \pm 1,3$ nm, $41,0 \pm 1,8$ nm, $50,0 \pm 2,0$ nm, $73,0 \pm 2,6$ nm, 155 ± 4 nm, 304 ± 6 nm, 698 ± 12 nm und 1072 ± 19 nm verwendet.

Die eingesetzten Dispersionen werden mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) hinsichtlich ihrer Partikelgrößen überprüft. Die erhaltenen Resultate sind zusammen mit den Herstellerangaben in Tabelle 4.1 aufgeführt.

In Abb. 4.9 sind die REM-Aufnahmen der 41 nm, 304 nm und 1072 nm Referenzkolloide stellvertretend für den eingesetzten Polystyrol-Referenzkolloid-Bereich dargestellt.

Wie sich anhand der REM-Aufnahmen und der PCS-Messungen (s. Tab. 4.1) ergibt, stimmen die Herstellerangaben in Bezug auf die Partikelgröße sehr gut mit den eigenen Messungen überein. Es können keine Verunreinigungen der Referenzkolloid-Dispersionen oder größere Agglomerationen der Kolloide festgestellt werden.

Tab. 4.1: Durchmesser der Kolloide in den Polystyrol-Dispersionen

Durchmesser (Hersteller) (nm)	Durchmesser über PCS (nm)	Durchmesser über REM (nm)
19,0 ± 1,5	19,5 ± 0,4	---
32,0 ± 1,3	32,9 ± 0,4	---
41,0 ± 1,8	41,3 ± 0,5	42,8 ± 3,1
50,0 ± 2,0	54,5 ± 0,7	53,1 ± 6,9
73,0 ± 2,6	79,4 ± 1,0	77,7 ± 5,8
155 ± 4	158 ± 2	160 ± 14
304 ± 6	311 ± 3	321 ± 18
698 ± 12*	---	705 ± 15
1072 ± 19*	---	1019 ± 24

*Polysciences Inc.

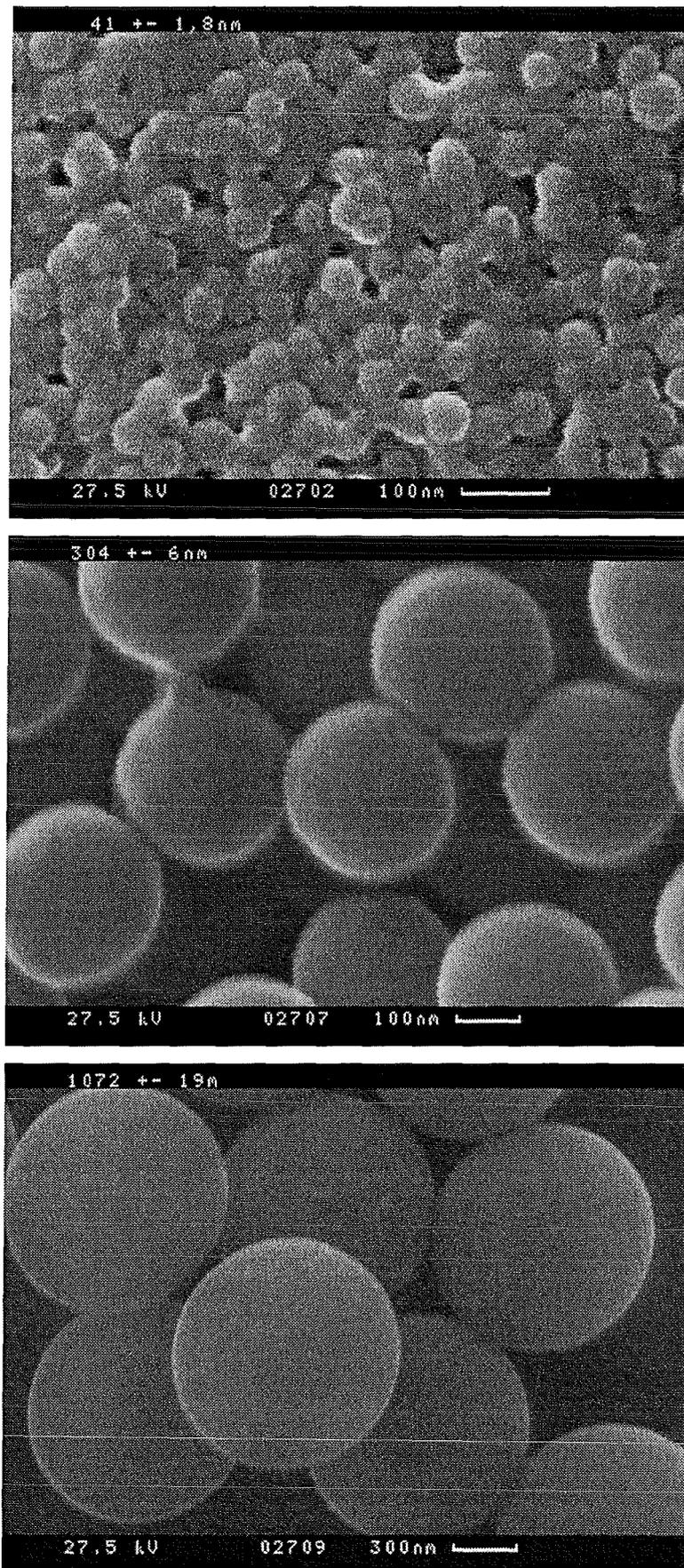


Abb. 4.9: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Referenzkolloide mit Durchmessern von 41 nm, 304 nm und 1072 nm (Längenskalierungen jeweils im Bild unten rechts)

4.4.1. Energieabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit

Zur Erzeugung einer selektiven Plasmazündung an Kolloiden, macht man sich die Tatsache zu nutze, daß die zur Plasmabildung erforderliche Leistungsdichte für Feststoffe kleiner ist als für Flüssigkeiten (s. Kap. 3.1.). Aus diesem Grund wird für die Laserinduzierte Breakdown-Detektion die Laserleistungsdichte soweit vermindert, daß im Dispersionsmittel (Reinstwasser) kein Plasma ausgebildet wird. Die Leistungsdichte muß aber noch ausreichend sein, um an Kolloiden Breakdown-Ereignisse zu generieren. Bei konstanten optischen und experimentellen Bedingungen (Linsenbrennweite, Wellenlänge des Laserlichts, zeitliche Laserpulslänge) kann dabei statt der Laserpulsleistungsdichte die Laserpulsenergie betrachtet werden.

Durch die Bestimmung der Breakdown-Häufigkeit bei unterschiedlichen Laserpulsenergien werden die in Abb. 4.10 eingetragenen Meßpunkte für Reinstwasser aus einer MilliQ-Plus-UV185 Anlage erhalten. Die experimentellen Datenpunkte lassen sich durch einen sigmoiden Kurvenverlauf beschreiben. Dabei wird die Breakdown-Schwelle für Wasser nicht sprunghaft überschritten. Anhand der energieabhängigen Breakdown-Häufigkeit für Wasser ergibt sich, daß bei Laserpulsenergien $< 0,55$ mJ die Breakdown-Häufigkeiten $< 0,01$ betragen.

Die Bestimmung der energieabhängigen Breakdown-Häufigkeit für Dispersionen von Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 19$ nm, 155 nm und 698 nm) ergibt ähnliche Kurven wie für Wasser. Diese sind in Abb. 4.10 im Vergleich zur Reinstwasserkurve mit eingezeichnet. Die Kurven der Polystyrol-Referenzkolloide (35 ppt ($9,2 \cdot 10^6$ N/ml), $22,3$ ppb ($10,9 \cdot 10^6$ N/ml) und $904,9$ ppb ($4,8 \cdot 10^6$ N/ml)) zeigen bei einer Laserpulsenergie kleiner als $0,4$ mJ eine signifikante Breakdown-Häufigkeit.

Um den Einfluß der Polystyrol-Referenzkolloide ohne Störung durch das Dispersionsmittel Wasser selbst sowie durch die im Reinstwasser bereits vorhandenen Kolloide zu untersuchen, werden die nachfolgend beschriebenen Experimente bei Laserpulsenergien von $0,46 \pm 0,03$ mJ durchgeführt (s. vertikale Linie in Abb. 4.10). Bei dieser Pulsenergie liegt die Breakdown-Häufigkeit in Reinstwasser bei $0,001$. Hingegen werden für die Polystyrol-Dispersionen bei dieser Laserpulsenergie signifikant hohe Breakdown-Häufigkeiten beobachtet.

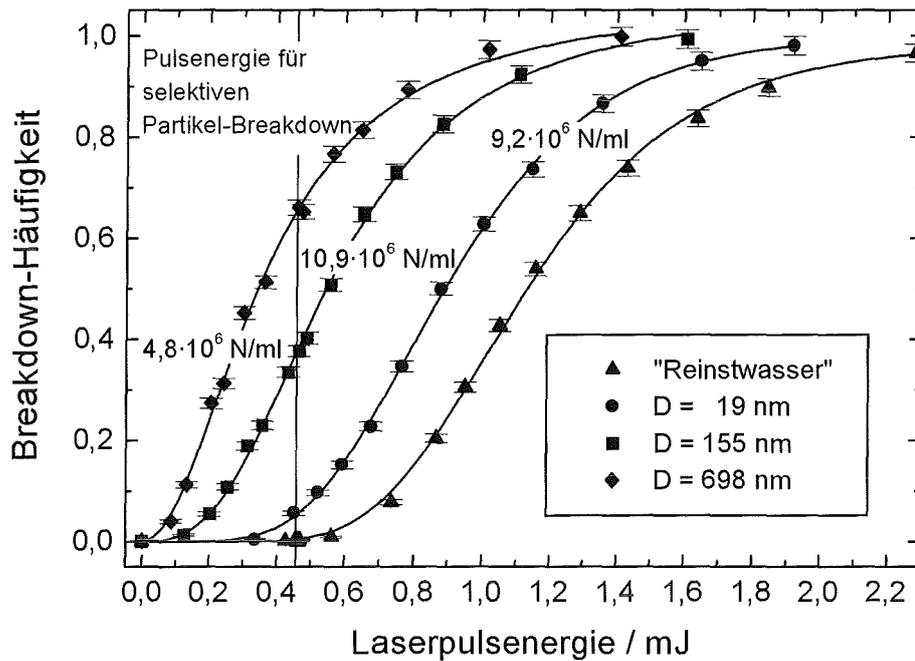


Abb. 4.10: Energieabhängige Breakdown-Häufigkeitskurven von Reinstwasser und von Polystyrol-Referenzkolloid-Dispersionen unterschiedlicher Durchmesser (19 nm, 155 nm und 698 nm)

Die Breakdown-Häufigkeit bei 0,46 mJ beträgt in dem als Dispersionsmittel eingesetzten Reinstwasser 0,001 (Untergrund W_U). Für Messungen von Kolloid-Dispersionen muß eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Da die Breakdown-Häufigkeit weder mit der Partikelkonzentration noch mit der Laserpulsenergie linear zusammenhängt, wird zur Untergrundkorrektur folgendes Verfahren angewendet.

Bei der Messung ergibt sich die Breakdown-Häufigkeit der Dispersion, W_{Bd} , nicht additiv aus der Breakdown-Häufigkeit des eingesetzten Dispersionsmittels, W_U , und der Breakdown-Häufigkeit der Partikel, W_P , sondern soll nach Gl. 4.1 in Beziehung gesetzt werden.

$$W_{Bd} = 1 - ((1 - W_U)(1 - W_P)) \tag{Gl. 4.1}$$

$$\Rightarrow W_P = 1 - \frac{1 - W_{Bd}}{1 - W_U}$$

Diese Untergrundkorrektur wird im folgenden für alle Kalibrationen durchgeführt und dabei die jeweilige Breakdown-Häufigkeit vor der ersten Referenzkolloid-Zugabe als W_U verwendet. Wendet man z.B. die Gl. 4.1 auf die sigmoiden Breakdown-Häufigkeitskurven der Polystyrol-Referenzkolloide (Abb. 4.10) an und berechnet die Breakdown-Häufigkeit der eingesetzten Kolloide (W_P), so werden die in Abb. 4.11 dargestellten Kurvenverläufe erhalten.

Wird eine Breakdown-Häufigkeiten von 1 erreicht, verschwindet der Informationsgehalt von Breakdown-Messungen hinsichtlich der Kolloidgröße und -konzentration vollständig. Dies verdeutlichen die in Abb. 4.11 berechneten Häufigkeiten (W_P), die bei einer Gesamt-Breakdown-Häufigkeit von 1 unabhängig von Kolloidgröße und -konzentration ebenfalls 1 ergeben.

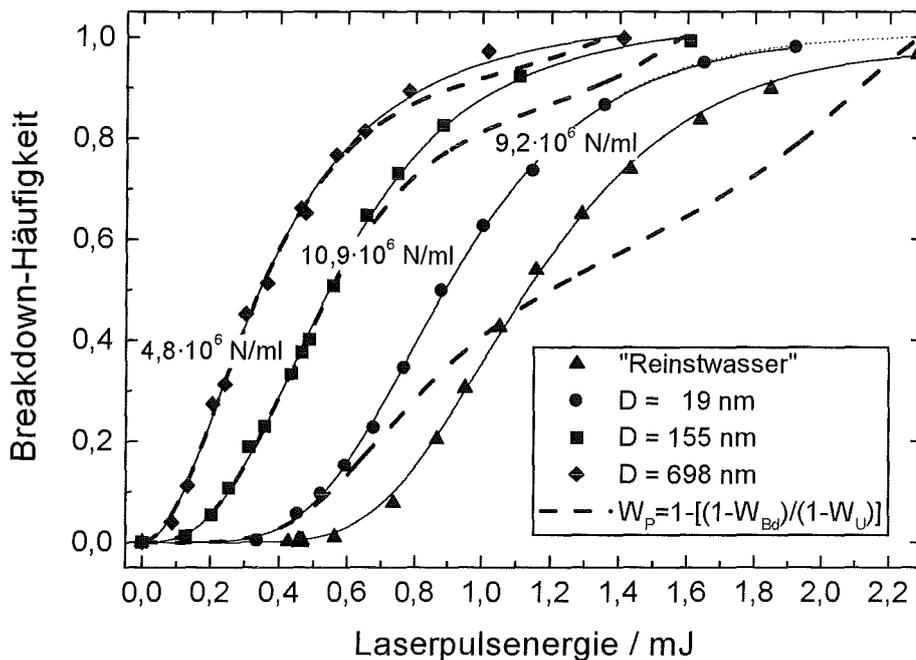


Abb. 4.11: Breakdown-Häufigkeiten (W_P) der 19 nm, 155 nm und 698 nm Kolloiden im Vergleich zu den experimentell bestimmten Gesamt-Breakdown-Häufigkeiten (W_{Bd})

4.4.2. Kalibrierung mit Polystyrol-Referenzkolloiden

Für die Kalibrierung der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit von Kolloidkonzentrationen werden Dispersionen der einzelnen Polystyrol-Referenzkolloiden mit Konzentrationen von wenigen ppt bis hin zu einigen ppm gemessen. In den Abbn. 4.12, 4.13 und 4.14 sind die gemessenen Daten für unterschiedliche Kolloiddurchmesser in Abhängigkeit von der Kolloidkonzentration bei konstanter Laserpulsenergie von 0,46 mJ dargestellt. Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, zeigen die gemessene Daten der einzelnen Kolloidgrößen im Breakdown-Häufigkeitsbereich von 0 bis $\sim 0,3$ in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Kolloidkonzentration. Dies wird in Abb. 4.15 für alle eingesetzten Polystyrol-Referenzkolloide illustriert. Im Breakdown-Häufigkeitsbereich größer 0,4 nähern sich die Kurven asymptotisch zu 1 an. Diese Charakteristik ist in den Abbn. 4.12, 4.13 und 4.14 dargestellten Kalibrierkurven ersichtlich.

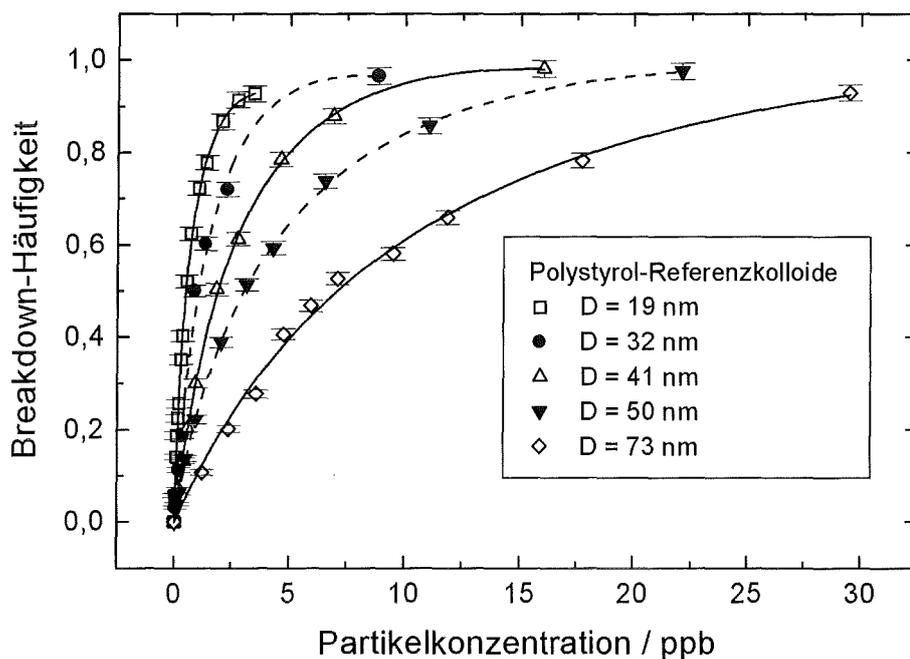


Abb. 4.12: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für kleine Durchmesser unterhalb 100 nm

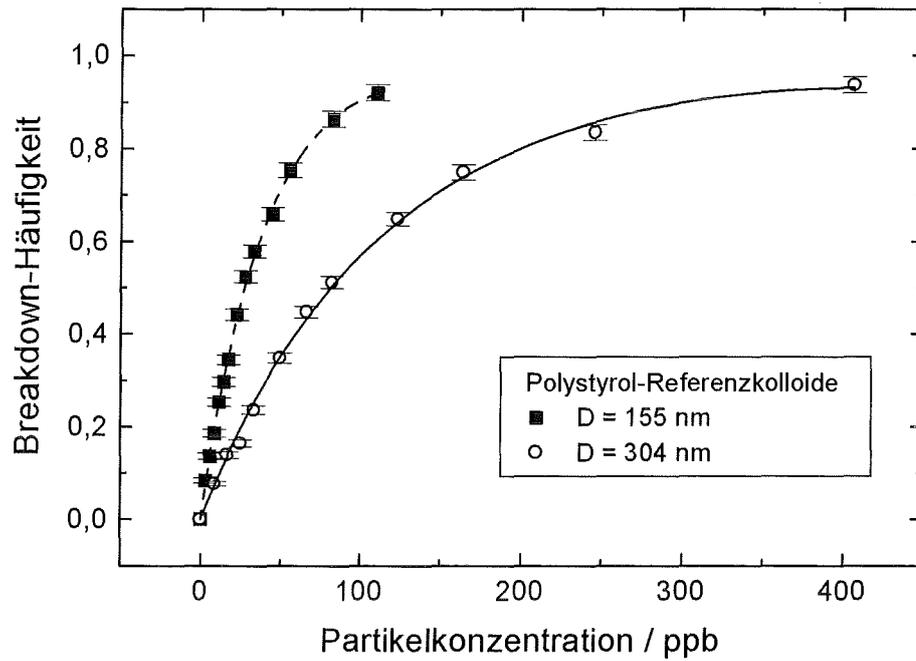


Abb. 4.13: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für die Durchmesser 155 nm und 304 nm

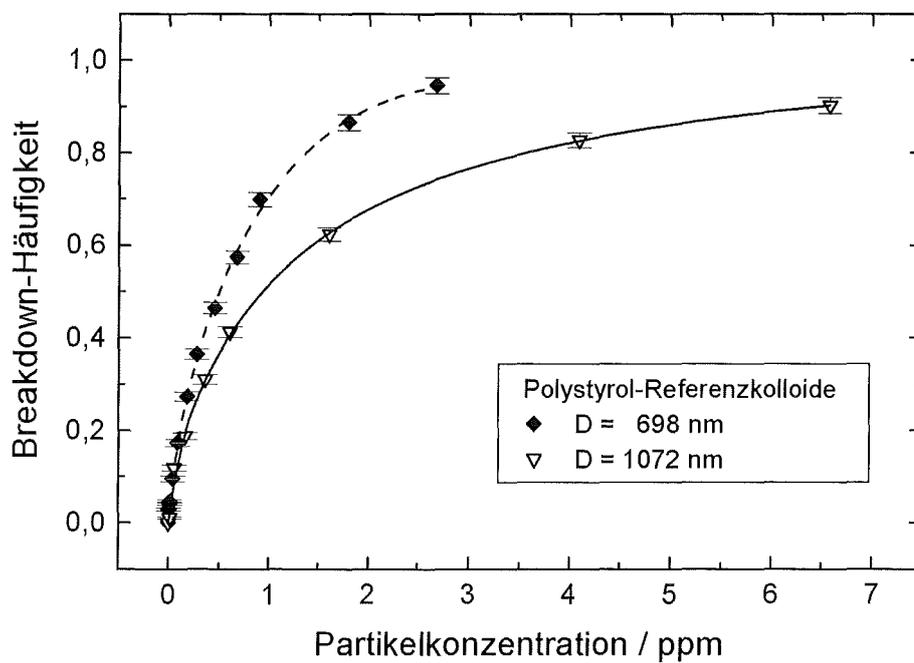


Abb. 4.14: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für die Durchmesser 698 nm und 1072 nm

In Abb. 4.15 sind zum direkten Vergleich die Breakdown-Häufigkeiten aller gemessener Kolloiden unterschiedlicher Durchmesser gegen die Konzentrationen in doppelt-logarithmischer Form aufgetragen. Die Linien stellen dabei die für jeden Partikeldurchmesser nach der Binomialstatistik der Gl. 3.20 berechneten Breakdown-Häufigkeiten dar. Bei dieser Berechnung wird die Wahrscheinlichkeit, $W_{n_P \geq 1}$, ein oder mehrere Kolloide im effektiven Fokusvolumen zu finden, berücksichtigt. Wie aus der Abb. 4.15 zu erkennen ist, können die experimentellen Breakdown-Häufigkeiten durch die Binomialstatistik gut beschrieben werden.

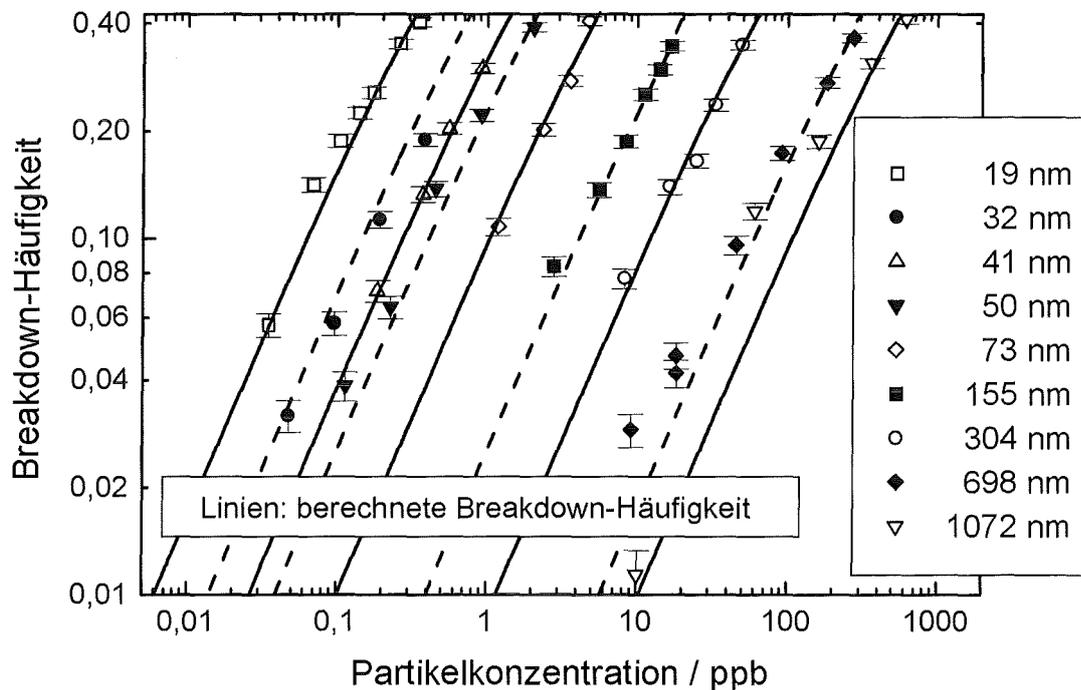


Abb. 4.15: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit vom Partikeldurchmesser und der -konzentration bei konstanter Laserpulsenergie von 0,46 mJ

Um zu zeigen, wie sich die berechnete Gesamt-Breakdown-Häufigkeit aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit einer definierten Anzahl von Kolloiden, n_P , zusammensetzt, wird nach der Binomialstatistik (s. Rekursionsformel Gl. 3.18) die Wahrscheinlichkeit $n_P = 1, 2, \dots, 10$ Kolloide gleichzeitig im effektiven Fokusvolumen während eines Laserpulses vorzufinden berechnet. Diese nach der Binomialstatistik berechneten Wahrscheinlichkeiten, W_{n_P} , sind am Beispiel der Polystyrol-Referenzkolloide mit Durchmessern von 41 nm und 155 nm in den Abbn. 4.16 und 4.17 dargestellt.

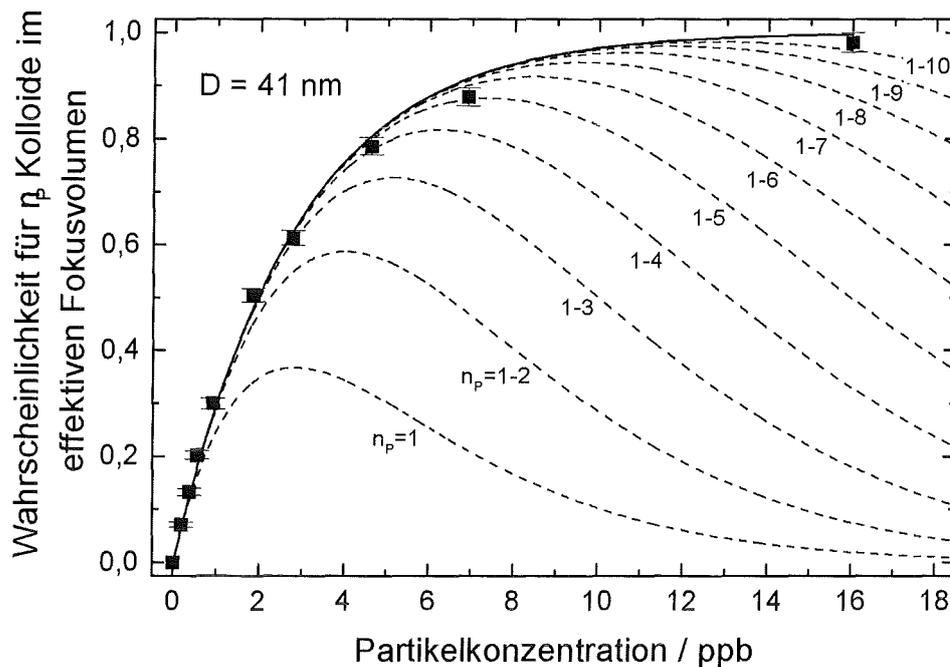


Abb. 4.16: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für n_p Polystyrol-Referenzkolloide mit $D = 41$ nm im effektiven Fokusbildungsvolumen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration

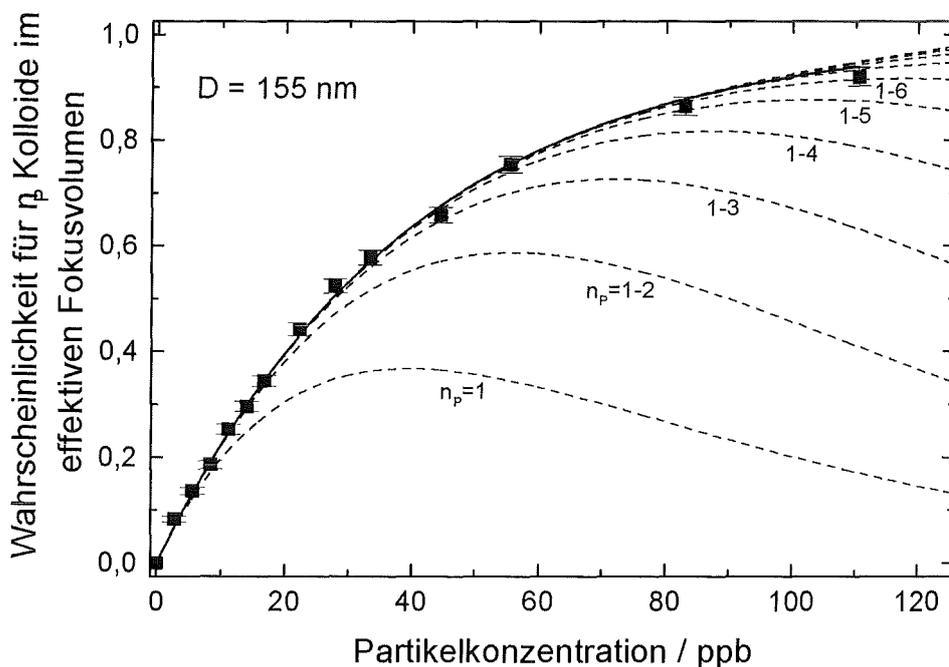


Abb. 4.17: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für n_p Polystyrol-Referenzkolloide mit $D = 155$ nm im effektiven Fokusbildungsvolumen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration

Wie aus den vorangehenden Abbildungen ersichtlich ist, wird bei niedrigen Kolloidkonzentrationen die Breakdown-Häufigkeit durch die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel im effektiven Fokusvolumen anzutreffen, $W_{n_P=1}$, bestimmt. Je größer die Kolloidkonzentrationen sind, desto wahrscheinlicher wird es, daß sich mehrere Kolloide im effektiven Fokusvolumen aufhalten. Bei den 41 nm Kolloiden tragen bei der größten Konzentration von 16 ppb 10-fach Breakdown-Ereignisse als wahrscheinlicher Wert bei. Bei den 155 nm Kolloiden sind Breakdown-Ereignisse bis zu $n_P = 6$ von Bedeutung.

Für Partikelkonzentrationen bei denen die Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Konzentration als in erster Näherung linear angesehen werden kann ($W_{Bd} = 0$ bis $\approx 0,3$), kann die Breakdown-Häufigkeit durch die Konzentration normiert werden. In Abb. 4.18 sind die so erhaltenen auf ein Partikel pro Milliliter normierten Breakdown-Häufigkeiten in Abhängigkeit vom Partikelradius aufgetragen. Die Datenpunkte können durch eine Gerade mit einer Steigung von $1,1 \pm 0,1$ beschrieben werden.

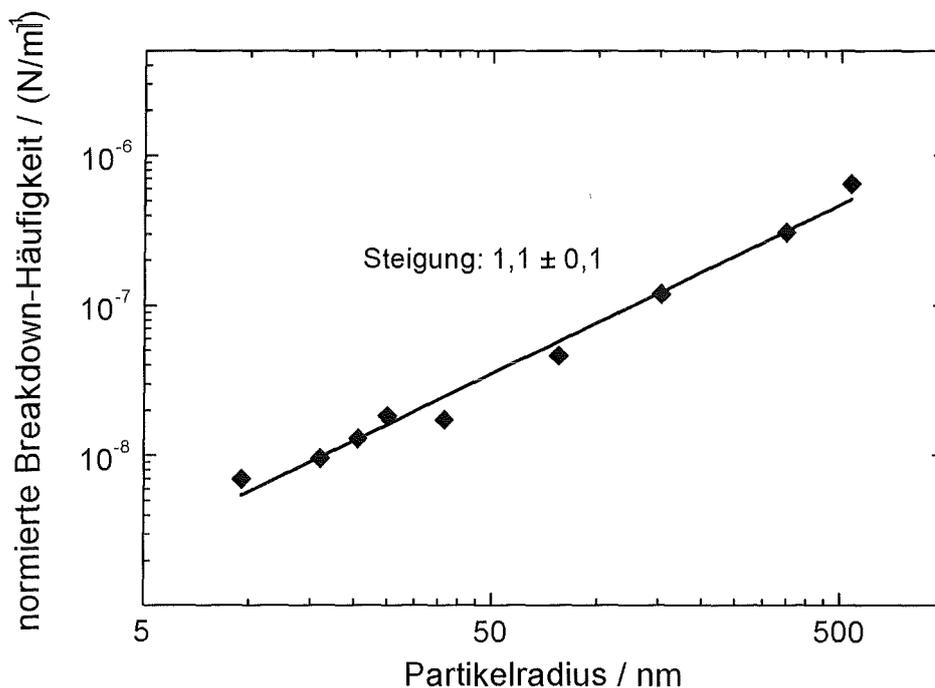


Abb. 4.18: Breakdown-Häufigkeit normiert auf ein Partikel pro ml in Abhängigkeit vom Partikelradius

Die Steigung um 1 kann unter der oben genannten Einschränkung wie folgt erklärt werden. Durch eine Taylor-Reihenentwicklung der Gl. 3.20 ergibt sich mit einem Abbruch nach dem 2. Glied der Reihenentwicklung der in Gl. 4.2 angeführte Ausdruck:

$$W_{Bd}(c_P \rightarrow c_{P,0}) \equiv f(c_P \rightarrow c_{P,0}) = \left[1 - (1 - c_{P,0} V_P)^{\frac{V_{F, \text{eff.}}}{V_P}} \right] + \frac{V_{F, \text{eff.}}}{V_P} \cdot (1 - c_{P,0} V_P)^{\frac{V_{F, \text{eff.}}}{V_P} - 1} \cdot V_P \cdot (c_P - c_{P,0})$$

für $c_{P,0} = 0$ folgt

$$W_{Bd}(c_P \rightarrow 0) \equiv f(c_P \rightarrow 0) = V_{F, \text{eff.}} \cdot c_P \tag{Gl. 4.2}$$

Unter Verwendung der Gl. 3.25 ergibt sich aus Gl. 4.2 die in Gl. 4.3 angeführte Proportionalität.

$$W_{Bd}(c_P \rightarrow 0) \sim \sqrt{\left(\ln \frac{R_P^2}{R_{\min}^2} \right)} \cdot \left(\frac{R_P^2}{2 \cdot R_{\min}^2} - \frac{1}{2} \right) \cdot c_P \tag{Gl. 4.3}$$

Ist der Quotient aus $R_P^2/2 \cdot R_{\min}^2$ viel größer als 1/2, so kann Gl. 4.3 vereinfacht durch Gl. 4.4 dargestellt werden, wodurch die in Abb. 4.18 wiedergegebene nahezu direkte Abhängigkeit von W_{Bd}/c_P von dem Partikelradius erklärt werden kann.

$$\frac{W_{Bd}(c_P \rightarrow 0)}{c_P} \sim R_P \cdot \sqrt{\frac{\left(\ln \frac{R_P^2}{R_{\min}^2} \right)}{R_{\min}^2}} \tag{Gl. 4.4}$$

Zur Beschreibung der experimentellen Daten mit dem statistischen Modell zur Quantifizierung der Breakdown-Häufigkeit, wird basierend auf den experimentellen Breakdown-Häufigkeiten und der Binomialstatistik das effektive Fokusvolumen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ nach der Gl. 3.21 berechnet. Die hiernach für Polystyrol-Referenzkolloide unterschiedlicher Durchmesser bestimmten effektiven Fokusvolumina sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Aus den Daten ergibt sich, daß das effektive Fokusvolumen mit der Kolloidgröße zunimmt.

Danach wird R_{\min} (minimaler Partikelradius für kugelförmige Partikel, welcher eine Plasmazündung initiieren kann) mittels dem "least-square"-Algorithmus nach Gl. 3.26 bestimmt. Die erhaltenen R_{\min} -Werte sind in Tabelle 9.6 im Anhang aufgeführt. Als Mittelwert ergibt sich für R_{\min} ein Wert von $0,64 \pm 0,33$ nm. Aus den zuvor berechneten Werten von $V_{F, \text{eff.}}(P)$ und R_{\min} kann unter Zuhilfenahme der "least-square"-Anpassung nach Gl. 3.25 der $1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte in der Fokustaille, ω_F , bestimmt werden (s. Kap. 3.3.).

Der $1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte errechnet sich hierbei zu $2,171 \pm 0,014$ μm . Um den erhaltenen Wert für ω_F zu verifizieren, wird für ω_F eine Abschätzung nach Berechnungen aus Parametern der klassischen Optik durchgeführt. Dazu wird aus Messungen mit einem Strahlprofil-Meßgerät (Spiricon) der $1/e^2$ -Radius des unfokussierten Laserstrahls zu $2,35 \pm 0,01$ mm ermittelt. Hieraus läßt sich der $1/e^2$ -Radius im Fokus zu $2,15$ μm bestimmen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem unter Einbeziehung der experimentellen Daten nach Gl. 3.25 berechneten Wert von $2,171$ μm überein. Mit den so erhaltenen Werten für R_{\min} und ω_F können für alle Partikeldurchmesser die Ellipsenradien $z_{\text{th}}(P)$ und $r_{\text{th}}(P)$ sowie das effektive Fokussvolumen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ nach den Gln. 3.11, 3.13 und 3.25 berechnet werden (s. Tab. 9.6 im Anhang). In Tabelle 4.2 sind die berechneten effektive Fokussvolumina $V_{F, \text{eff.}}(P)$ nach dem theoretischen Modell im Vergleich mit denen nach der Binomialstatistik bestimmten aufgelistet.

In Abb. 4.19 sind die nach Gl. 3.21 aus den experimentellen Daten bestimmten (Punkte) und die nach Gl. 3.25 berechneten (Linie) effektiven Fokussvolumina in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser dargestellt. Da beide Berechnungen von $V_{F, \text{eff.}}(P)$ auf den gleichen experimentellen Daten basieren, sind sie nicht gänzlich unabhängig voneinander. Es ist jedoch ersichtlich, daß über den gesamten Durchmesser-Bereich von 19 nm bis 1072 nm eine gute Übereinstimmung der verschiedenen berechneten $V_{F, \text{eff.}}(P)$ -Werte vorliegt. Somit kann das theoretische Modell [Scherbaum *et al.*, 1996] zur Beschreibung der Breakdown-Ereignisse an Kolloiden als geeignetes Hilfsmittel angesehen werden.

Tab. 4.2: Vergleich der unterschiedlich berechneten effektiven Fokusvolumina $V_{F, \text{eff.}}(P)$ für Polystyrol-Referenzkolloide unterschiedlicher Durchmesser

Kolloiddurchmesser (nm)	eff. Fokusvolumen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ nach Gl. 3.21 berechnet ($10^4 \mu\text{m}^3$)	eff. Fokusvolumen $V_{F, \text{eff.}}(P)$ nach Gl. 3.25 berechnet ($10^4 \mu\text{m}^3$)
19,0 ± 1,5	0,52 ± 0,03	0,52
32,0 ± 1,3	1,19 ± 0,07	0,96
41,0 ± 1,8	1,34 ± 0,04	1,27
50,0 ± 2,0	1,51 ± 0,06	1,60
73,0 ± 2,6	2,07 ± 0,06	2,45
155 ± 4	5,20 ± 0,06	5,68
304 ± 6	13,0 ± 0,3	11,9
698 ± 12	25,9 ± 1,3	29,3
1072 ± 19	48,5 ± 7,0	46,5

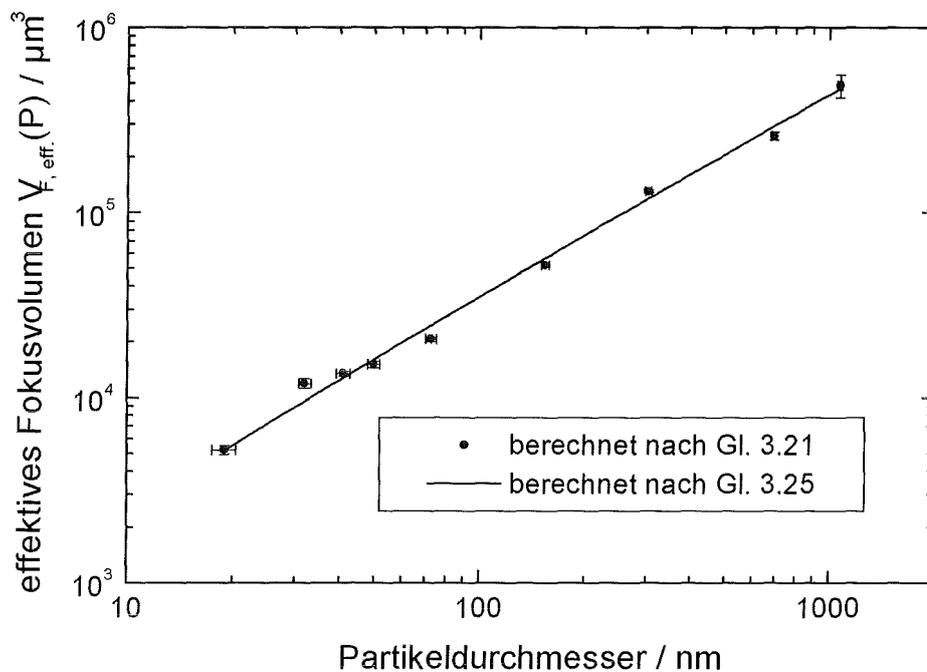


Abb. 4.19: Vergleich der nach Gl. 3.21 bestimmten mit den nach Gl. 3.25 berechneten effektiven Fokusvolumina in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

4.4.3. Vergleich der Nachweisgrenzen von LIBD und konventioneller Lichtstreuung

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze wird das eingesetzte Reinstwasser (Millipore GmbH, Reinstwassersystem mit UV-Reaktor, MilliQ Plus 185) und die Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden unter gleichen Bedingungen mehrfach ($N_{mes.} = 33$) vermessen. Die Ergebnisse werden gemittelt und die 3-fache Standardabweichung des Untergrundes zur Bestimmung der Nachweisgrenze verwendet ($W_U = 0,001$; $\sigma = 0,001$). Die Ergebnisse der Kalibrierung und die resultierenden Nachweisgrenzen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tab. 4.3: Berechnung der Nachweisgrenzen für verschiedene Partikeldurchmesser basierend auf der Kalibration mit Polystyrol-Referenzkolloiden

Partikeldurchmesser (nm)	Partikel pro ml bezogen auf 1 ppt	Breakdown-Häufigkeit normiert auf 1 ppt	Breakdown-Häufigkeit normiert auf 1 Partikel · ml ⁻¹	Nachweisgrenze (S/U = 3) (ppt)	Nachweisgrenze (S/U = 3) (10 ⁴ N/ml)
19	2,64 · 10 ⁵	1,85 · 10 ⁻³	7,01 · 10 ⁻⁹	1,6	42,8
32	5,53 · 10 ⁴	5,30 · 10 ⁻⁴	9,57 · 10 ⁻⁹	5,7	31,4
41	2,63 · 10 ⁴	3,41 · 10 ⁻⁴	1,30 · 10 ⁻⁸	8,8	23,2
50	1,45 · 10 ⁴	2,65 · 10 ⁻⁴	1,83 · 10 ⁻⁸	11,3	16,4
73	4,66 · 10 ³	8,06 · 10 ⁻⁵	1,73 · 10 ⁻⁸	37,2	17,3
155	4,87 · 10 ²	2,25 · 10 ⁻⁵	4,63 · 10 ⁻⁸	133	6,48
304	6,45 · 10 ¹	7,68 · 10 ⁻⁶	1,19 · 10 ⁻⁷	391	2,52
698	5,33 · 10 ⁰	1,63 · 10 ⁻⁶	3,06 · 10 ⁻⁷	1840	0,98
1072	1,47 · 10 ⁰	9,45 · 10 ⁻⁷	6,42 · 10 ⁻⁷	3175	0,47

In Abb. 4.20 sind die Nachweisgrenzen der LIBD-Messungen der vorliegenden Arbeit im Vergleich zu den Nachweisgrenzen der konventionellen Lichtstreuung dargestellt. Die Daten zur Lichtstreuung wurden zum einen durch Detektion des Streulichtes mit einer Photodiode [Knopp, 1996] (ausgefüllte Symbole in Abb. 4.20) und zum anderen mittels eines PCS-Gerätes (offene Symbole in Abb. 4.20) der Fa. Brookhaven (Brookhaven Instruments Corporation, ZetaPlus) ermittelt.

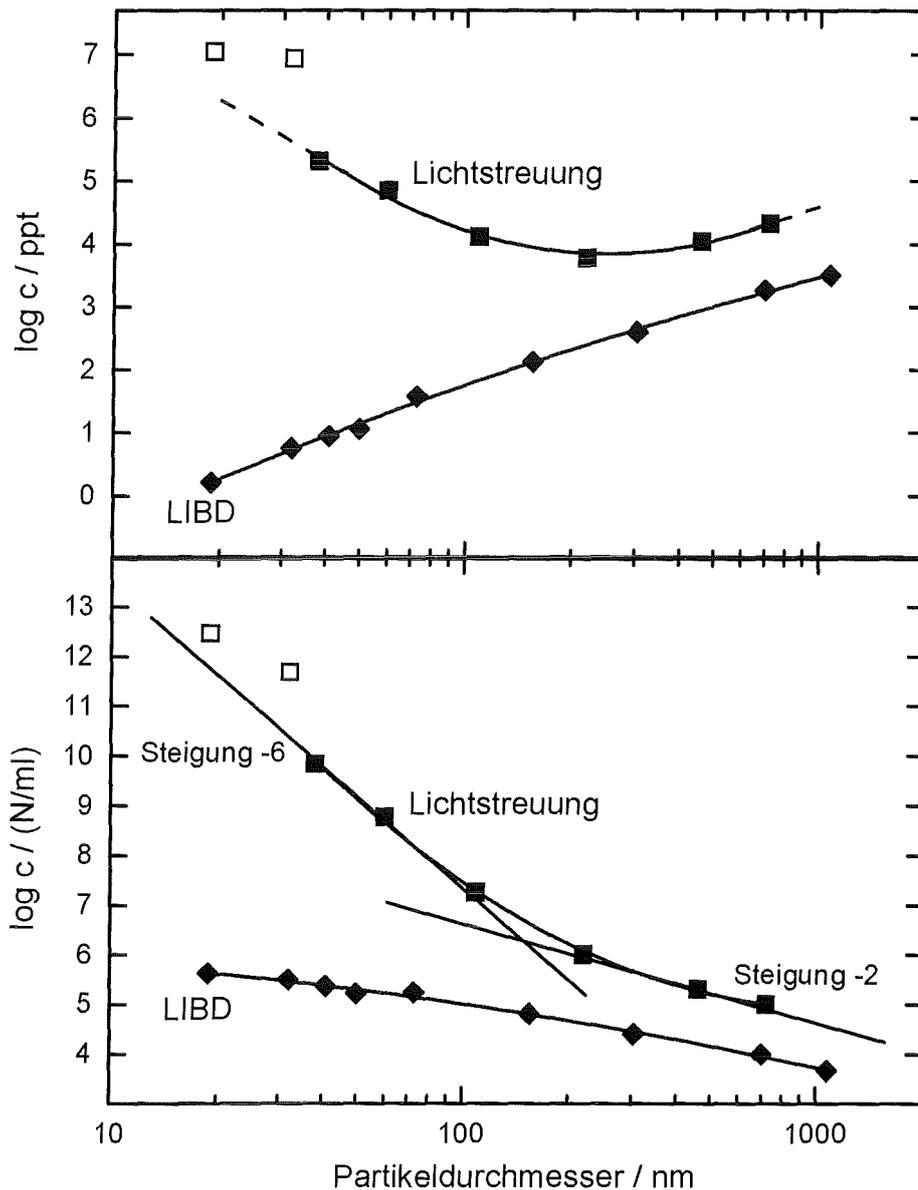


Abb. 4.20: Nachweisvergleich der LIBD mit konventioneller Lichtstreuung

In Abb. 4.20 ist zu den Streulichtdaten eine Gerade mit einer Steigung von -6 eingetragen, welche die Meßpunkte für Partikeldurchmesser mit $D < 100 \text{ nm}$ gut widerspiegelt. Die Streulichtintensität, I_s , ist im Rayleigh-Streubereich bei konstanter Partikelanzahldichte proportional der 6. Potenz des Partikeldurchmessers. Wird die Streulichtintensität konstant gehalten (3-fache Standardabweichung des Untergrundes), so erhält man eine reziproke Proportionalität zwischen der Partikelanzahldichte und der 6. Potenz des Durchmessers ($c \sim D^{-6}$). Dieser Zusammenhang wird durch die in Abb. 4.20 eingezeichnete lineare Steigung von -6 verdeutlicht. Da die Messungen mit der LIBD diese Abhängigkeit nicht aufzeigt, können kleine Partikel bis um den Faktor $>10^6$ (bei

$\varnothing = 19 \text{ nm}$) empfindlicher detektiert werden. Bei Zunahme des Partikeldurchmessers verläßt man den Rayleigh-Streubereich und kommt in den Mie-Streubereich (Abhängigkeit der Streulichtintensität von der 2. Potenz des Durchmessers bei konstanter Partikelanzahldichte). In diesem Bereich nähern sich die Nachweisgrenzen der LIBD und der Lichtstreuung zunehmend an. Ab einem Partikeldurchmesser von etwa 200 nm weist die LIBD nur noch eine um den Faktor 10 bessere Nachweisempfindlichkeit auf. Die Detektion von Kolloiden mit $D < 100 \text{ nm}$ ist mittels der LIBD bis in den unteren ppt-Bereich (10^{-12} g/g) möglich, wohingegen bei der Lichtstreuung Konzentrationen von mehr als 10 ppm (bei $\varnothing = 19 \text{ nm}$; PCS-Messung) benötigt werden.

4.4.4. Materialabhängigkeit der LIBD

Die Breakdown-Häufigkeit zeigt eine Abhängigkeit vom Material der in einer Dispersion enthaltenen Kolloide [Knopp, 1996]. Dies liegt an Unterschieden z.B. in der Dichte und der Dielektrizitätskonstante verschiedener Substanzen. Dadurch ist es möglich, daß bei gleicher Partikelkonzentration, gleichen Partikeldurchmessern und konstanter Laserpulsenergie für verschiedene Kolloidmaterialien unterschiedliche Breakdown-Häufigkeiten erhalten werden (s. Abb. 4.21).

Aus der Literatur wird das Verhältnis der Mindest-Flächenleistungsdichte, $I_{\text{th}}(P)$, zur Erzeugung von Breakdown-Ereignissen an Kolloiden unterschiedlichen Materials entnommen. Dabei wurde das Verhältnis auf Polystyrol bezogen und auf die Partikelquerschnittsflächen der verwendeten Kolloide normiert. Es werden folgende Verhältnisse der Mindest-Flächenleistungsdichten angegeben [Knopp, 1996]:

$$I_{\text{th}}(\text{Polystyrol}) : I_{\text{th}}(\text{Al}_2\text{O}_3) : I_{\text{th}}(\text{ThO}_2) : I_{\text{th}}(\text{SiO}_2)$$

$$1,0 \quad 1,6 \quad 1,1 \quad 1,8$$

Bei der Quantifizierung natürlicher Kolloide bezogen auf eine Kalibrierung mit Polystyrol-Referenzkolloiden muß daher beachtet werden, daß durch die oben angegebenen Unterschiede in den Mindest-Flächenleistungsdichten verschiedener Kolloidmaterialien ein Fehler entsteht. Es sollte aber erwähnt werden, daß auch die kommerziell erhältli-

chen Geräte zur Partikelquantifizierung mittels Polystyrol-Referenzkolloiden kalibriert werden und damit ein ähnlicher Fehler bei der Kolloidquantifizierung verbunden ist.

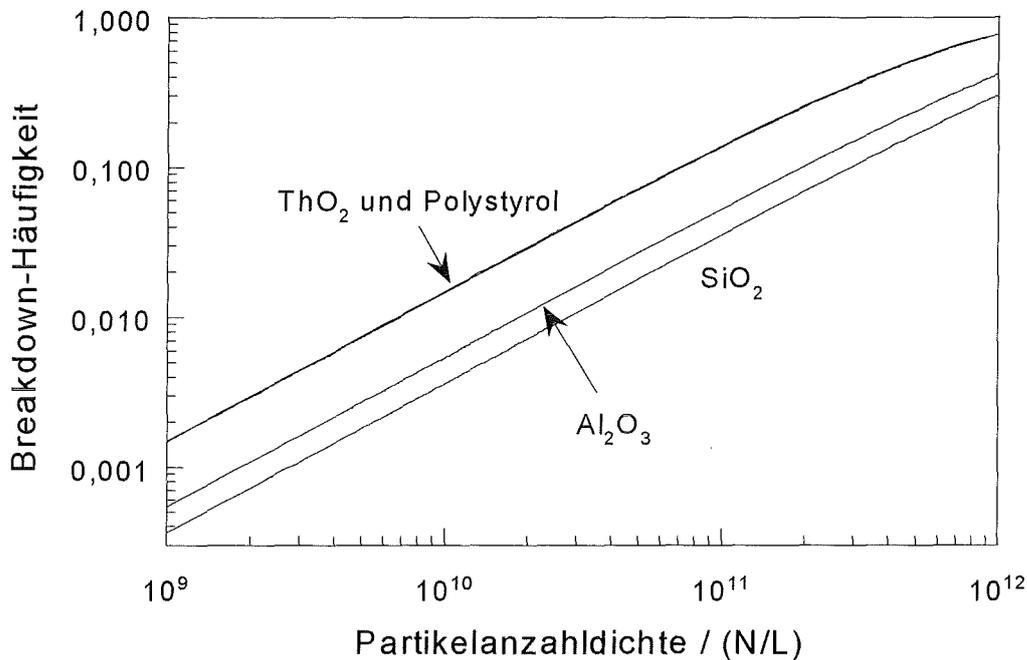


Abb. 4.21: Berechnete Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und vom Material, normiert auf einen Partikeldurchmesser von 30 nm [Knopp, 1996]

Bei der im Kapitel 5. ausführlich beschriebenen Bestimmung mittlerer Partikeldurchmesser mittels der effektiven Fokusslänge (Zündlänge) kann ein Einfluß von unterschiedlichen Kolloidmaterialien nicht ausgeschlossen werden. Dadurch, daß die in [Knopp, 1996] untersuchten anorganischen Kolloide eine höhere Mindest-Flächenleistungsdichte zur Breakdown-Erzeugung gegenüber Polystyrol-Referenzkolloiden benötigen, sind solche Kolloide nur in Bereichen höherer Leistungsdichte des Fokus in der Lage zu zünden. Dies würde eine verkürzte Zündlänge gegenüber der von Polystyrol-Referenzkolloiden mit vergleichbaren Partikeldurchmessern bedingen.

Auf Grund der oben dargestellten Unterschiede im Breakdown-Verhalten von Kolloiden unterschiedlichen Materials kann eine Bestimmung von mittleren Partikeldurchmessern natürlicher Kolloide mittels der Zündlänge bezogen auf eine Kalibrierung mit Polystyrol-Referenzkolloiden zu kleine Partikelgrößen ergeben.

Anhand eines Vergleichs der Partikeldurchmesserbestimmung mit der LIBD mit aus der Literatur entnommenen Daten einer AFM-Messung (atom force micrograph) der Größe ergibt sich eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Kolloidgrößen von hauptsächlich tonhaltigen Grundwasser-Kolloiden. So wurde bei der AFM-Messung eine Ausdehnung der natürlichen Kolloide von 30 bis 100 nm in der Breite und 5 bis 15 nm in der Höhe gefunden [Degueudre, 1997], während mittels der LIBD mittlere Partikeldurchmesser der Kolloide von 72 nm (s. Kap. 7.3.) ermittelt werden.

Zur genauen Verifizierung der Materialabhängigkeit der LIBD ist es notwendig, den Einfluß des Kolloidmaterials auf die Breakdown-Häufigkeit und auf die Partikelgrößenbestimmung über die Zündlänge mittels einer Kalibrierung mit Kolloiden unterschiedlicher Materialien zu bestimmen.

4.4.5. Einfluß des Salzgehaltes auf die Breakdown-Häufigkeit

In der Literatur [Schmidt-Kloiber *et al.*, 1989] wird beschrieben, daß die Energieabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit nicht nur vom Kolloidgehalt der Proben, sondern auch durch im Dispersionsmedium gelöste Salze beeinflusst wird. Die beschriebenen Experimente zeigen, daß sich die Meßkurven mit steigendem Salzgehalt (NaCl von 0,01 bis 1 mol/L) zu niedrigeren Laserpulsenergien hin verschieben, d.h. Verschiebung der Schwellenenergie, I_{th} , auftritt.

Um den Salzeffekt auf die Breakdown-Häufigkeit zu untersuchen, werden die Breakdown-Häufigkeiten in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie für verschiedene Salzlösungen bestimmt. Hierzu werden neben dem eingesetzten Reinstwasser verschiedene NaCl-Lösungen vermessen. Neben geringfügigen Konzentrationsdifferenzen unterscheiden sich die NaCl-Lösungen nur im Reinheitsgrad des verwendeten NaCl. So wird das kommerziell erhältliche NaCl p.a. durch mehrfache Umkristallisation gereinigt. Für die Untersuchungen werden wäßrige Lösungen mit dem NaCl p.a. und den bei den einzelnen Kristallisationsstufen erhaltenen NaCl-Kristallen hergestellt. In Abb. 4.22 sind die sigmoiden, energieabhängigen Breakdown-Häufigkeitskurven dargestellt, die für diese verschiedenen NaCl-Lösungen und für Reinstwasser experimentell bestimmt sind. Wie deutlich zu erkennen ist, nähern sich die Breakdown-Häufigkeitskurven der

NaCl-Lösungen mit der Anzahl an Umkristallisationen der für das Reinstwasser bestimmten Kurve an.

Auf Grund dieser Resultate ist davon auszugehen, daß der große Unterschied zwischen der Lösung mit NaCl p.a. und Reinstwasser nicht auf das Natriumchlorid selbst, sondern viel mehr auf die im NaCl p.a. enthaltenen partikulären Verunreinigungen zurückgeführt werden kann. Das Ergebnis aus diesen Untersuchungen steht somit im Widerspruch zu den in [Schmidt-Kloiber *et al.*, 1989] getroffenen Schlußfolgerungen. Da aber in jener Publikation keinerlei Aussagen hinsichtlich des Reinheitsgrades des verwendeten NaCl gemacht werden, muß davon ausgegangen werden, daß hierbei nicht speziell gereinigtes aber verunreinigtes NaCl eingesetzt worden ist.

Die Breakdown-Häufigkeit der 3-fach umkristallisierten NaCl-Lösung (1,1 mol/L) liegt nur geringfügig oberhalb des Wertes für Reinstwasser und kann durch eine Korrektur nach Gl. 4.1 berücksichtigt werden. Dadurch sollte eine Kolloidbestimmung in wäßrigen Dispersionen auf Grund eines möglichen Salzeffektes bis zu der hier untersuchten NaCl-Konzentration von 1,1 mol/L weitgehend nicht beeinträchtigt werden.

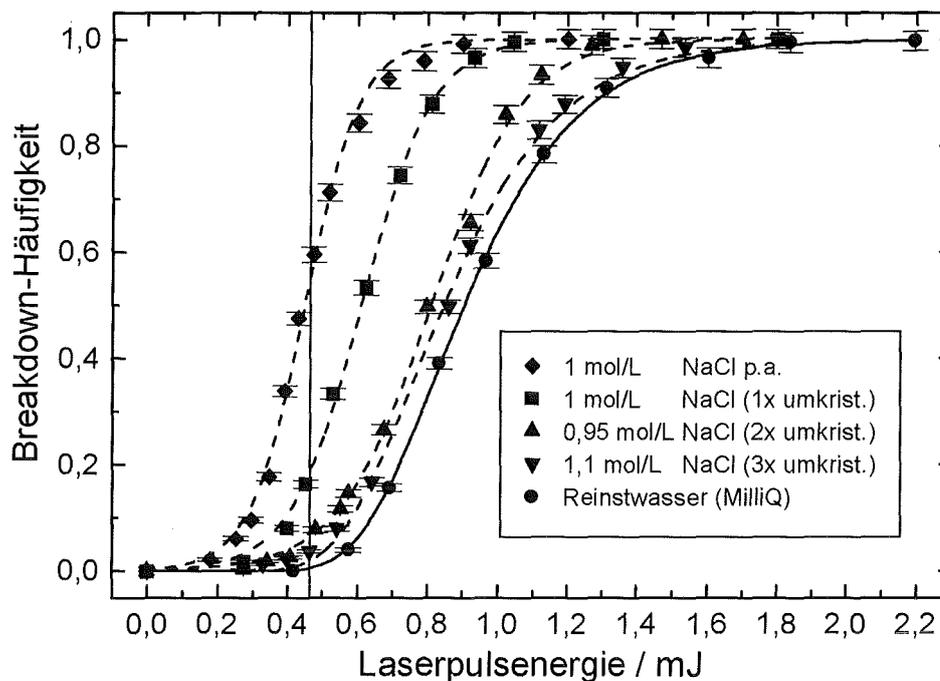


Abb. 4.22: Einfluß des Salzeffektes auf die Breakdown-Häufigkeit

5. Entwicklung einer Methode zur direkten Partikelgrößenbestimmung mittels der LIBD

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene LIBD erlaubt die Partikelquantifizierung in monodispersen Kolloidlösungen mit bekannten Kolloiddurchmessern. Da die Empfindlichkeit der LIBD von der Kolloidgröße abhängig ist, kann aus der gemessenen Breakdown-Häufigkeit bei unbekanntem Kolloiddurchmesser keine Kolloidkonzentration abgeleitet werden. Zudem liegen in realen Systemen meist polydispersive Kolloidpopulationen mit unbekannter Größenverteilung vor. Ein Hauptziel dieser Arbeit ist daher, aus zusätzlichen Informationen, die die LIBD liefert, Kolloidgrößen abzuleiten.

5.1. Bestimmung der Partikelgrößen über die Plasma-Intensitäten bei Breakdown-Ereignissen

Ein Ansatz basiert auf der Analyse der Plasma-Intensität, die mit der eingestrahlten Laserleistungsdichte am Ort der Breakdown-Erzeugung und der Partikelgröße korreliert. Als Meßgröße dienen dabei die Amplitude der generierten Druckwelle, d.h. die Größe des Piezo-Signals, oder die emittierte Lichtintensität des Plasmas.

In der Literatur wird die Partikelgrößenbestimmung über die Auswertung der Piezo-Amplituden beschrieben [Kitamori *et al.*, 1988; Kitamori *et al.*, 1989a]. In Abb. 5.1 sind die bestimmten Häufigkeitsverteilungen der Piezo-Amplituden einer 73 nm (Abb. 5.1a) und einer 304 nm (Abb. 5.1b) Polystyrol-Dispersion bei etwa gleichen Breakdown-Häufigkeiten und gleicher Laserpulsenergie dargestellt. Die Maxima der Häufigkeitsverteilungen verschieben sich in Übereinstimmung mit [Kitamori *et al.*, 1988; Kitamori *et al.*, 1989a] mit zunehmendem Partikeldurchmesser zu höheren Piezo-Signalamplituden. Die eigenen Messungen zeigen aber, daß die Piezo-Amplituden-Verteilungen nicht nur vom Durchmesser, sondern auch von der Partikelkonzentration abhängen. Dies kann damit erklärt werden, daß mit steigender Konzentration in steigendem Maße Mehrfach-Ereignisse pro Laserpuls auftreten (s. Abbn. 4.16 und 4.17). Die gemessene Piezo-Amplitude entspricht dann nicht mehr einem einzelnen Breakdown-Ereignis und ermöglicht keinen Rückschluß auf die Partikelgröße.

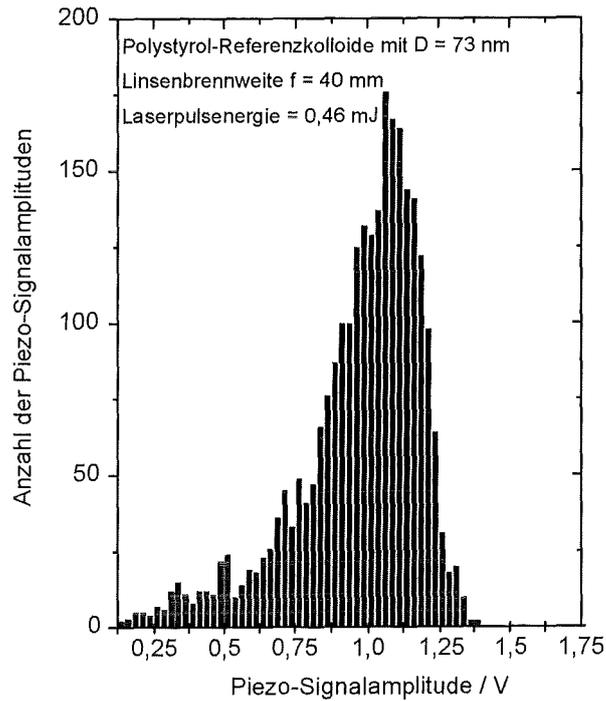


Abb. 5.1a: Häufigkeitsverteilung der piezoelektrischen Signalamplituden einer Dispersion mit Partikeln eines mittleren Durchmessers von 73 nm

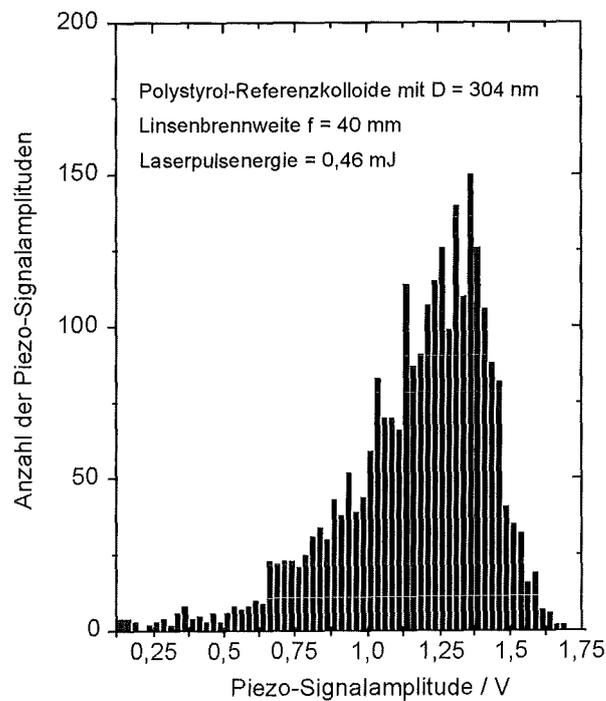


Abb. 5.1b: Häufigkeitsverteilung der piezoelektrischen Signalamplituden einer Dispersion mit Partikeln eines mittleren Durchmessers von 304 nm

Aus diesem Grunde wird versucht, die Plasma-Intensität über die mit einer CCD-Kamera registrierten Plasmaemission zu bestimmen. Auf Grund der Ortsauflösung dieser Methode ist die Bestimmung der Plasmaemission einzelner Ereignisse auch bei Vorliegen von Mehrfach-Breakdown-Ereignissen möglich (s. Abb. 5.4). Allerdings kann mit der vorliegenden Software nicht die integrale Emissionsintensität, sondern nur die Projektionsfläche der Lichtemission von Plasmen ausgewertet werden. Ein Vergleich der Flächenausdehnung der Lichtemission für 19 und 1072 nm Polystyrol-Referenzkolloide, ergibt keine signifikante Veränderung der Projektionsflächen mit dem Partikeldurchmesser.

5.2. Bestimmung der Partikelgrößen über die optische Registrierung der Plasmaereignisse

Ein zweiter Ansatz zur Partikelgrößenbestimmung basiert auf der Korrelation der zur Auslösung eines Breakdown-Ereignisses notwendigen Laserleistungsdichte mit dem Partikeldurchmesser. Für große Partikel ist eine kleinere Flächenleistungsdichte erforderlich als für kleine Partikel. Dementsprechend nimmt das effektive Fokusvolumen, wie in Kap. 4.4.2. diskutiert, mit zunehmenden Partikeldurchmessern zu. Ebenso hängt der Zeitpunkt der Breakdown-Auslösung relativ zum Laserpuls vom Partikeldurchmesser ab. Für große Partikel wird die Schwelle der Laserleistungsdichte bereits zu Beginn des Laserpulses überschritten, für kleine erst zu einem späteren Zeitpunkt. Wenn die Breakdown-Erzeugung an einem Partikel zeitlich und räumlich aufgelöst werden kann, läßt sich prinzipiell aus der bekannten Flächenleistungsdichte der Partikeldurchmesser ableiten. Dieses Konzept wird in einer Patentschrift beschrieben, in der mit zwei senkrecht angeordneten 2-dim. Photodioden-Arrays die räumliche und zeitliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse bestimmt wird [Fujimori *et al.*, 1994].

In der Literatur wird ein Ansatz zur Partikelgrößenbestimmung vorgeschlagen, der auf der Korrelation der Plasma-Delayzeiten und Plasma-Intensitäten basiert [Ajiro *et al.*, 1992]. Eine Diskriminierung zwischen 40 nm und 3000 nm Partikeln ist möglich, eine feinere Auflösung scheitert an der räumlichen Verteilung der Laserleistungsdichte und der begrenzten Zeitauflösung des verwendeten Photomultipliers.

Ein anderer Ansatz zur Bestimmung der Größenverteilung basiert auf der Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der eingestrahnten Laserpulsenergie (Anwendung beschrieben in [Bolz *et al.*, 1996]). Bei geringen Pulsenergien reicht die maximale Flächenleistungsdichte nur zur Breakdown-Auslösung von großen Partikel aus. Mit zunehmender Pulsenergie tragen dann zunehmend auch die kleineren Partikel zur Breakdown-Häufigkeit bei. Eine quantitative Analyse der in Abb. 4.10 gezeigten sigmoiden Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Laserpulsenergie in einem polydispersiven System kann zur Zeit nur für ein streng gaußförmiges Strahlprofil durchgeführt werden [Scherbaum, 1996].

In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt, die örtliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse im Fokusbereich mit einer CCD-Kamera, die senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet ist, zu bestimmen. Durch die Projektion der Lichtemission auf die x-z Ebene ist zwar für Einzelereignisse keine räumliche Information erhältlich (3. Dimension kann nicht berücksichtigt werden), aus der statistischen Verteilung der Ortskoordinaten der Breakdown-Ereignisse in der Projektionsebene lassen sich aber Aussagen über die Ausdehnung des effektiven Fokusvolumens ableiten. Diesem Ansatz liegt die Überlegung zu Grunde, daß die Wahrscheinlichkeit von Breakdown-Ereignissen an einem Partikel von der Leistungsdichte $I_A(r,z,t)$ des Laserpulses am Ort des Partikels und der Anzahl der am schwächsten gebundenen Elektronen des Partikels abhängt. Das bedeutet, daß bei zunehmender Partikelgröße eine steigende Anzahl dieser sogenannten Initialelektronen zur Verfügung steht. Mit steigender Partikelgröße kann somit eine bestimmte Wahrscheinlichkeit an einem Partikel ein Plasma zu zünden bei immer kleiner werdenden Leistungsdichten des Laserpulses am Ort des Partikels erreicht werden. Aus diesem Grund sind Partikel mit steigender Größe zunehmend in der Lage in den energieärmeren Bereichen des Fokus zu zünden. Bei Aufnahme einer ausreichenden Anzahl von Plasmen sollte man eine örtliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse erhalten, die den Zündbereich der Kolloide im Fokus widerspiegelt. Das heißt, daß mit Zunahme der Partikelgröße der in der Dispersion enthaltenen Kolloide der Zündbereich im Fokus und damit auch die effektive Fokusslänge (Zündlänge) ansteigen sollte [Hauser und Bundschuh, 1998].

5.2.1. Experimentelle Bedingungen

Für die optische Registrierung von Plasmaereignissen an Partikeln wird der in Kap. 4.1. beschriebene Aufbau verwendet. Die nachfolgenden CCD-Bilder (Abb. 5.2) zeigen eine zweidimensionale Darstellung (x-z Projektion) der Helligkeitsintensitäten im optischen Fokusbereich beim Durchtritt von Laserpulsen unterschiedlicher Energie durch eine wäßrige Dispersion von Polystyrol-Referenzkolloiden.

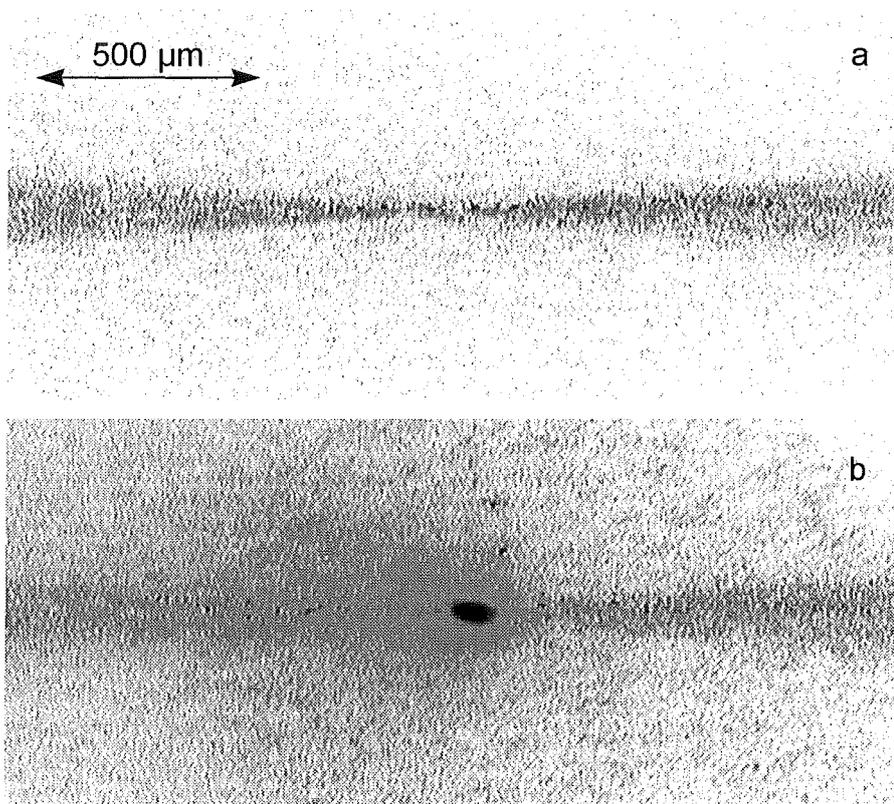


Abb. 5.2: Aufnahme des Fokusbereichs bei unterschiedlichen Laserpulsenergien ohne Bandpassfilter zur Abschwächung des Primärstreulichtes (Negativdarstellung)
a Laserpulsenergie = 0,04 mJ; b Laserpulsenergie = 0,15 mJ

Bei einer Laserpulsenergie von 0,04 mJ (Abb. 5.2a) werden in der Dispersion keine Breakdown-Ereignisse beobachtet, sondern nur die Intensität des an den Partikeln gestreuten Laserlichtes aufgezeichnet. Bei Erhöhung der Laserpulsenergie werden neben der Streulichtstrahlung Breakdown-Ereignisse beobachtet (0,15 mJ: Abb. 5.2b). Zur Reduzierung der Streulichtintensität wurde der in Abb. 4.1 eingezeichnete Bandpassfilter implementiert.

5.2.2. Plasmabildung in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laserpulsenergie

Die nachfolgenden Aufnahmen zeigen die entstehenden Plasmen in einer Dispersion mit 19 nm Partikeln ($c = 0,1$ ppb) in Abhängigkeit der Laserpulsenergie. In Abb. 5.3a wird die Ausbildung eines Plasma-Ereignisses an einem einzelnen Partikel bei einer Laserpulsenergie von 0,40 mJ gezeigt. Mit ansteigender Laserpulsenergie entstehen zunehmend Mehrfach-Ereignisse im Fokusbereich, welche durch Partikel ausgelöst werden. Weiterhin kommt es in steigendem Maße auch zur Plasmaausbildung im Dispersionsmittel (MilliQ-Wasser) selbst, wodurch die Breakdown-Häufigkeit auf 1 ansteigt. Dies ist in Abb. 5.3b durch die Aufzeichnung der Plasmaemissionen bei 0,81 mJ und in Abb. 5.3c bei 1,55 mJ dargestellt, wobei in Abb. 5.3c ein annähernd kompletter Plasmadurchschlag im Fokus zu beobachten ist.

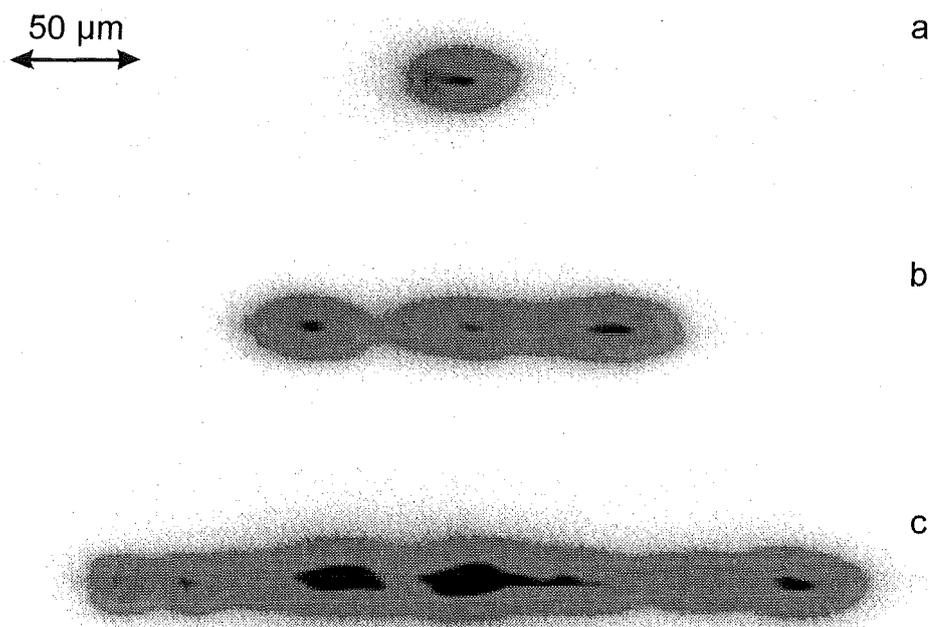


Abb. 5.3: Plasmaausbildung im Fokusbereich in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laserpulsenergie (Negativdarstellung)

a Laserpulsenergie = 0,40 mJ; b Laserpulsenergie = 0,81 mJ; c Laserpulsenergie = 1,55 mJ

Auf Grund dieser Ergebnisse werden für die Untersuchungen der Breakdown-Ereignisse an in Reinstwasser dispergierten Polystyrol-Referenzkolloide Laserpulsenergien

von $0,46 \pm 0,03$ mJ eingestellt. Bei dieser Pulsenergie liegt die Breakdown-Häufigkeit in Reinstwasser bei 0,001, so daß Breakdown-Ereignisse fast ausschließlich an dispergierten Partikeln initiiert werden. Zur optischen Detektion der Breakdown-Ereignisse werden Dispersionen von Polystyrol-Referenzkolloiden unterschiedlicher Durchmesser vermessen und mittels einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Als Beispiel ist in Abb. 5.4 ein solches CCD-Bild als Folge eines einzelnen Laserpulses dargestellt.

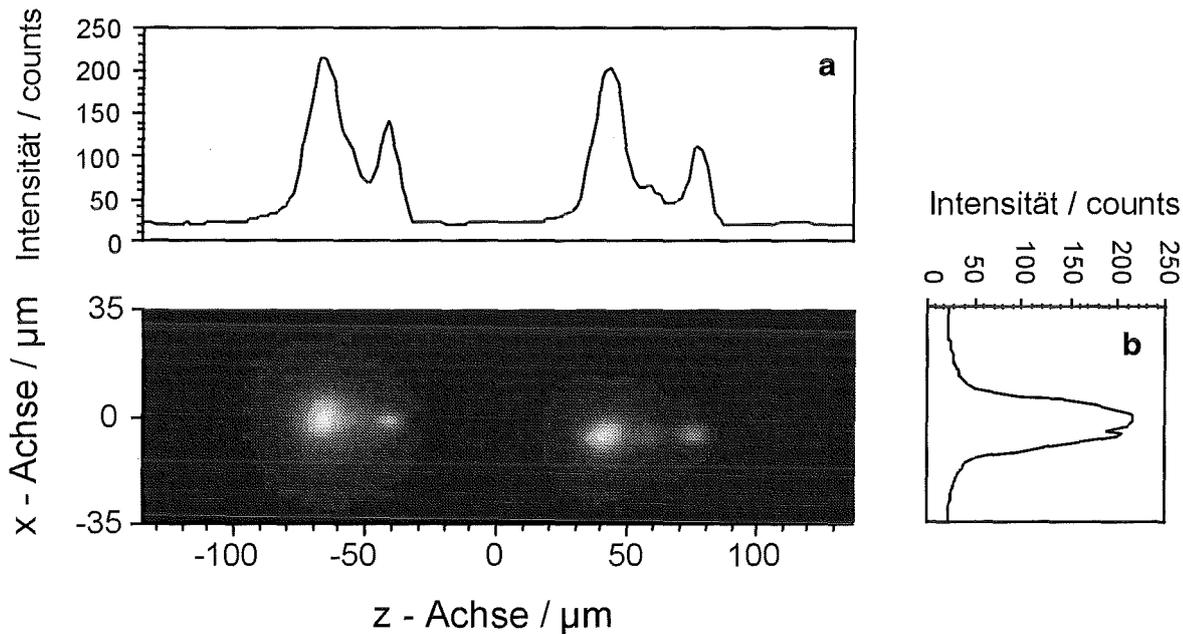


Abb. 5.4: CCD-Bild von Breakdown-Ereignissen (Objektgröße pro Pixel: $2,7 \mu\text{m}$) in einer Dispersion von Polystyrol-Referenzkolloiden mit $D = 19 \text{ nm}$ ($c = 4 \text{ ppb}$) als Folge eines einzelnen Laserpulses [Kim *et al.*]

a Projektion der Bildintensitäten auf die y-z Ebene; b Projektion der Bildintensitäten auf die x-y Ebene

Bei der optischen Analyse der aufgezeichneten Intensität pro Pixel der CCD-Kamera wird der Untergrund um die Plasmen-Bereiche zu $23,0 \pm 0,6$ Counts pro Pixel bestimmt. Dem gegenüber weisen die Plasmenbereiche selbst Intensitäten von bis zu 250 Counts pro Pixel auf. Zur Registrierung von Plasmaereignissen wird ein Schwellenwert für die Intensität pro Pixel von Plasmenbereichen von 30 Counts gesetzt. Unter Verwendung dieses Schwellenwerts kann das für die Meßdatenerfassung und -analyse eingesetzte Computerprogramm (Optimas, Version 6.0) die Flächen, x-z Koordinaten und Helligkeitsintensitäten der Plasmenbereiche bestimmen. Die Bestimmung der Flächenausdehnung der Plasma-Lichtemissionen und der x-z Koordinaten wird dabei über die Ein-

blendung eines kalibrierten Längenmaßstabs ermöglicht. Das System kann Einzel- und Mehrfach-Ereignisse trennen und die obigen Plasmakenndaten einzeln bestimmen.

5.2.3. Plasmazündbereiche

Entsprechend der statistischen Häufigkeit an einem bestimmten Ort im optischen Fokus ein Breakdown-Ereignis an einem Partikel zu beobachten, wird der bestimmbare Plasmazündbereich mit einer ausreichenden Zahl der pro Messung verwendeten Laserpulse charakterisiert. Zur Bestimmung der zweidimensionalen Projektion des Plasmaereignisvolumens der Polystyrol-Referenzkolloide wird jede der Proben solange gemessen, bis rund 8000 Plasmaereignisse detektiert worden sind. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, ändert sich die Ausdehnung des Plasmaereignisvolumens für mehr als 8000 Plasmaereignisse nicht. In Abb. 5.5 sind die x-z Plasmaschwerpunktskoordinaten von 8000 einzelnen Plasmaereignissen, die für verschiedene monodisperse Polystyrol-Referenzkolloiden detektiert werden, als Punkte in der x-z Ebene dargestellt. Die Bilder in Abb. 5.5 zeigen eine Vergrößerung des Plasmazündbereichs mit der Partikelgröße. Entsprechend theoretischer Abschätzungen (s. Kap. 3.3. und Tab. 9.6) nimmt die partikelgrößenabhängige Ausdehnung des Plasmazündbereiches wesentlich signifikanter in der Laserstrahlachse (z Achse) als in der x Achse zu. Aus diesem Grund werden zur Partikelgrößenbestimmung die in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers unterschiedlichen effektiven Fokusslängen in z Richtung (Zündlängen) verwendet.

5.2.4. Ausdehnung des Plasmazündbereichs in der Laserstrahlachse

Zur Bestimmung der partikelgrößenabhängigen Plasmazündbereiche wird die Ausdehnung der Zündlänge, $L_z(P)$, ermittelt, wobei 99,7 % der Plasmaereignisse im Fokus beobachtet werden. Dies ist in Abb. 5.6 verdeutlicht, in der als Beispiel für Partikeln mit 50 nm und 155 nm im Durchmesser die entsprechenden Histogramme der örtlichen Plasmaverteilungen dargestellt sind. Man kann die Verbreiterung der Plasmaverteilung mit der Zunahme des Partikeldurchmessers und die daraus resultierende Zunahme der Zündlänge deutlich erkennen (s. auch Abb. 5.5).

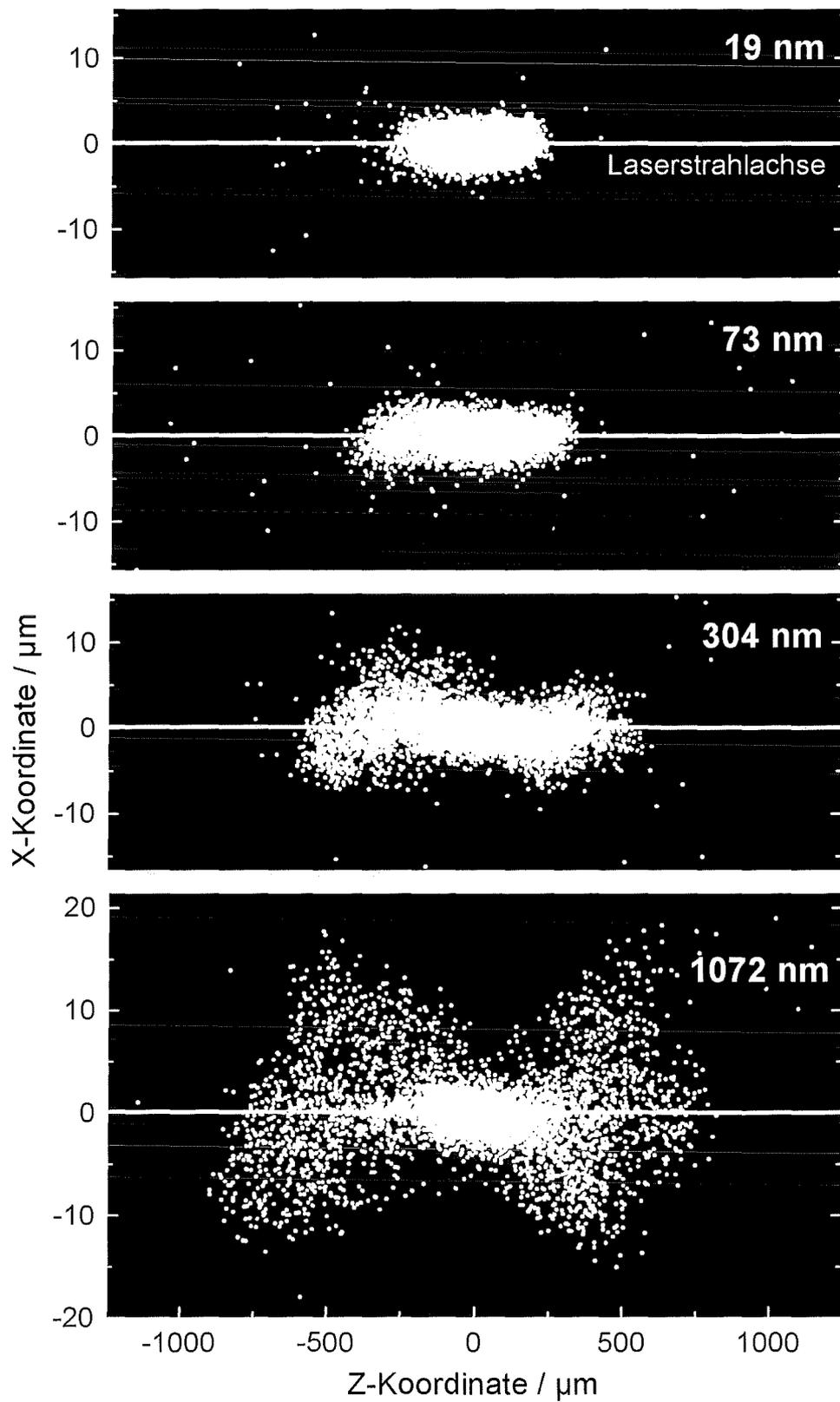


Abb. 5.5: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in ausgewählten Dispersionen von Polystyrol-Referenzkolloiden

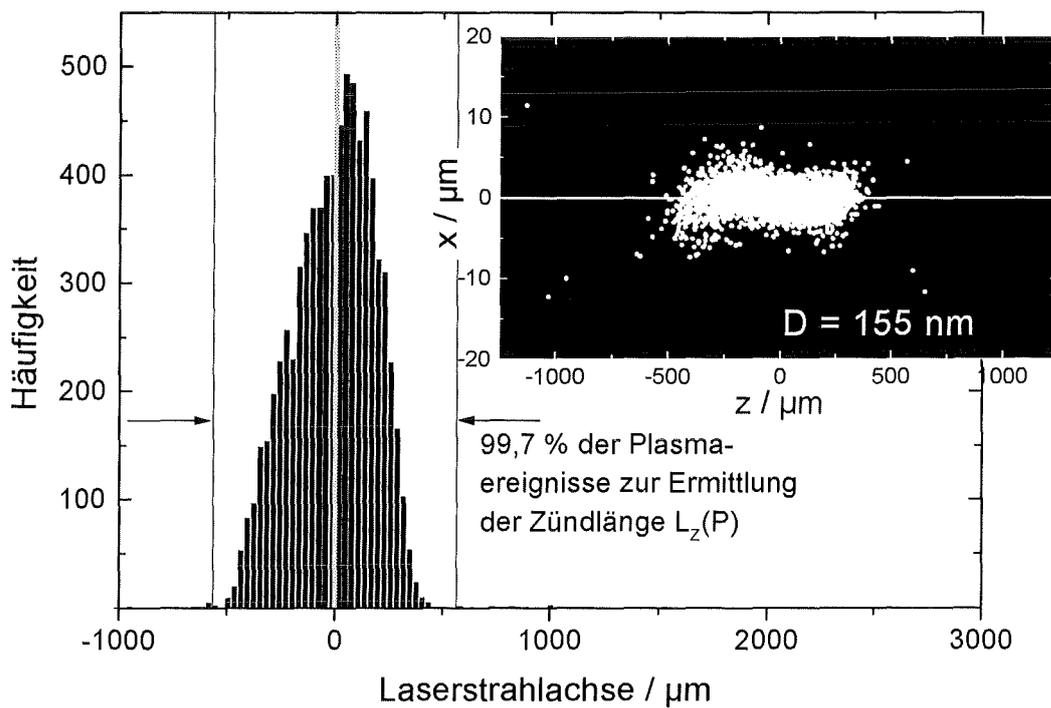
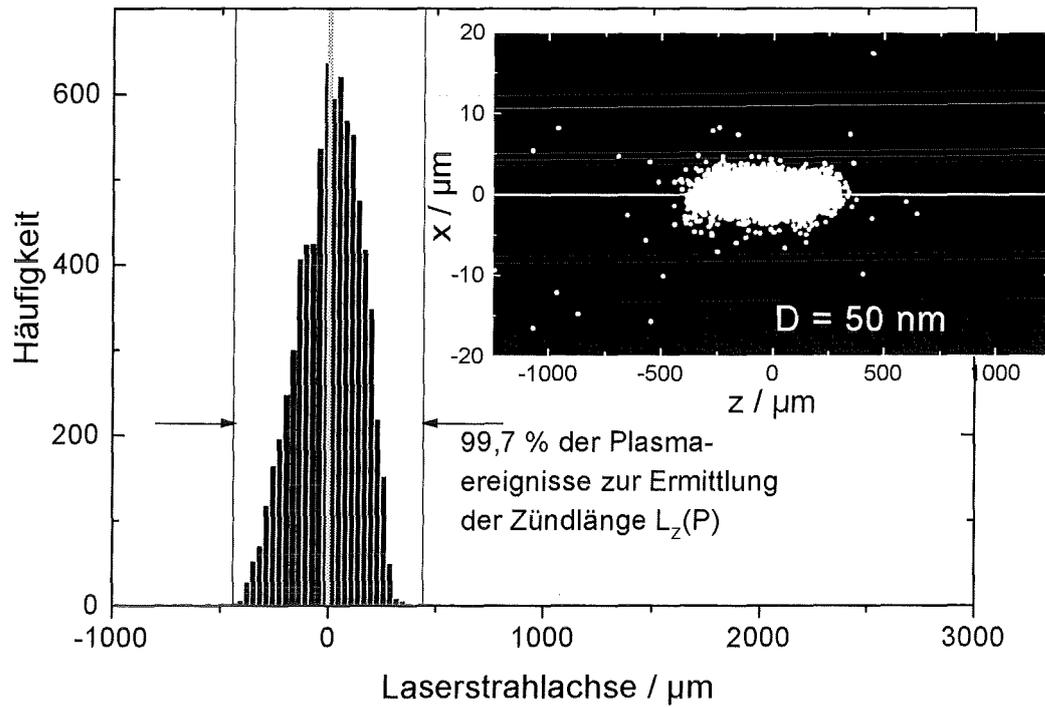


Abb. 5.6: Histogramme der Plasmenkoordinaten in Laserstrahlachse und die daraus ableitbare Zündlänge $L_z(P)$ der 50 nm und 155 nm Partikeln

Für die exemplarisch in Abb. 5.6 dargestellten Histogramme ergeben sich die $L_z(P)$ -Werte für die 50 nm und 155 nm Partikeln zu $L_z(50\text{nm}) = 878 \mu\text{m}$ bzw. $L_z(155\text{nm}) = 1132 \mu\text{m}$.

In Abb. 5.7 ist die Verteilung der orts aufgelösten Breakdown-Häufigkeit im Fokus längs der Laserstrahlachse für Polystyrol-Referenzkolloiden mit verschiedenen Durchmessern dargestellt. Die Verteilung der Ortskoordinaten der Breakdown-Ereignisse in der z Achse verbreitert sich mit ansteigendem Durchmesser. Zur Quantifizierung dieser Verbreiterung wird, wie bereits erwähnt, $\pm 3 \sigma$ (99,7 % der Plasmaereignisse) herangezogen. Zur Illustration ist in Abb. 5.7 für jeden Durchmesser der Wert für -3σ markiert. Weiterhin ist eine Veränderung der Verteilungsstruktur zu beobachten. Für die kleinsten Partikel mit einem Durchmesser von 19 nm erhält man eine schmale glockenförmige Verteilung der orts aufgelösten Breakdown-Häufigkeit. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser erstrecken sich zusätzlich die Breakdown-Ereignisse über einen breiteren Achsenbereich des Laserstrahls. Dies liegt daran, daß Partikel mit steigender Größe, auch in energieärmeren, äußern Randbereichen des Fokus gezündet werden können.

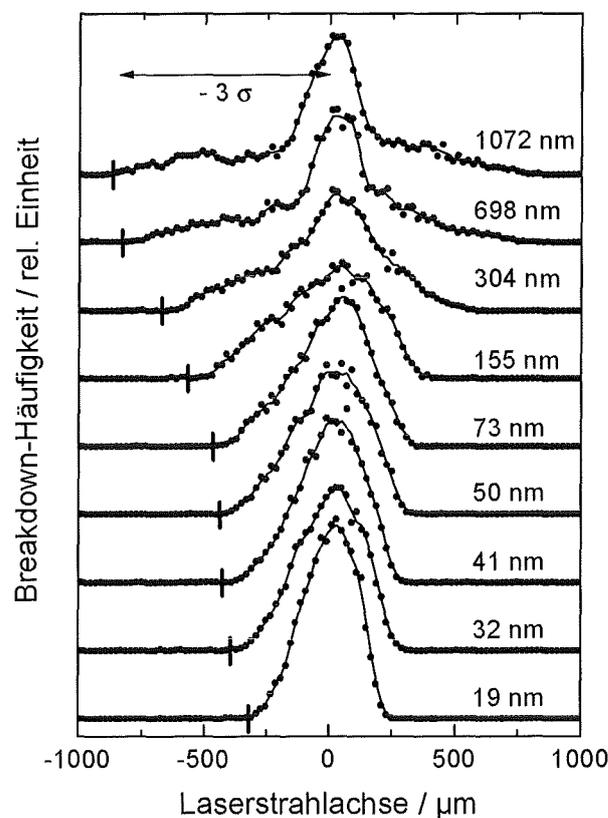


Abb. 5.7: Örtliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse in Laserstrahlachse

Die für die Polystyrol-Referenzkolloiden bestimmten Zündlängen sind in Abb. 5.8 in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser dargestellt. Diese Zündlängen können als Kalibrierparameter verwendet werden, worauf in Kapitel 5.4. näher eingegangen wird.

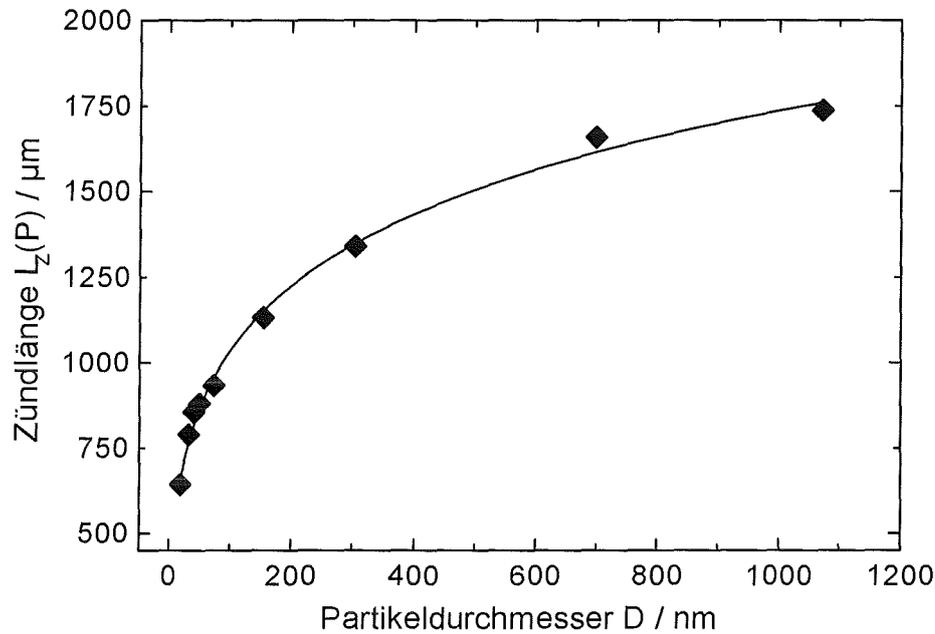


Abb. 5.8: Zündlänge in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

5.2.5. Einfluß der Partikelkonzentration auf die Zündlänge

Zur Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit der Zündlänge werden unterschiedliche Partikelkonzentrationen vermessen. Es zeigt sich, daß die hierbei ermittelten Zündlängen nicht von der Partikelkonzentration abhängen. Die bestimmten Zündlängen streuen lediglich bis maximal $\pm 12\%$ um einen Mittelwert. Exemplarisch hierfür sind in Abb. 5.9 die Resultate für Dispersionen mit Partikeln des Durchmessers 19 nm, 155 nm und 1072 nm illustriert.

Die mit der optischen Registrierung der Plasmaereignisse ermittelten Zündlängen hängen lediglich von der Partikelgröße ab. Im Unterschied zu den sowohl von der Partikelgröße als auch -konzentration abhängenden photoakustischen Piezo-Amplituden-Verteilungen ist mittels der Zündlängenbestimmung eine Partikelgrößenermittlung von Kolloiden in Proben mit unbekannter Kolloidkonzentration möglich.

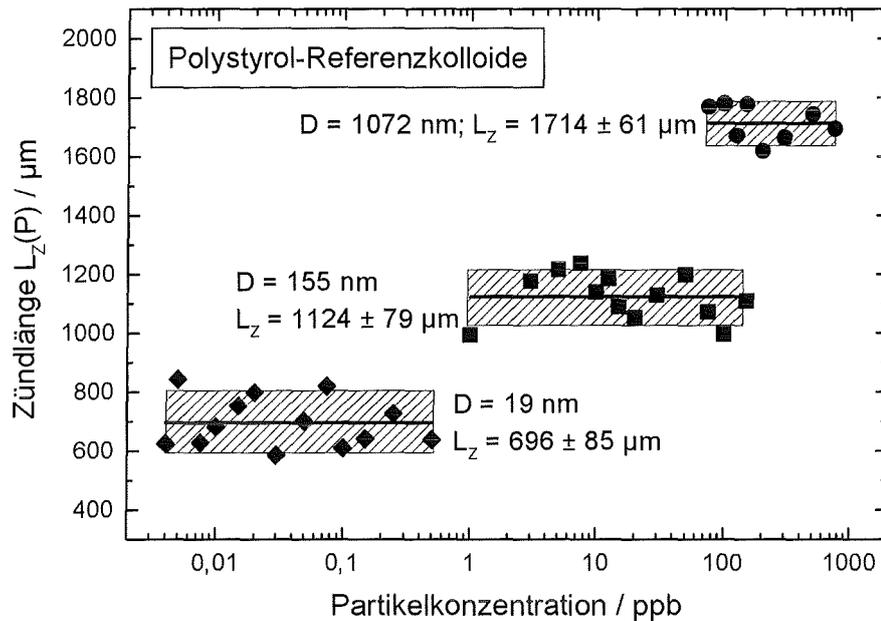


Abb. 5.9: Zündlänge in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration für 19 nm, 155 nm und 1072 nm Polystyrol-Referenzkolloiden

5.3. Vergleich der theoretischen und experimentellen Plasmazündbereiche

Nach der Theorie kann die Flächenleistungsdichte im optischen Fokus eines Laserstrahls mit einem Strahlprofil im TEM₀₀-Mode berechnet werden. Dabei werden die Äquipotentialflächen der Energiedichte $I_A(r,z,t=0)$ zum Zeitpunkt $t=0$ nach Gl. 5.1 berechnet [Scherbaum, 1997; Scherbaum, 1998]. An den Rändern der in Abb. 5.11 eingezeichneten Graustufen treten die gleichen maximalen Leistungsdichten im optischen Fokus des Laserstrahls auf. In Abb. 5.10 ist die Darstellung der maximalen Leistungsdichte im optischen Fokus eines Laserstrahls im TEM₀₀-Mode gezeigt.

$$I_A(r,z,t) = \frac{4 \cdot E_0}{\pi^2 \cdot \tau \cdot \omega^2} \cdot \exp\left(-2 \cdot \left(\frac{r^2}{\omega^2}\right)^2\right) \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{t^2}{\tau^2}\right) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

mit

$$\omega^2 = \omega_F^2 \cdot \left(1 + 2 \cdot \left(\frac{z \cdot \lambda}{\pi \cdot n \cdot \omega_F^2}\right)^2\right)$$

ω_F : $1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte in der Fokustaille;

n : Brechzahl des Mediums;

E_0 : Laserpulsenergie;

f : Linsenbrennweite

λ : Laserwellenlänge

r, z : Zylinderkoordinaten

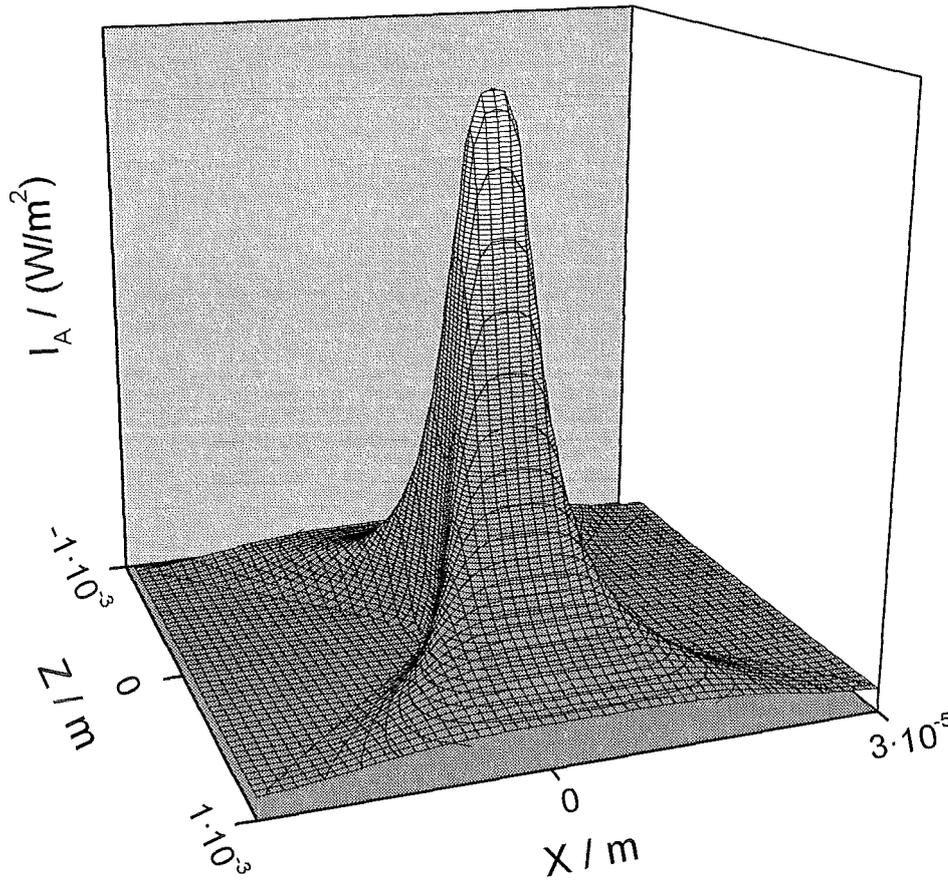


Abb. 5.10: Darstellung der maximalen Leistungsdichte im optischen Fokus eines Laserpulses (TEM_{00} -Mode)

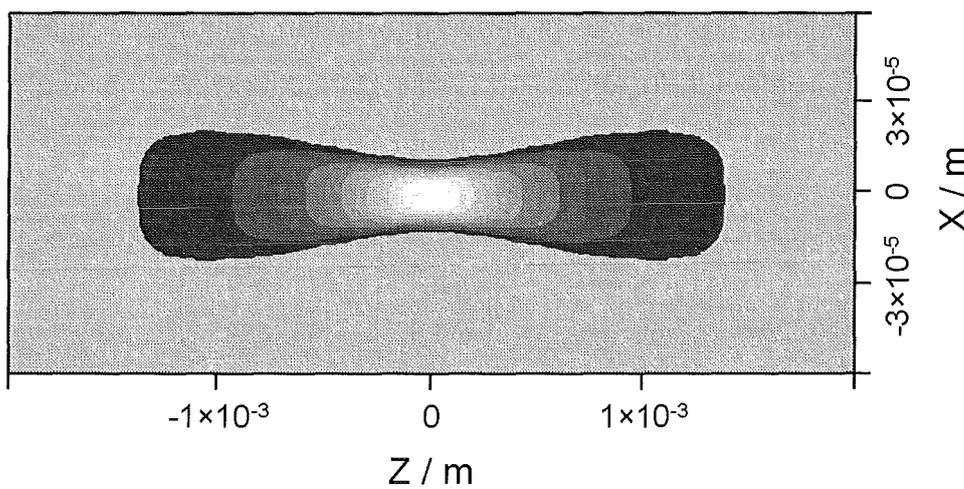


Abb. 5.11: Konturdarstellung der Flächenleistungsdichte im optischen Fokus eines Laserstrahls (TEM_{00} -Mode)

Wie ein Vergleich der in Abb. 5.5 dargestellten Plasmazündbereiche mit dem Konturplot in Abb. 5.11 ergibt, lassen sich die experimentellen Plasmazündbereiche hinreichend durch die theoretische Voraussage der Zündbereiche beschreiben. So zeigt sich, daß für die kleinen Partikel, an denen nach der Theorie nur in Bereichen hoher Leistungsdichte ein Plasma gezündet werden kann, die Plasmazündbereiche im Zentrum des optischen Fokus liegen und eine elliptische Gestalt aufweisen. Dem gegenüber sollten nach der Theorie an großen Partikeln auch Plasmaereignisse in Bereichen geringerer Leistungsdichte beobachtet werden. In diesen Bereichen geringerer Leistungsdichte weisen die Konturlinien in Abb. 5.11 eine "hantelförmige" Gestalt auf, was mit den in Abb. 5.5 für die größeren Partikel bestimmten Plasmazündbereichen korreliert.

5.4. Kalibration der Partikelgröße anhand der Zündlänge

Um die Laser-induzierte Breakdown-Detektion im Hinblick auf die Partikelgrößenbestimmung *a priori* unbekannter Proben einzusetzen, werden die Zündlängen $L_z(P)$ gegen den Partikeldurchmesser D in doppelt-logarithmischer Form in Abb. 5.12 aufgetragen.

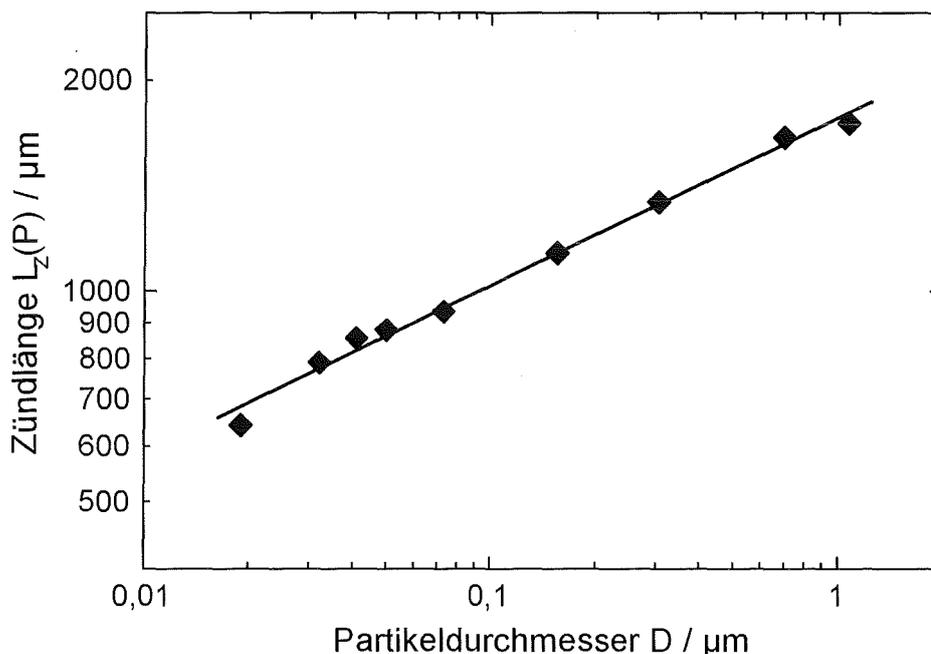


Abb. 5.12: Zündlänge in Laserstrahlrichtung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Wie sich aus Abb. 5.12 ergibt, nehmen die Zündlängen bei dieser Art der Darstellung linear mit dem Partikeldurchmesser zu, so daß die Beziehung nach Gl. 5.2 zwischen der Zündlänge und dem Partikeldurchmesser erstellt werden kann.

$$\log L_Z(P) = a + b \log D \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Durch Anpassung dieser Funktion an die Datenpunkte werden für das hier verwendete System die Parameter $a = 3,25$ und $b = 0,24$ ermittelt. Diese Kalibrationsfunktion wird als Grundlage für die Partikelgrößenbestimmung der in realen Systemen enthaltenen Kolloide verwendet.

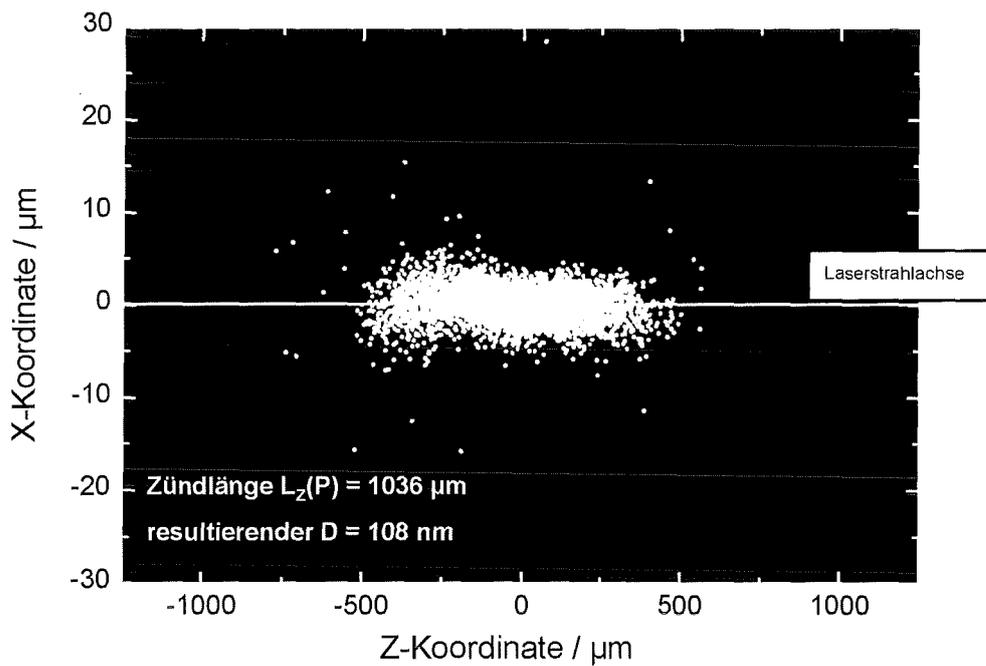
5.5. Vergleich der Partikelgrößenbestimmung mittels LIBD und Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Um die Methode zur direkten Partikelgrößenbestimmung mittels der LIBD mit einer Streulichtmethode (PCS) zu vergleichen, wird für jede dieser Methoden eine bimodale und eine trimodale Dispersion unter Verwendung von Polystyrol-Referenzkolloiden mit 19 nm, 155 nm und 698 nm im Durchmesser hergestellt.

Die für beide Meßsysteme verwendeten Dispersionen setzen sich jeweils aus den selben Partikelgrößen zusammen. Dabei wird für die bimodale Dispersion eine Mischung aus 19 + 155 nm Partikeln und für die trimodale Dispersion eine Mischung aus 19 + 155 + 698 nm Partikeln im Durchmesser angesetzt. Da die Nachweisgrenzen der beiden Methoden stark differieren ist es notwendig unterschiedliche Partikelkonzentrationen zu verwenden. Dabei werden die Konzentrationen der unterschiedlichen Polystyrol-Partikeln so eingestellt, daß der Quotient aus der Konzentration und der zugehörigen methodenabhängigen Nachweisgrenze (LOD) annähernd identisch ist. Zur Einstellung der Konzentration werden willkürlich zwei Quotienten (bimodale Disp.: ca. 40; trimodale Disp.: ca. 80) ausgewählt. In Tab. 5.1 sind die für die beiden Methoden jeweils eingesetzten Konzentrationen, Nachweisgrenzen und die dazugehörigen Quotienten aus den verwendeten Partikelkonzentrationen und der Nachweisgrenze angegeben.

Tab. 5.1: Verwendete Konzentrationen (c) und aus der Nachweisgrenze (LOD) resultierende Quotienten (c/LOD) für die bi- und trimodalen Dispersionen

D (nm)	LIBD c (ppb)	LIBD LOD (ppt)	Quotient c/LOD	PCS c (ppb)	PCS LOD (ppb)	Quotient c/LOD
19	0,07	1,60	44	$531,0 \cdot 10^3$	$11,3 \cdot 10^3$	47
155	5,6	133,0	42	352,0	8,8	40
19	0,14	1,60	88	$1062,0 \cdot 10^3$	$11,3 \cdot 10^3$	94
155	11,2	133,0	84	704,0	8,8	80
698	136	1840	74	$2020,0 \cdot 10^3$	26,7	76

**Abb. 5.13:** Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in der bimod. Dispersion

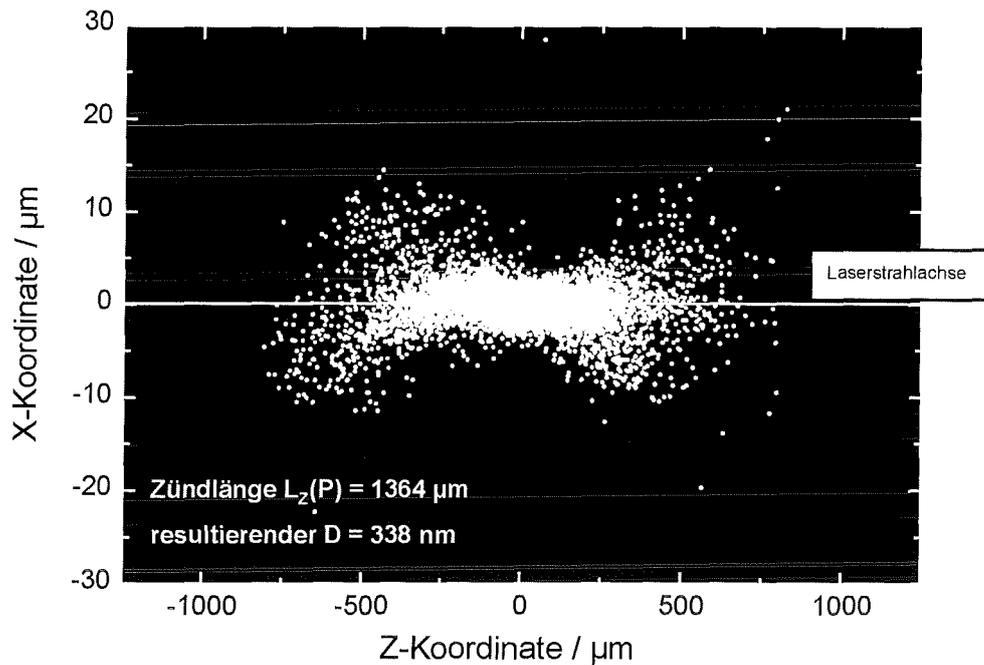


Abb. 5.14: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in der trimod. Dispersion

In den Abbn. 5.13 und 5.14 werden die Koordinatenschwerpunkte der Plasmenaufnahmen der bimodalen bzw. der trimodalen Partikel-Dispersion gezeigt. Die über die Zündlänge ermittelten mittleren Durchmesser liegen bei der bimodalen Dispersion bei 108 nm (s. Abb. 5.13) und bei der trimodalen bei 338 nm (s. Abb. 5.14). Mittels der PCS werden die mittleren Partikelgrößen in den für diese Methode präparierten bimodalen Probe zu 103 nm und in der trimodalen zu 342 nm bestimmt. Die erhaltenen mittleren Partikeldurchmesser beider Partikelgrößenbestimmungsmethoden sind sehr gut vergleichbar, allerdings für sehr unterschiedliche Partikelkonzentrationen. Die Partikelgrößenbestimmung mittels der LIBD steht in Einklang mit den Resultaten der PCS (s. auch Kap. 7.2.).

5.6. Simultane Quantifizierung von Partikelkonzentrationen und -durchmessern mit der LIBD

Mit der hier beschriebenen Methode der optischen Breakdown-Detektion ist es möglich, die mittleren Partikelgrößen in kolloidalen Dispersionen zu bestimmen. Zu betonen ist hierbei, daß diese Methode sehr kleine Kolloide mit einer deutlich besseren Nach-

weisgrenze als bei z.B. Streulichtmethoden erfaßt werden können. So ist z.B. die Nachweisgrenze der optischen Breakdown-Detektion bei Partikeln mit 19 nm um mehr als sechs Größenordnungen besser als bei der Photonenkorrelationsspektroskopie.

Somit ist es möglich, auch in natürlichen Wässern Kolloide zu detektieren und über die Zündlänge, $L_z(P)$, die mittleren Partikelgrößen nach Gl. 5.2 zu bestimmen. Zur Berechnung der Partikelkonzentration von Kolloiden in unbekanntem Proben wird, unter Zuhilfenahme des aus der Zündlänge abgeleiteten mittleren Partikeldurchmessers das entsprechende effektive Fokusvolumen, $V_{F, \text{eff.}}(P)$, nach Gl. 3.25 (s. Kap. 3.3.) berechnet. Unter Verwendung der Beziehung zwischen dem effektiven Fokusvolumen und der beobachteten Breakdown-Häufigkeit, W_{Bd} , kann die Partikelkonzentration nach Gl. 5.3 bestimmt werden.

$$c_P = \left(1 - (1 - W_{\text{Bd}})^{\frac{V_P}{V_{F, \text{eff.}}(P)}} \right) \cdot \frac{1}{V_P} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

c_P : Konzentration der Kolloide

V_P : Volumen der Kolloide

Diese Gleichung stellt die Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Kolloidkonzentrationen in den realen Systemen dar. Dabei muß aber betont werden, daß zur Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers und des effektiven Fokusvolumens die Kalibrierkurven für Polystyrol-Referenzkolloiden verwendet werden. Weiterhin betrachtet man die Kolloide zur Berechnung als ideal kugelförmig bzw. zylinderförmig (tonhaltiges Wellenbergwasser).

6. Bildung von Kolloiden bei der Hydrolyse von Thorium(IV)

Auf Grund der hohen positiven Ladung zeigen Actinidionen in der tetravalenten Oxidationsstufe (Th(IV), U(IV), Np(IV) und Pu(IV)) schon bei niedrigen pH-Werten eine starke Tendenz zur Hydrolyse. Neben mononuklearen und polynuklearen Hydrolysespezies, bilden sich auch größere, kolloidale Hydrolyseprodukte, sogenannte Eigenkolloide [Kim, 1994; Kim, 1993; Kim, 1991a; Kim, 1986]. Dies kann die Ableitung thermodynamischer Konstanten aus fest/flüssig Phasengleichgewichten erheblich erschweren. Eigenkolloide können ferner zusätzlich zur thermodynamischen Löslichkeit die Actinidionen in Lösung stabilisieren und dadurch einen dominierenden Beitrag zur Migration leisten [Kim, 1994; Kim, 1993; Kim, 1991a; Kim, 1986; Lieser und Kim, 1986; Lieser und Hill, 1992]. Bisher standen jedoch keine zuverlässigen analytischen Methoden zur Verfügung, die eine Quantifizierung von Kolloiden im unteren Nanometer-Größenbereich erlauben.

In der vorliegenden Arbeit wird die mit der Hydrolyse von Th(IV) einhergehende Eigenkolloidbildung, stellvertretend für die vierwertigen Actiniden, untersucht. Zur Hydrolyse von Th(IV) existieren in der Literatur zahlreiche Arbeiten [Baes und Mesmer, 1976; Brown *et al.*, 1983; Grenthe und Lagerman, 1991], die weitgehend auf Titrationsuntersuchungen bei relativ hohen Thorium-Konzentrationen ($\geq 10^{-3}$ mol/L) basieren. Die in der Literatur angegebenen thermodynamischen Konstanten für die Löslichkeitsprodukte von amorphem $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ oder $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$ schwanken um mehrere Größenordnungen [Nabivanets und Kudritskaya, 1964; Ryan und Rai, 1987; Felmy *et al.*, 1991; Östhols *et al.*, 1994]. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt im je nach Vorbehandlung und Alterungszustand unterschiedlichen Kristallinitätsgrad und Hydratwassergehalt des Bodenkörpers [Greiling und Lieser, 1984; Strickert *et al.*, 1983]. Eine weitere Ursache könnte eine unzureichende Abtrennung kolloidaler Spezies bei der fest/flüssig Phasenseparation oder nach der Separation sich erneut bildende Kolloide sein. In Experimenten mit übersättigter Lösung (Ausfällung) werden hohe und bei Experimenten mit untersättigter Lösung (Auflösung) geringere Löslichkeiten beobachtet.

6.1. Untersuchung der Th(IV)-Kolloidbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert in carbonatfreier Lösung

Die Untersuchungen werden in einer Ar-Handschuhbox anhand von Batch-Lösungen im Bereich $\text{pH} = 1 - 10,5$ durchgeführt. Die Th-Gesamtkonzentration in jedem der Batch-Ansätze beträgt dabei $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Zur Darstellung wird eine Stammlösung von Thorium (^{232}Th : $t_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ a) mit einer Konzentration von 1 mol/L durch Auflösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Firma Merck, p.a.) in 0,1 mol/L HNO_3 (Firma Merck, ULTRAPUR) hergestellt. 3 μl (Pipettenfehler ca. $\pm 2\%$) dieser Stammlösung werden in jeweils 300 ml Lösung mit eingestelltem pH-Wert gegeben und somit für die verschiedenen Lösungen eine konstante Konzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L erhalten. Durch die Verdünnung der Stammlösung mit verdünnter Säure wird die bei der Zugabe von Lauge auftretende lokale Überschreitung des einzustellenden pH-Wertes vermieden. Für pH-Werte > 6 erfolgt die pH Einstellung durch Zugabe von verdünnter wässriger NH_3 -Lösung (0,5% - 2,5%). Um die Breakdown-Häufigkeit des Untergrundes möglichst gering zu halten, wird auf die Einstellung der Ionenstärke durch Zugabe von Salz verzichtet. Bis zu einem pH-Wert von 4 ist die Ionenstärke hauptsächlich durch die HNO_3 Konzentration gegeben. Die einzelnen Schritte bei der Herstellung der Lösungen werden im Anhang (s. Kap. 9.1.) beschrieben.

In Abb. 6.1 sind die gemessenen Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Blindproben stellen die Batch-Ansätze direkt vor der Zugabe des Th dar. Im pH-Bereich 1 bis 6 liegt die gemessene Breakdown-Häufigkeit der Blindproben zwischen 0,06 und 0,08. Im basischen pH-Bereich steigt sie dann stetig auf 0,31 an. Der Untergrund wird durch Verunreinigungen der eingesetzten Chemikalien hervorgerufen. Der kontinuierliche Anstieg der Breakdown-Häufigkeit im basischen pH-Bereich resultiert aus der fortschreitenden Zugabe der NH_3 -Lösung. Für die Th-Lösungen erhält man ab pH 3,5 eine signifikante Erhöhung der Breakdown-Häufigkeit gegenüber dem Untergrund. Die Breakdown-Häufigkeit steigt mit zunehmendem pH-Wert drastisch an und erreicht bei einem pH von 4,5 - 5 ein Maximum. Die maximale Breakdown-Häufigkeit von 0,89 nimmt bis pH 10,5 nur geringfügig ab. Die in Abb. 6.1 dargestellten Breakdown-Häufigkeiten der Thorium-Lösungen resultieren aus zwei unabhängigen Meßreihen und spiegeln die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wider.

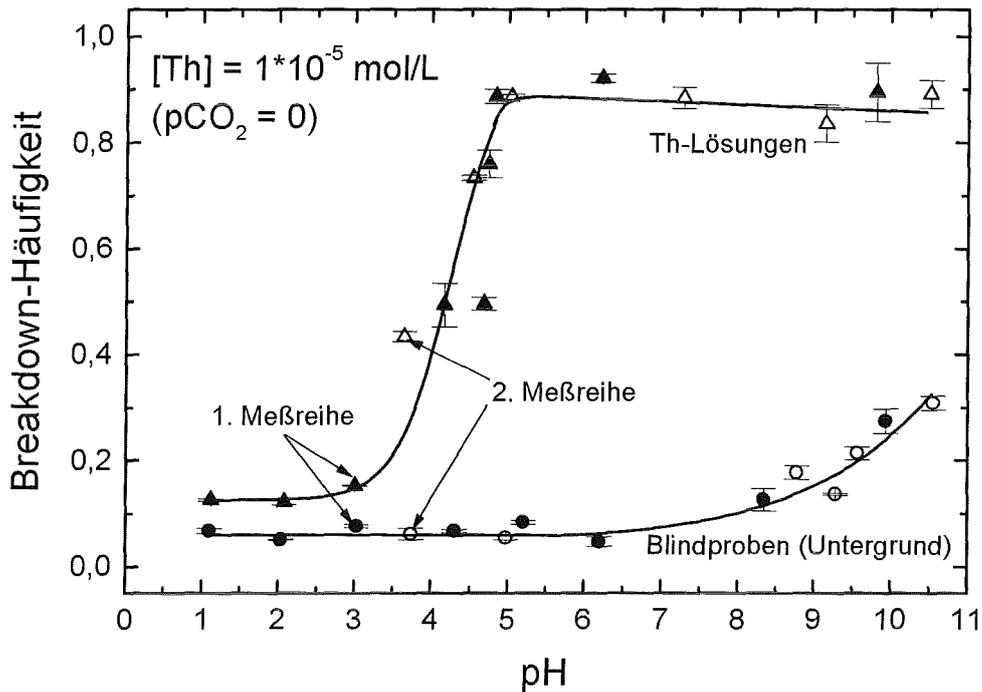


Abb. 6.1: Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH-Wert in carbonatfreier Lösung

In Abb. 6.2 werden die untergrundkorrigierten (s. Kap. 4.4.1., Gl. 4.1) Breakdown-Häufigkeiten (a) der Th-Lösungen und die mittleren Partikeldurchmesser (b) der bei der Hydrolyse gebildeten Th-Eigenkolloiden dargestellt. Die bestimmten Durchmesser liegen bei pH 4 - 5 bei etwa 10 nm und ändern sich bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes nicht signifikant.

Die durch die Bildanalyse bestimmten Zündlängen für die oberhalb von pH 3,5 gebildeten Th(IV)-Eigenkolloiden sind signifikant kleiner als die für 19 nm Polystyrol-Referenzkolloide bestimmte. Da die für die Erzeugung eines Breakdown-Ereignisses erforderlichen Mindest-Flächenleistungsdichten, $I_{th}(P)$, für Polystyrol-Kolloide und Th-Kolloide annähernd gleich sind ($I_{th}(\text{Polystyrol}) : I_{th}(\text{Th}) = 1 : 1,1$ [Knopp, 1996]) kann der Durchmesser der Th-Kolloide anhand der Kalibrierkurve für Polystyrol (s. Kap. 5.4; Abb. 5.12) durch Extrapolation bestimmt werden.

Der Anstieg der Breakdown-Häufigkeit oberhalb von pH 3,5 resultiert aus der Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden durch Überschreitung der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze für $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$. Oberhalb von pH 5 ist sowohl die Breakdown-Häufigkeit als auch der Partikeldurchmesser fast unabhängig vom pH-Wert. Dies liegt daran, daß

keine neuen Th(IV)-Eigenkolloide mehr gebildet werden und die vorhandenen Kolloide nicht koagulieren. Mittels der ICP-MS konnte in der Dispersion nahezu die gesamte Th-Konzentration ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/L) wieder gefunden werden. Trotz der niedrigen Löslichkeit von Th(IV) bei $\text{pH} > 5$ ($< 10^{-8}$ mol/L nach 2 nm-Filtration [Ryan und Rai, 1987; Felmy *et al.*, 1991]), wird in diesen Experimenten fast die gesamte Konzentration von Th kolloidal in Lösung stabilisiert.

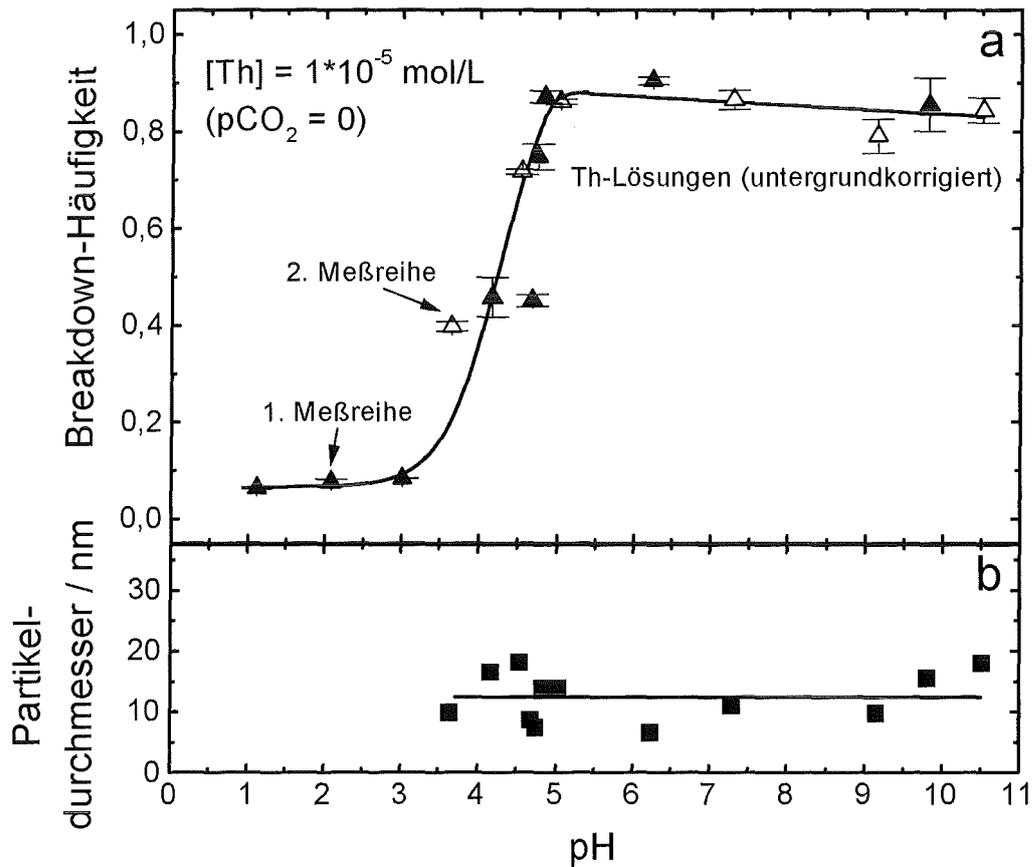


Abb. 6.2: Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden in carbonatfreier Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1)

b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide

6.2. Untersuchung der Th(IV)-Kolloidbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert unter Einfluß des CO₂-Gehaltes der Luft

Zur Untersuchung des Einflusses von Carbonat auf die Bildung und Stabilität von Th(IV)-Kolloiden wird eine Reihe von Batch-Experimenten in Kontakt mit der Luft (0,03 % CO₂) durchgeführt. Ähnlich, wie bei den Experimenten in der Ar-Handschuhbox wird hier in einer Laminar-Flow-Box ("Clean-Bench") ebenfalls eine Th-Stammlösung mit einer Th-Konzentration von 1 mol/L durch Auflösung von Th(NO₃)₄·5H₂O (Firma Merck, p.a.) in 0,1 mol/L HNO₃ (Firma Merck, ULTRAPUR) hergestellt. Weiterhin wird bei den verschiedenen Batch-Experimenten genau wie bei denen unter CO₂-Ausschluß durchgeführten verfahren.

In Abb. 6.3 sind die Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH graphisch dargestellt. Die Breakdown-Häufigkeit des Untergrunds liegt bis pH 6 zwischen 0,01 und 0,03 und steigt dann auf einen Wert von 0,22 an. Die bei diesen Experimenten erhaltenen Untergrund-Werte liegen etwas niedriger als bei den Experimenten in der Ar-Handschuhbox. Dies mag daran liegen, daß bei der Herstellung der Proben in einer Laminar-Flow-Box ein möglicher Eintrag von Partikeln aus der Boxenatmosphäre nicht stattfindet. Wie bei den Experimenten unter CO₂-Ausschluß (Kap. 6.1.) wird auch an Luft mit Erhöhung des pH-Wertes ein Anstieg der Breakdown-Häufigkeit beobachtet. Das Maximum der Breakdown-Häufigkeit von 0,89 wird ebenfalls bei pH 4,5 erreicht. Oberhalb pH 4,5 fällt mit zunehmendem pH-Wert die Breakdown-Häufigkeit auf einen Wert von 0,43 ab.

Eine Th-Sorption an der Gefäßwand, oder eine Ausfällung von Th wird durch die quantitative Analyse des Th in der Lösungsphase mittels ICP-MS ausgeschlossen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit wird das gesamte eingesetzte Th ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/L) fast vollständig in den verschiedenen Lösungen wieder gefunden. Im Anhang (s. Tab. 9.8) sind die Analysenergebnisse der ICP-MS zusammengefaßt.

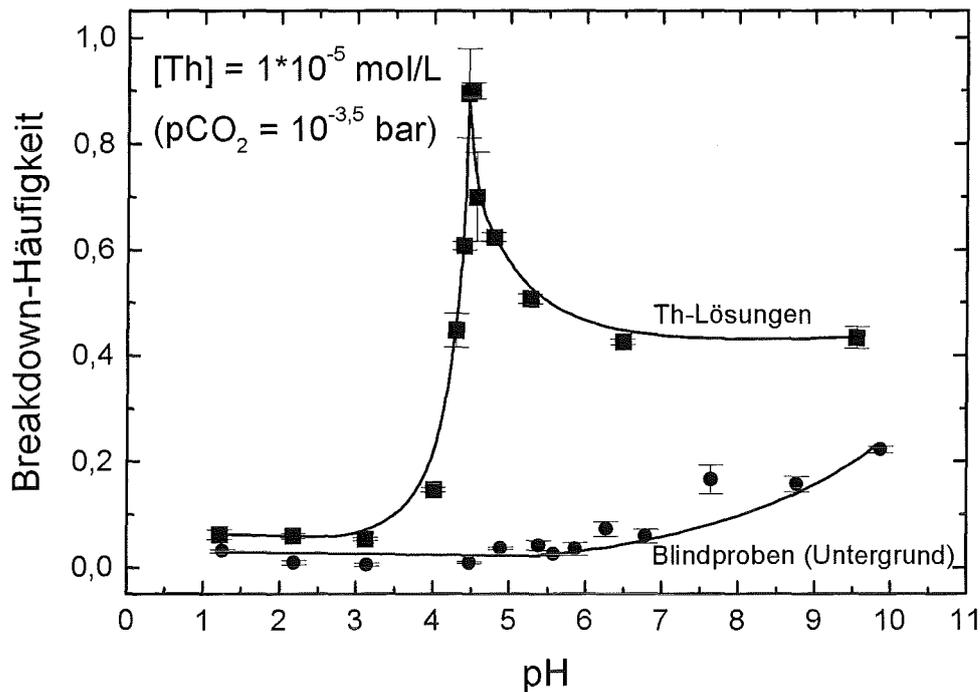


Abb. 6.3: Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH-Wert unter atmosphärischem CO_2 -Partialdruck

In Abb. 6.4 werden die untergrundkorrigierten (Gl. 4.1) Breakdown-Häufigkeiten (a) der Th-Lösungen und die mittleren Partikeldurchmesser (b) der bei der Hydrolyse gebildeten Th(IV)-Eigenkolloiden dargestellt. Bei pH 4 wird der mittlere Durchmesser zu ca. 20 nm bestimmt. Der Partikeldurchmesser erreicht im Maximum der Breakdown-Häufigkeit bei einem pH-Wert von 4,5 einen Wert von ca. 10 nm. Dieser Durchmesser um 10 nm stimmt mit dem bei den Experimenten unter CO_2 -Ausschluß überein. Oberhalb pH 5 steigt der Partikeldurchmesser auf etwa 18 nm an.

Der Anstieg der Breakdown-Häufigkeit ist mit einem Anstieg der Th(IV)-Eigenkolloidanzahl-dichte zu beschreiben. Oberhalb pH 4,5 überwiegt die Koagulation der vorhandenen Kolloide zu größeren Partikeln, die Partikelanzahl-dichte nimmt ab und die Breakdown-Häufigkeit sinkt. Ab pH 6,5 bleibt die Breakdown-Häufigkeit bei einem Wert um ca. 0,3 (untergrundkorrigiert) konstant. Die Th(IV)-Eigenkolloide scheinen eine stabile Kolloidgröße erreicht zu haben und nicht weiter zu koagulieren. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit dem in der Literatur beschriebenen Entstehungsweg von Th(IV)-Eigenkolloiden [Knopp, 1996].

Der zu Beginn der Hydrolyse bestimmte mittlere Partikeldurchmesser wird noch stark von den zwar wenigen, aber größeren Partikeln ($D = 24 \pm 1$ nm) des Untergrundes bestimmt. Mit Zunahme der frisch gebildeten kleinen Th(IV)-Eigenkolloide verschiebt sich der mittlere Partikeldurchmesser zu kleineren Werten (ca. 10 nm), da dieser stark von der bedeutend größeren Anzahl der kleinen Th-Kolloiden dominiert wird. Durch die später auftretende Koagulation der vorhandenen Kolloide steigt der ermittelte Durchmesser auf einen Wert von etwa 18 nm an.

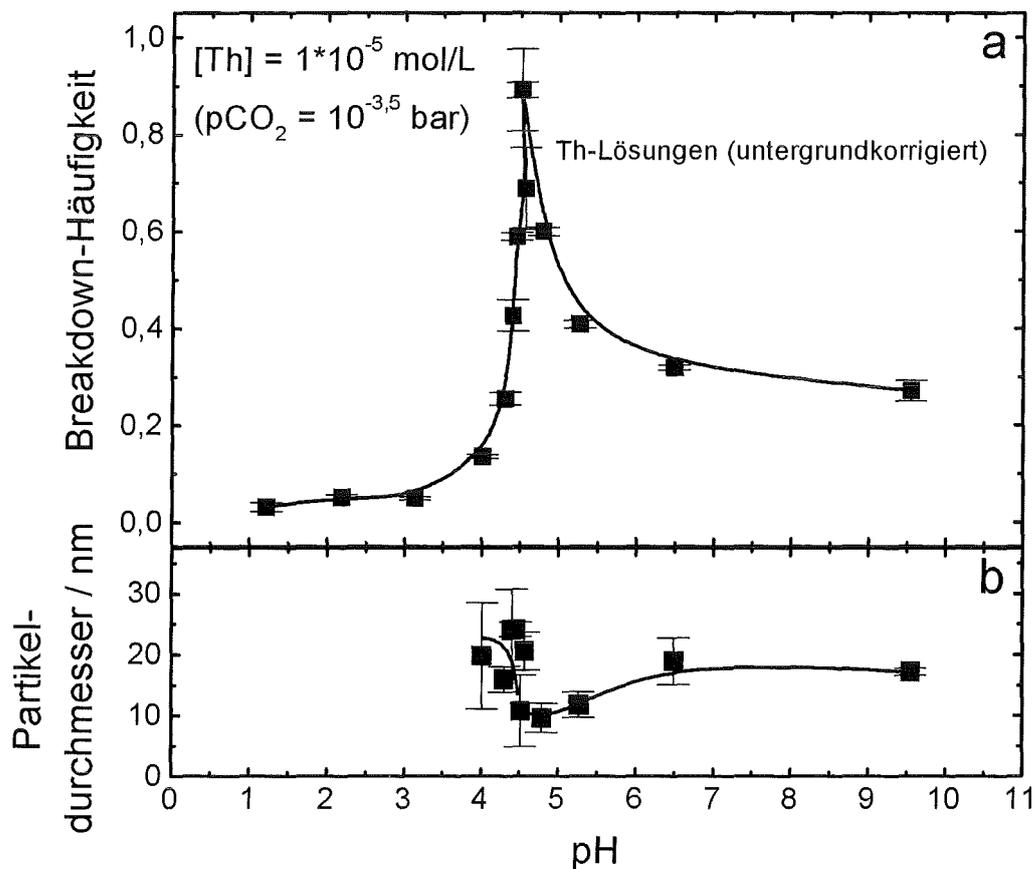


Abb. 6.4: Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden in Lösungen unter atmosphärischem CO_2 -Partialdruck in Abhängigkeit vom pH-Wert
 a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1)
 b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide

Um die zeitliche Stabilität der gebildeten Thoriumkolloide zu untersuchen, werden weitere Messungen der Lösungen nach 21 Tagen durchgeführt. In Abb. 6.5 sind die beiden Breakdown-Häufigkeitskurven und die mittleren Partikeldurchmesser in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

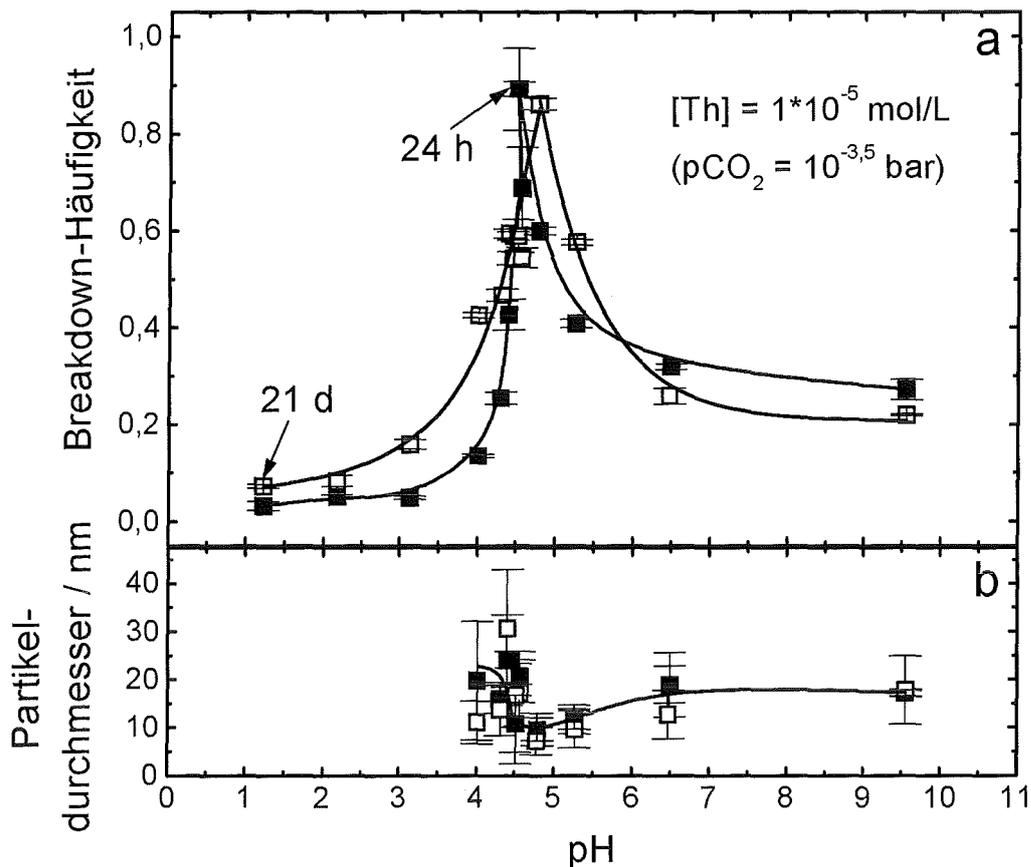


Abb. 6.5: Stabilität der bei der Hydrolyse gebildeten Th(IV)-Eigenkolloide über einen Meßzeitraum von 21 Tagen

a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1)

b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide

Über den betrachteten Zeitraum von 21 Tagen bleiben die gebildeten Kolloide stabil. Im sauren pH-Bereich bilden sich noch geringfügig Kolloide nach und die gemessene Breakdown-Häufigkeit der Proben steigt an. Im höheren pH-Bereich bleiben die Breakdown-Häufigkeiten weitgehend konstant. Die Partikeldurchmesser bleiben im Rahmen des Fehlers über den betrachteten pH-Bereich konstant.

Der Vergleich der Experimente unter CO_2 -Ausschluß und in Luft ($pCO_2 = 10^{-3,5} \text{ bar}$) ist in Abb. 6.6 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß sich im pH-Bereich von 4,5 bis 5,0 maximale Werte der gemessenen Breakdown-Häufigkeit in beiden Experimenten befinden und quantitativ identisch sind. Ab einem pH-Wert von 5 verhalten sich die Experimente jedoch völlig unterschiedlich. Während die Breakdown-Häufigkeit unter CO_2 -Ausschluß annähernd erhalten bleibt, sinkt diese bei einem CO_2 -Anteil von 0,03 % stark ab.

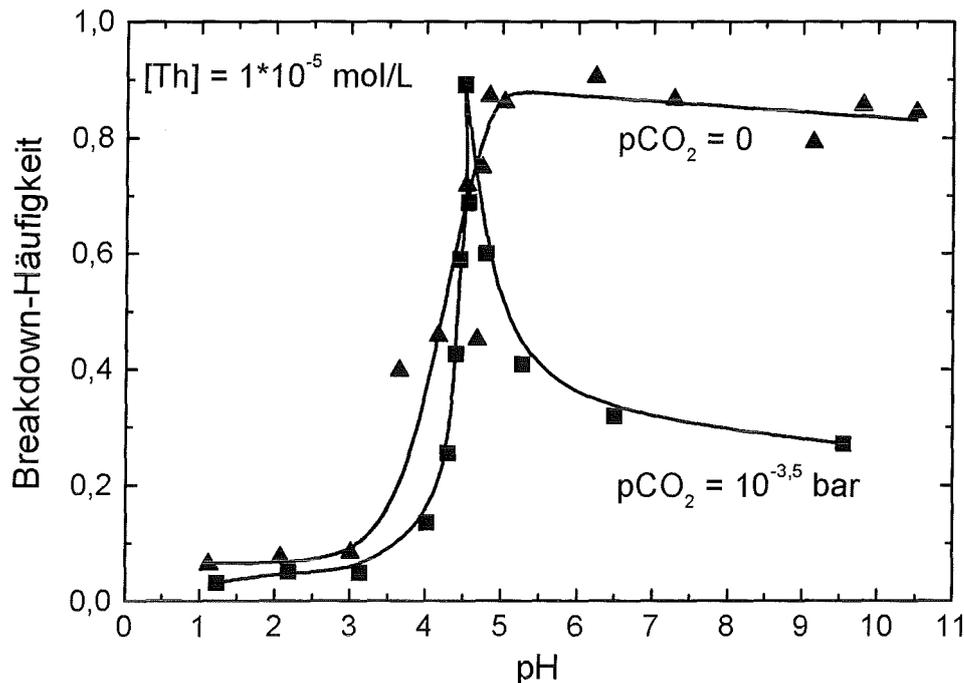
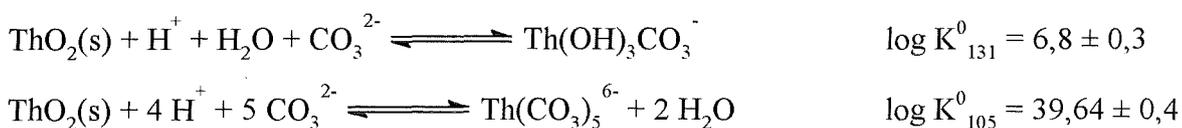


Abb. 6.6: Vergleich der Breakdown-Häufigkeiten von unter CO₂-Ausschluß bzw. unter Luft gebildeten Th(IV)-Eigenkolloiden

Die unterschiedlichen Ergebnisse an Luft gegenüber CO₂-freien Bedingungen lassen sich nicht mit der Auflösung der Th(IV)-Kolloide zugunsten mononuklearer Carbonat- oder Hydroxocarbonatkomplexe erklären. Östhols *et al.* beschreiben den Einfluß von Carbonat auf die Löslichkeit von mikrokristallinem ThO₂·xH₂O in 0,5 M NaClO₄ unter pCO₂ = 0,1 bzw. 1 bar mit folgenden Reaktionen und Konstanten bei einer Ionenstärke von I = 0 [Östhols *et al.*, 1994]:



Die mit diesen Konstanten und den von [Östhols *et al.*, 1994] angegebenen Hydrolysekonstanten berechnete thermodynamische Löslichkeit von Th(IV) wird in pH-Abhängigkeit bei Abwesenheit von Carbonat und einem CO₂ Partialdruck von 10^{-3,5} bar bei einer Ionenstärke von I = 10⁻⁴ M in Abb. 6.7 gezeigt. Bei einer Th-Konzentration von 10⁻⁵ M wird die Löslichkeitsgrenze für ThO₂ gemäß Abb. 6.7 ab einem pH-Wert von 3,7 überschritten. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Anstieg der Breakdown-

Häufigkeit in carbonatfreien und -haltigen Medien oberhalb pH 3,5. Weiterhin sind die Lösungsspezies $1yz$ ($\text{Th}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4-y-2z}$) in Abb. 6.7 dargestellt. Es ist ersichtlich, daß ein Carbonateinfluß auf die Thorium-Löslichkeit erst ab einem pH von 7,5 bei einer Th-Konzentration von $10^{-6,1}$ M auftritt. Bei der hier verwendeten Th-Konzentration ($[\text{Th}(\text{IV})] = 10^{-5}$ M) sollte ein Carbonateinfluß auf die Th-Löslichkeit erst ab pH 9,8 entstehen. Die Abnahme der Breakdown-Häufigkeit ab pH 4,5 bei den Experimenten mit einem CO_2 Partialdruck von $10^{-3,5}$ bar läßt sich daher nicht zurückführen auf eine Auflösung der Kolloide auf Grund der Bildung gemischter Hydroxo-Carbonatspezies $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$. Vielmehr bilden sich größere Kolloide, und damit sinkt deren Anzahl und dadurch die Breakdown-Häufigkeit.

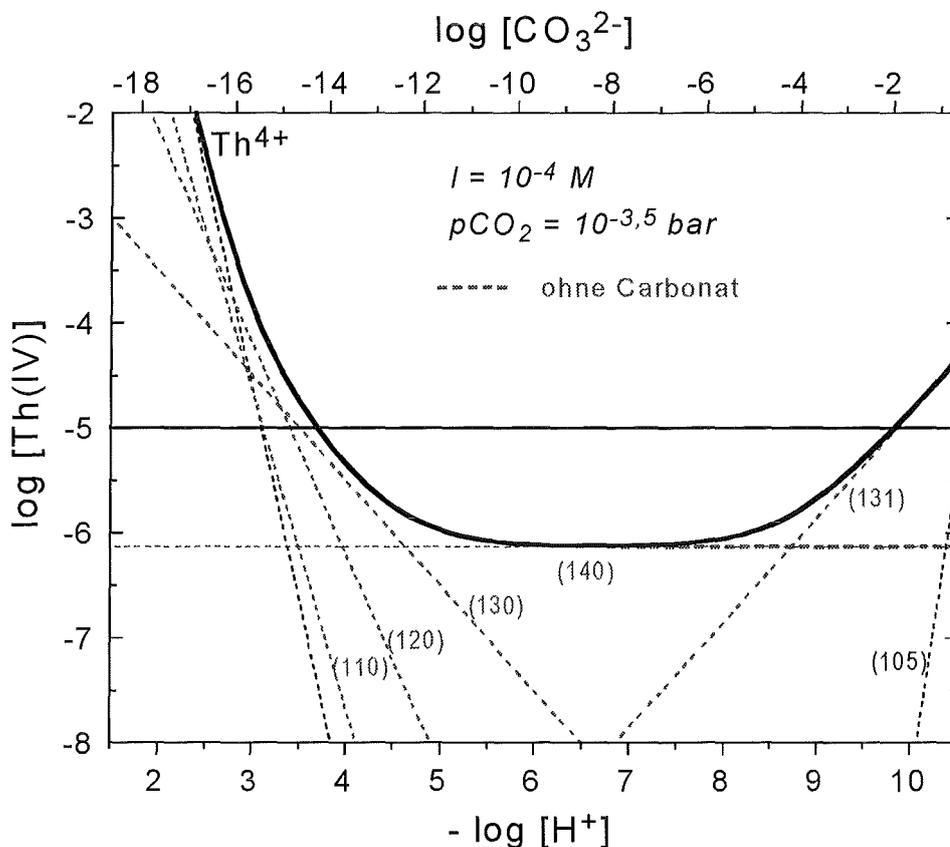
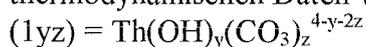


Abb. 6.7: Löslichkeit und Speziation von Th(IV) bei $I = 10^{-4}$ mol/L und 25°C , berechnet mit thermodynamischen Daten von [Östholts *et al.*, 1994] (Abb. [Neck, 1998])



Ähnliche Beobachtungen machten [Grenthe und Lagerman, 1991] bei potentiometrischen Titrationsexperimenten, die mit der Bildung polynuklearer Spezies $(x,y,z) = \text{Th}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{4x-y-2z}$ interpretiert werden. Aber Anhand der LIBD-Untersuchungen in der

vorliegenden Arbeit muß angenommen werden, daß diese Titrationskurven zumindest teilweise von Kolloidbildung geprägt werden. Zur Interpretation der Titrationskurven in carbonatfreier Lösung werden Spezies (1,1,0), (2,2,0), (4,8,0), (4,12,0), (6,14,0), (6,16,0) formuliert, während zur Interpretation der Titrationskurven in Carbonatlösung deutlich größere polynukleare Spezies, z.B. (8, 24, 2) und (16, 52, 16), formuliert werden müssen. Für die Entstehung ternärer Spezies wird angenommen, daß polynukleare Hydrolysespezies über Carbonatbrücken miteinander verknüpft werden [Grenthe und Lagerman, 1991].

6.3. Thermodynamische Interpretation der LIBD-Untersuchungen: Löslichkeit und Hydrolyse von Th(IV)

Im folgenden werden zur Bestimmung thermodynamischer Konstanten für Th(IV) die mittels der LIBD-Messungen erhaltenen Ergebnisse verwendet. Liegt die Thorium-Konzentration bei gegebenem pH-Wert unterhalb der thermodynamischen Löslichkeit, die gegeben ist durch das Löslichkeitsprodukt von Th(IV)-Dioxid oder -Hydroxid sowie durch die Hydrolysekonstanten von Th(IV), so bleibt das gesamte Th(IV) als mononukleare Spezies in Lösung.

Durch Erhöhung der Th-Konzentration bei gegebenem pH-Wert, oder durch Erhöhung des pH-Wertes bei vorgegebener Th-Konzentration, bilden sich polynukleare Spezies, die schnell anwachsen bis hin zu kolloidalen Partikeln. Diese Partikel können jedoch auf Grund ihrer geringen Größe kolloidal in Lösung bleiben. Erst ein weiteres Anwachsen der Partikelgröße führt zur Ausfällung einer festen Phase. Das Auftreten kolloidaler Partikel kann daher als die Bildung kleiner Festphasen-Partikel angenommen werden, die als feinverteilte Suspension in der Lösung verbleiben und beschreibt demzufolge das Überschreiten der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze der normalen Festphase.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Th(IV) wird unter Ausschluß von CO₂, der pH-Wert ermittelt, bei dem eine 10⁻⁵ mol/L Th(IV)-Lösung die thermodynamische Löslichkeitsgrenze überschreitet. Das Auftreten von Kolloiden wird dabei anhand der LIBD detek-

tiert (s. Abb. 6.2). Der pH-Wert, bei dem die entstehende Th(IV)-Festphase mit Th(IV)-Lösungsspezies einer Gesamtkonzentration von 10^{-5} mol/L im Gleichgewicht steht, liegt zwischen einem pH-Wert, bei dem die gemessene Breakdown-Häufigkeit noch dem Untergrund entspricht, und einem anderen pH-Wert, bei dem eine Erhöhung der Breakdown-Häufigkeit beobachtet werden kann.

Vergleichbare Experimente wurden bereits in einer früheren Arbeit von [Knopp, 1996] durchgeführt, bei einer konstanten Ionenstärke von $I = 0,1$ mol/L ($\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$). Ausgehend von 10^{-3} - 10^{-5} mol/L Th(IV)-Lösungen in 0,1 mol/L HClO_4 wurde der pH-Wert schrittweise durch Zugabe von NaOH erhöht. Die aus den LIBD-Messungen erhaltenen pH-Werte für das Überschreiten der Löslichkeit sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

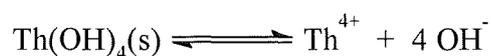
Tab. 6.1: Experimentelle, anhand der LIBD bestimmte Th(IV)-Löslichkeitsdaten und das daraus berechnete Löslichkeitsprodukt für amorphes $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

	I (mol/L)	[Th] _{tot} (mol/L)	pH-Wert der ersten Kolloid- detektion	[Th ⁴⁺]/[Th] _{tot}	log K _{sp} '	log K _{sp} ⁰
LIBD	0,001	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \pm 0,20$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$-52,6 \pm 0,8$	$-52,9 \pm 0,8$
LIBD*	0,1	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,81 \pm 0,30$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$-50,0 \pm 0,4$	$-52,1 \pm 1,2$
LIBD*	0,1	$2 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \pm 0,10$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$-50,1 \pm 1,2$	$-52,2 \pm 0,4$
LIBD*	0,1	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \pm 0,30$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$-51,0 \pm 1,2$	$-53,1 \pm 1,2$
					Mittelwert:	$-52,6 \pm 0,7$

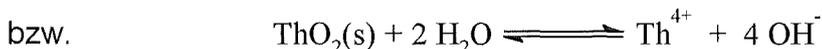
Berechnungen von [Neck, 1998]; LIBD-Daten aus [Knopp, 1996]

Die Löslichkeit von Th(IV)-Hydroxid bzw. Th(IV)-Dioxid läßt sich mit folgenden Gleichgewichten und thermodynamischen Konstanten beschreiben:

I. Lösungsgleichgewicht:



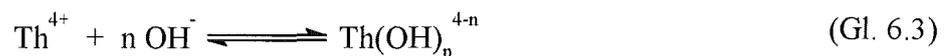
(Gl. 6.1)



Das Löslichkeitsprodukt K'_{sp} im gegebenem Medium bzw. K^0_{sp} bei unendlicher Verdünnung sind über die Aktivitätskoeffizienten γ_i miteinander verknüpft:

$$K'_{sp} = [\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^4 = K^0_{sp} / (\gamma_{\text{Th}^{4+}} \cdot (\gamma_{\text{OH}^-})^4) \quad (\text{Gl. 6.2})$$

II: Bildung mononuklearer Th(IV)-Hydrolysespezies:



und die entsprechenden Reaktionskonstanten sind:

$$\beta'_n = [\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}] / [\text{Th}^{4+}] \cdot [\text{OH}^-]^n = \beta^0_n \cdot \gamma_{\text{Th}^{4+}} \cdot (\gamma_{\text{OH}^-})^n / \gamma_{\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

Bei den eingesetzten Th(IV)-Gesamtkonzentrationen setzt sich die thermodynamische Löslichkeit von Th(IV) (ohne Kolloide) zusammen aus der Konzentration des $\text{Th}^{4+}(\text{aq})$ -Ions und der mononuklearen Hydrolysespezies:

$$\begin{aligned} [\text{Th(IV)}] &= [\text{Th}^{4+}] + \sum [\text{Th}(\text{OH})_n^{4-n}] \\ &= (K'_{sp} / [\text{OH}^-]^4) \cdot (1 + \sum \beta'_n [\text{OH}^-]^n) \end{aligned}$$

$$\text{d.h.} \quad [\text{Th}^{4+}] = [\text{Th(IV)}] / (1 + \sum \beta'_n [\text{OH}^-]^n) \quad (\text{Gl. 6.5})$$

In den experimentell bestimmten Gleichgewichtspunkten gilt $[\text{Th(IV)}] = [\text{Th}]_{\text{tot}}$. Die OH^- -Konzentration ergibt sich aus dem entsprechenden pH-Wert und dem thermodynamischen Ionenprodukt des Wassers (K^0_w) [Baes und Mesmer, 1976]:

$$\log [\text{OH}^-] = \log K^0_w - \log ([\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}) \quad (\text{Gl. 6.6})$$

$$\log K^0_w = -13,997$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_i lassen sich mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung [Grenthe und Wanner, 1992] wie folgt berechnen:

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B a \cdot \sqrt{I}} + \sum \epsilon_{ij} \cdot m_j \quad (\text{Gl. 6.7})$$

I : Ionenstärke = $\frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$

m_i : molale Konzentration (mol i / kg H₂O)

A = 0,5091 für H₂O, 25°C [Grenthe und Wanner, 1992]

z_i : Ladung des Ions i

ϵ_{ij} : spezifischer Wechselwirkungsparameter zwischen den Ionen i und j

$B \cdot a$ = 1,5 bei 25 °C [Grenthe und Wanner, 1992]

Die in der Literatur beschriebenen Hydrolysekonstanten von Th(IV) (z.B. aus [Baes und Mesmer, 1976] oder [Grenthe und Lagermann, 1991]) erscheinen wenig zuverlässig, da sie aus potentiometrischen Titrations im Bereich pH = 2,5 - 4 und Th-Konzentrationen oberhalb 10^{-3} mol/L abgeleitet wurden. Unter diesen Bedingungen sind jedoch polynukleare Spezies bzw. Kolloide die dominierenden Spezies in Lösung, mononukleare Spezies sind von untergeordneter Bedeutung. Darüber hinaus wurden die potentiometrischen Titrations interpretiert unter der Annahme, daß Th⁴⁺ bei pH < 2,5 keine Hydrolysereaktionen eingeht. Dies steht jedoch in starkem Widerspruch zu den Erkenntnissen für U(IV), Np(IV) und Pu(IV) [Neck, 1998].

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Bildungskonstanten für die mononuklearen Th(IV)-Hydrolysespezies verwendet (aus [Neck, 1998]):

$$\log \beta_1^0 = 13,4 \pm 0,4$$

$$\log \beta_2^0 = 26,5 \pm 0,5$$

$$\log \beta_3^0 = 36,7 \pm 0,6$$

$$\log \beta_4^0 = 43,8 \pm 0,8$$

Diese Werte basieren auf der linearen Korrelation von $\log \beta^0$ mit der elektrostatischen Wechselwirkung E_{M-L}^{el} zwischen Actinidionen und Ligand (L = OH⁻)

$$\log \beta^0 \sim E_{M-L}^{el} \sim (z_M / d_{M-L}) \quad (\text{Gl. 6.8})$$

z_M = Ladung des Metallions

d_{M-L} = Abstand zwischen Metallion und Ligand

Dieser für Metallionen mit vergleichbarer Elektronenkonfiguration gültige Zusammenhang ist in der Literatur seit langem bekannt [Baes und Mesmer, 1976; Choppin, 1983] und wurde von [Neck, 1998] angewandt zur Abschätzung unbekannter Hydrolysekonstanten in der Reihe trivalenter bis hexavalenter Actiniden.

Unter Verwendung dieser Konstanten wurde nun über Gl. 6.5 aus jedem mit der LIBD ermittelten Löslichkeitspunkt das Löslichkeitsprodukt berechnet (Tabelle 6.1). Die entsprechenden Konstanten bei $I = 0$ stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander überein. Für $\log K_{sp}^0(\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}))$ wurde folgender Mittelwert gefunden:

$$\log K_{sp}^0(\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = - 52,6 \pm 0,7 \quad (\text{Gl. 6.9})$$

6.4. Vergleich mit Löslichkeitsdaten aus der Literatur

Abb. 6.8a zeigt die mittels der LIBD bestimmten Löslichkeiten im Vergleich zu Literaturdaten aus Löslichkeitsexperimenten in 0,1 mol/L NaClO_4 , desweiteren sind in Abb. 6.8b Löslichkeitsdaten bei etwas höheren Ionenstärken ($I = 0,5 - 0,6$ mol/L) dargestellt. Bei einem solchen Vergleich müssen natürlich die Angaben über den jeweiligen Bodenkörper in Betracht gezogen werden. Während [Moon, 1989] bei 700°C getrocknetes, kristallines $\text{ThO}_2(\text{cr})$ in seinen Löslichkeitsexperimenten in 0,1 mol/L NaClO_4 einsetzt, beschreiben [Ryan und Rai, 1987] bzw. [Nabivanets und Kudritskaya, 1964] ihren Bodenkörper als amorph. Er wurde nach der Herstellung durch Fällung lediglich abfiltriert oder abzentrifugiert, jedoch nicht getrocknet. Vergleichbare Th(IV)-Bodenkörper wurden von [Moon, 1989] sowie von [Felmy *et al.*, 1991] bei den Löslichkeitsexperimenten in 0,5 mol/L NaClO_4 bzw. in 0,6 mol/L NaCl und KCl eingesetzt.

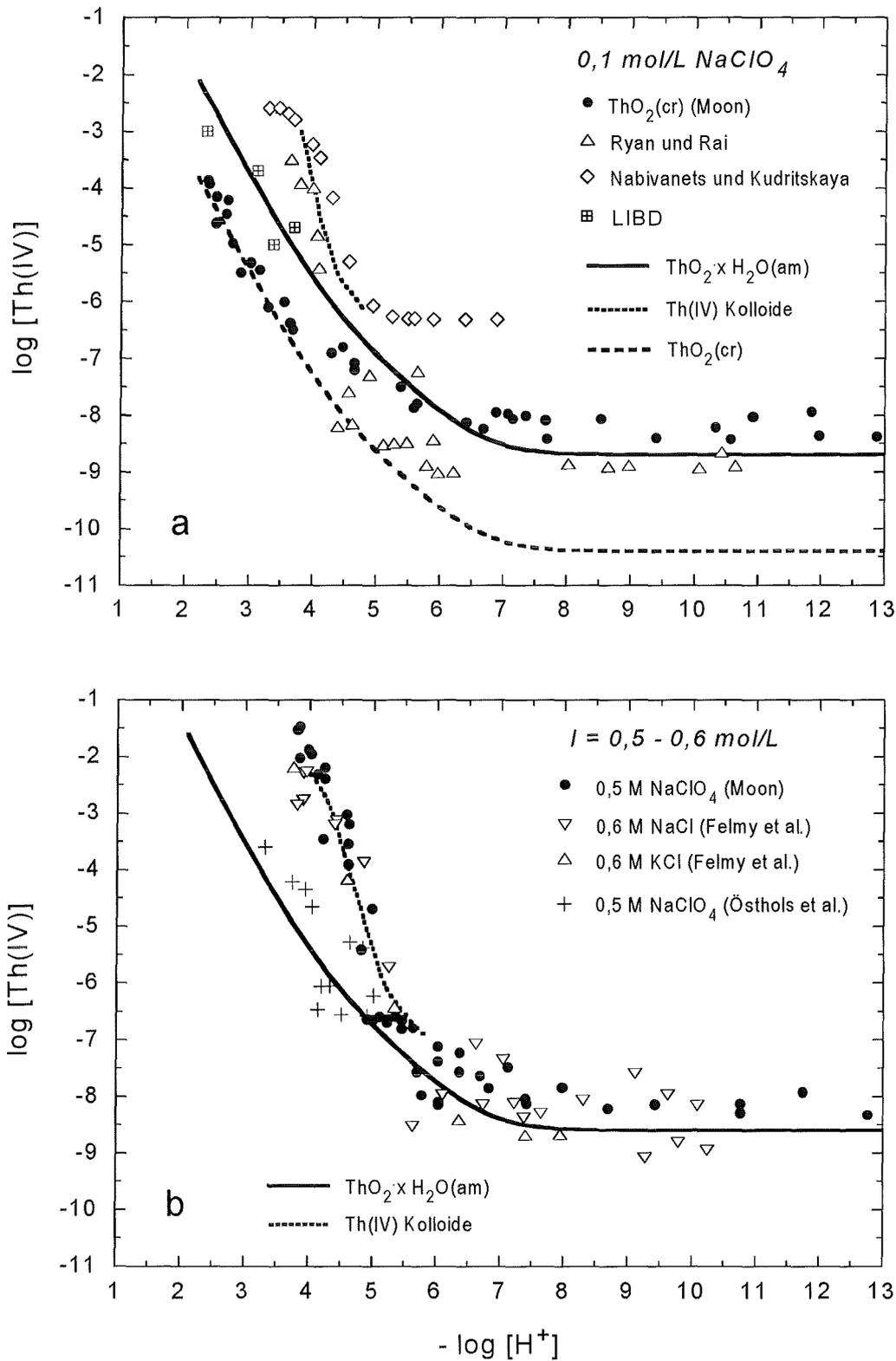


Abb. 6.8: Vergleich der mittels LIBD bestimmten Obergrenze für die Löslichkeit von amorphem Th(OH)₄·xH₂O(am) mit Literaturdaten für ThO₂(cr) und ThO₂·xH₂O(s) [Neck, 1998]
a in 0,1 M NaClO₄
b in 0,5 M NaClO₄ sowie in 0,6 M NaCl bzw. KCl

Die konstante Konzentration bei $\text{pH} > 7$ ist gegeben durch die Konzentration der dominierenden Lösungsspezies $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$:

$$\log [\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})] = \log K_{\text{sp}}^{\cdot} + \log \beta_4^{\cdot} \quad (\text{Gl. 6.10})$$

Die experimentellen Daten von [Felmy et al., 1991; Ryan und Rai, 1987] bzw. [Moon, 1989] liegen im Bereich $\log [\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})] = -8,5 \pm 0,5$ bzw. $-8,2 \pm 0,3$. Mit $\log \beta_4^0 = 43,8 \pm 0,8$ erhält man daraus ein Löslichkeitsprodukt von $\log K_{\text{sp}}^0(\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -52,3 \pm 1,0$ bzw. $-52,0 \pm 0,9$. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen diese Werte gut überein mit den LIBD-Ergebnissen.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.8a und 6.8b sind jeweils berechnet mit einem mittleren Wert von $\log K_{\text{sp}}^0(\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -52,4$ und den oben angegebenen Hydrolysekonstanten, umgerechnet auf die jeweilige Ionenstärke. Die gestrichelte, um 1,8 logarithmische Einheiten nach unten verschobene Linie in Abb. 6.8a wurde berechnet für kristallines $\text{ThO}_2(\text{cr})$, mit dem von [Rai et al. 1987] über einen thermodynamischen Zyklus indirekt berechneten Löslichkeitsprodukt von $\log K_{\text{sp}}^0(\text{ThO}_2(\text{cr})) = -54,2 \pm 1,3$. Bei $\text{pH} > 5$ sind die mit $\text{ThO}_2(\text{cr})$ ermittelten Löslichkeitsdaten von [Moon, 1989] vergleichbar mit der Löslichkeit des amorphen Bodenkörpers. Dies deutet darauf hin, daß sich auf der Oberfläche des kristallinen Bodenkörpers amorphes $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$ bildet, das mit $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{aq})$, der dominierenden Lösungsspezies in diesem pH-Bereich, im Gleichgewicht steht.

Die anhand der LIBD ermittelten Löslichkeitsdaten entsprechen quasi der Löslichkeit von frisch gefälltem Th(IV)-Hydroxid, für die ein niedriger Kristallisationsgrad und eventuell ein höherer Hydratwasser-Gehalt angenommen werden muß als für einen gealterten oder gar einen kristallinen Bodenkörper. Sie stellen somit eine Obergrenze für die thermodynamische Löslichkeit eines amorphen Bodenkörpers $\text{Th}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ dar. Die in den Löslichkeitsexperimenten mit amorphen Bodenkörpern gemessenen, wesentlich höheren Th-Konzentrationen im Bereich $\text{pH} = 2 - 5$ müssen demzufolge von kolloidalem Th(IV) verursacht sein, wenngleich [Ryan und Rai, 1987; Felmy et al., 1991] und [Moon, 1989] von Filtrationen mit Porengrößen von ca. 2 nm berichten. Die höchsten Löslichkeiten (bzw. Th(IV)-Eigenkolloidkonzentrationen) wurden von [Nabivanets und Kudritskaya, 1964] ermittelt, die keine Filtration, sondern eine Phasentrennung durch Zentrifugation durchführten.

[Östhols *et al.*, 1994] untersuchten die Löslichkeit von mikrokristallinem $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in carbonatfreier 0,5 mol/L NaClO_4 sowie unter CO_2 -Partialdrucken von 0,1 und 1 bar. Der Bodenkörper wurde zuvor bei Raumtemperatur in einem Vakuumexsikkator getrocknet. Die Löslichkeitsdaten in carbonatfreier Lösung sowie diejenigen bei $\text{pH} < 5$ (Komplexierung mit Carbonat vernachlässigbar gering) sind in Abb. 6.8b ebenfalls dargestellt. Im Rahmen der Streuung werden sie gut mit der berechneten Kurve für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ beschrieben, d.h. sie sind konsistent mit den Ergebnissen der LIBD-Experimente.

Das aus den LIBD-Daten abgeleitete Löslichkeitsprodukt von $\log K_{\text{sp}}^0 = -52,6 \pm 0,7$ liegt weniger als zwei Größenordnungen über dem Wert für kristallines $\text{ThO}_2(\text{cr})$ ($\log K_{\text{sp}}^0(\text{ThO}_2(\text{cr})) = -54,2 \pm 1,3$ [Rai *et al.*, 1987]). Die Schlußfolgerung liegt nahe, daß selbst kleine kolloidale Partikel in ihrer Struktur und Zusammensetzung nicht einem amorphen Hydroxid-Niederschlag $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ entsprechen, sondern vielmehr einem mehr oder weniger kristallinem $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ [Neck, 1998]. Dieser Befund steht in Einklang mit den Beobachtungen von [Dzimitrowicz *et al.*, 1984], die einen mit KOH gefällten Th(IV)-Niederschlag mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie, Pulverröntgenbeugung und thermischer Analysen untersuchten. Selbst 30 nm Kristallite zeigten die Struktur von $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Der Hydratwasser-Gehalt von ursprünglich $x = 2,5$ nimmt mit steigender Temperatur ab auf $x = 0$ oberhalb 600°C [Dzimitrowicz *et al.*, 1984].

Der von [Ryan und Rai, 1987] angegebene $\log K_{\text{sp}}^0$ -Wert für $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ von $-45,9$ und der von [Baes und Mesmer, 1976] aus den Löslichkeitsdaten von [Nabivanets und Kudritskaya, 1964] berechnete $\log K_{\text{sp}}^0$ -Wert für $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$ von $-46,6$ ist wesentlich zu hoch. Wie oben dargelegt beinhalten diese Daten möglicherweise noch erhebliche Anteile an Th(IV)-Eigenkolloiden. Das aus den Daten von [Östhols *et al.*, 1994] berechnete Löslichkeitsprodukt für mikrokristallines $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ hängt stark ab von den eingesetzten Bildungskonstanten für mononukleare Hydrolysespezies. Der angegebene Wert ($-48,7$ [Östhols *et al.*, 1994]) basiert auf Hydrolysekonstanten aus Titrationsexperimenten von [Grenthe und Lagerman, 1991].

7. Quantifizierung und Größenbestimmung von natürlichen Kolloiden in Grund- und Oberflächenwässern

Kolloide in natürlichen aquatischen Systemen können eine wichtige Rolle beim Transport von Schadstoffen spielen. Schwermetallionen werden durch diese sorbiert und können über weite Strecken transportiert werden. Dabei können an sich schwerlösliche Radionuklidhydroxide über die thermodynamische Löslichkeit hinaus kolloidal in Lösung stabilisiert werden [Kim *et al.*, 1992; Kim *et al.*, 1987; Kim, 1986; Eichholz *et al.*, 1982]. Im Rahmen von Sicherheitsbeurteilungen radioaktiver Endlager ist es notwendig, die im Aquifer enthaltenen Kolloide zu quantifizieren, deren Größe zu bestimmen und ihre Stabilität zu untersuchen.

Bei den folgenden Untersuchungen werden verschiedene salzhaltige Tiefenwässer aus dem Deckgebirge des Endlagers Morsleben analysiert. Weiterhin wird eine Tiefenwasserprobe aus dem granitischen Massiv unter der Insel Äspö (Schweden) und eine tonhaltige Probe aus dem Gebiet Wellenberg (Schweiz) nach unterschiedlichen Filtrationsstufen untersucht. Außerdem wird Oberflächenwasser aus dem Bodensee nach verschiedenen Aufbereitungsstufen zur Trinkwassergewinnung mittels der LIBD analysiert.

7.1. Charakterisierung verschiedener salzhaltiger Tiefenwässern aus dem Deckgebirge des Endlagers Morsleben

Im Rahmen des BfS-Projektes "Bestimmung von in-situ K_d -Werten im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)" wird der Kolloidgehalt in verschiedenen Grundwässern ermittelt. Zur quantitativen Bestimmung kolloidal gebundener Schwermetalle wird die präparative Ultrazentrifugation sowie die Ultrafiltration über einen Filter mit einem cut-off von 1000 Dalton (Porenweite ca. 1nm) eingesetzt. Überstand und Filtrat werden jeweils mit der ICP-MS analysiert und die Elementgehalte mit der unbehandelten Probe verglichen. In fast allen Proben ist ein signifikanter filtrier- bzw. abzentrifugierbarer Anteil an Ce und Th zu beobachten. In einigen Proben lassen sich auch Fe- und U-Anteile abtrennen, während für Mn, die Alkali- und Erdalkaliele-

mente Cs, Ba und Sr dieses Verhalten nicht beobachtet wird [Geckeis *et al.*, 1997]. Die belegten Ultrafilter selbst werden mittels REM untersucht, um mögliche Partikel zu charakterisieren. Die Filter weisen eine nur geringe Belegung auf und es können nahezu ausschließlich Partikel im μm -Größenbereich gefunden werden, die als Schwebstoffe in der Wasserprobe vorliegen [Geckeis *et al.*, 1997]. Die Elementzusammensetzung der Partikel zeigt ihre Herkunft aus dem Sediment. Die dynamische Lichtstreuung liefert ebenso wie die Ultrafiltration keine Information über Zahl und Größe der Kolloide. Aus diesem Grund wird eine Kolloidquantifizierung in diesen Grundwässern mit Hilfe der LIBD durchgeführt.

Die hier untersuchten Morsleben-Grundwässer weisen eine Ionenstärke von $8 \cdot 10^{-3}$ bis maximal 0,9 mol/L auf. Aus den Untersuchungen des Einflusses des Salzgehalts auf die LIBD (s. Kap. 4.4.5.) ergibt sich, daß bei diesen Salzkonzentrationen keine wesentliche Beeinflussung der Breakdown-Häufigkeit auftritt.

Die verschiedenen Morsleben-Wässer (S9-S18) werden in Handschuhboxen unter $\text{Ar}/1\%\text{CO}_2$ konditioniert (1 Jahr Kontaktzeit der Wässer mit ihren entsprechenden Sedimenten) und gelagert. Die LIBD-Messungen müssen ebenfalls unter Luftausschluß erfolgen, da bei Handhabung der Fe(II)-haltigen Wasserproben bereits der Kontakt mit geringen Mengen Sauerstoff ausreicht, um die Bildung und Ausfällung von Fe(III)-Oxidhydraten zu bedingen, wodurch der ursprüngliche Kolloidgehalt verändert würde. Zur Probenpräparation werden die Morsleben-Grundwässer in der Handschuhbox über Filter (Spritzenaufsatzfilter) mit einer Porenweite von 450 nm filtriert, um gegebenenfalls vorliegende größere Partikel des mit dem Sediment in Verbindung stehenden Wassers abzutrennen. Die Filtrate werden in Küvetten mit Teflonstopfen gefüllt und mit der LIBD vermessen.

Die Breakdown-Häufigkeiten der Morsleben-Grundwässer sind in Abb. 7.1 im Vergleich zu MilliQ-Wasser dargestellt. Dabei wird das MilliQ-Wasser ebenso wie die Grundwässer in der Handschuhbox gelagert und gehandhabt (z.B. Filtration über Spritzenaufsatzfilter). Die für das MilliQ-Wasser gemessene Breakdown-Häufigkeit liegt mit 0,12 bei einer Laserpulsenergie von 0,46 mJ bedeutend höher als bei frisch abgefülltem Wasser ($0,001 \pm 0,001$). Dies mag daran liegen, daß bei der Filtration über Filter mit 450 nm Porenweite partikuläre Verunreinigungen von den Filtern abgelöst und in die

Filtrate gelangen können. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, daß durch die Handhabung der Wässer in der Ar/1%CO₂-Box Partikel aus der Boxenatmosphäre in die Filtrate gelangen. Die in Abb. 7.1 eingezeichnete gestrichelte Linie bezeichnet den additiven Wert des Untergrundsignals vom MilliQ-Wasser und dessen 3-fache Standardabweichung. Es stellt sich heraus, daß die Breakdown-Häufigkeit in den Morsleben-Wässern S10 und S11 unterhalb dieser Signifikanzgrenze liegen und somit in diesen Wässern keine Kolloide nachweisbar sind. Hingegen zeigen die restlichen Morsleben-Wässer eine signifikante Kolloidkonzentration.

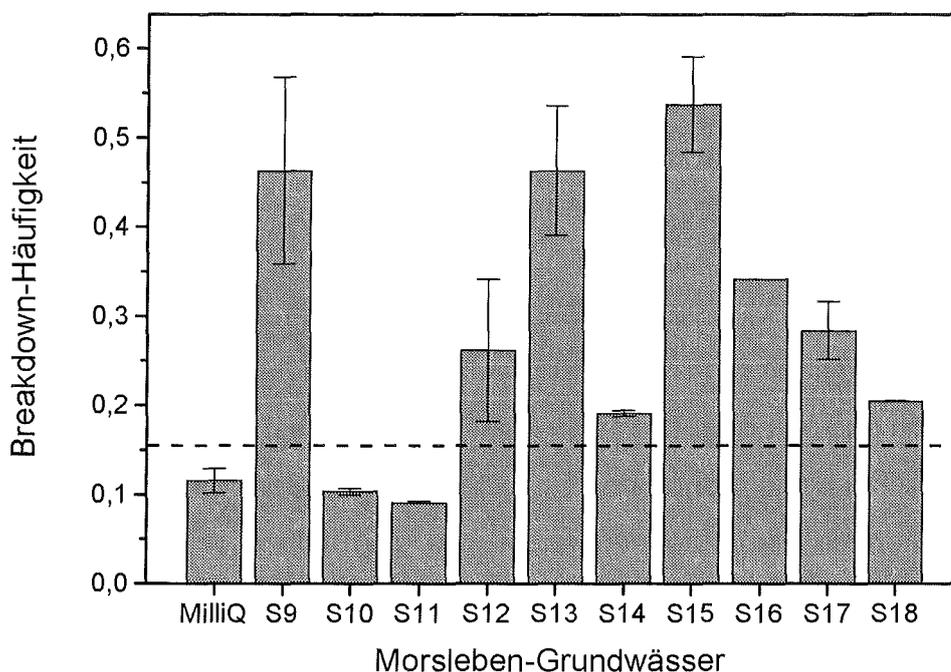


Abb. 7.1: Breakdown-Häufigkeiten verschiedener Morsleben-Grundwässer im Vergleich zu MilliQ-Wasser

Zur Bestimmung der Partikelgrößen der Kolloide werden von jeder Morsleben-Probe rund 8000 Bilder der Plasmen bei einer Pulsenergie von $0,46 \pm 0,02$ mJ aufgenommen. In Abb. 7.2 sind die für die Proben S12, S18 und S14 erhaltenen Plasmazündbereiche dargestellt.

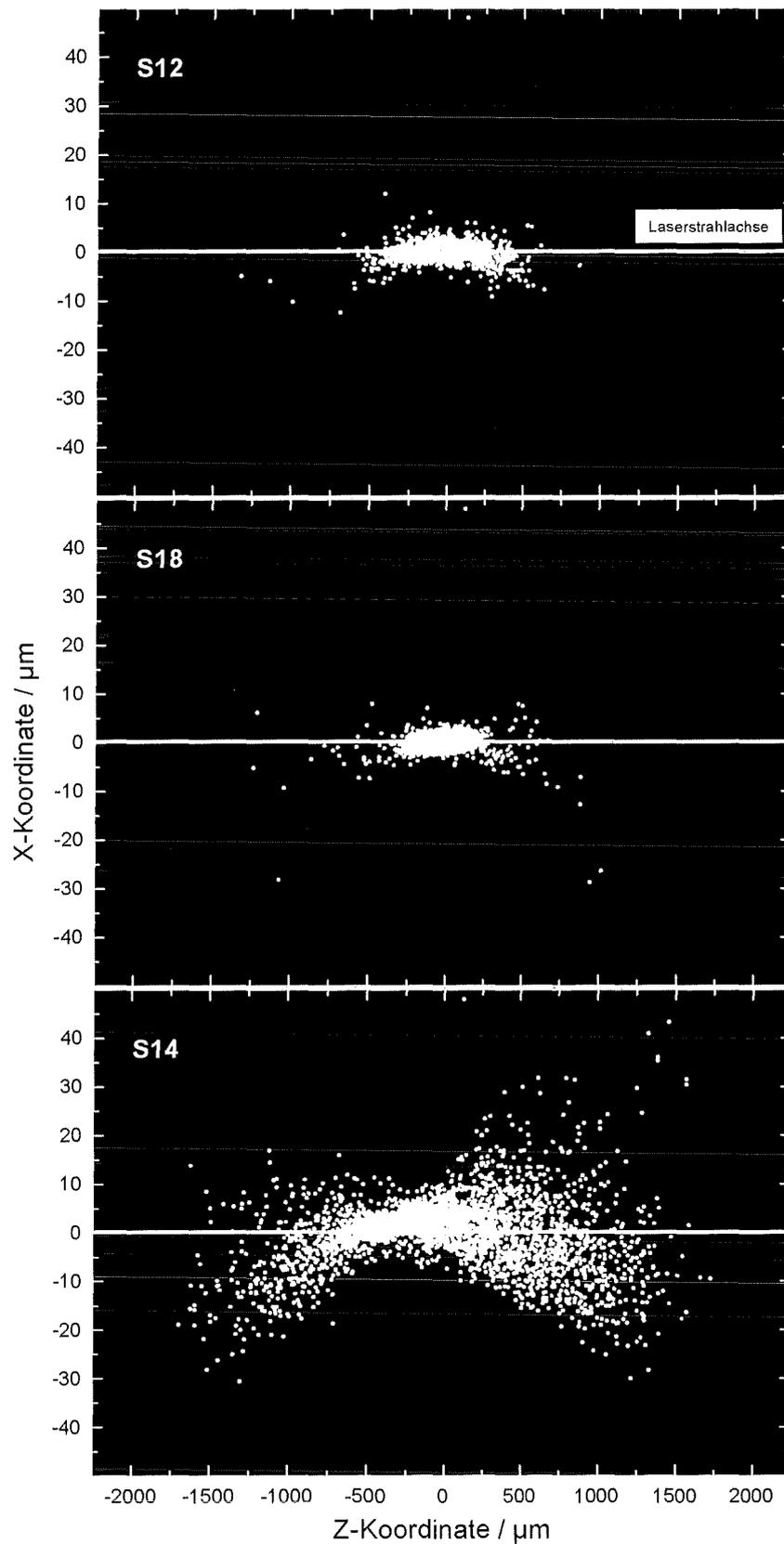


Abb. 7.2: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in den Morsleben-Wässern S12, S18 und S14

Während die Plasmazündbereiche von S12 und S18 repräsentativ für die anderen Morsleben-Grundwässer sind, zeigt S14 eine große Ausdehnung, wie sie für große Partikel, $> 1 \mu\text{m}$, charakteristisch ist. In der Tat wird bei dieser Probe während der Messung eine Ausfällung von Fe(III)-Oxidhydraten infolge Luftzutritts beobachtet. Dabei koaguliert das entstehende Eisenhydroxid und es bilden sich Agglomerate, die ab einer gewissen Größe ausfallen und einen Niederschlag bilden. Aus den Vorversuchen [Geckeis *et al.*, 1997] ist zu schließen, daß es sich bei diesen Partikeln um Artefakte handelt. Dieses Beispiel belegt, daß Veränderungen einer Probe durch Agglomerationsreaktionen mit der eingesetzten Bildverarbeitung erkannt werden können.

Aus den Zündlängen können über die Kalibrierkurve für Polystyrol-Referenzkolloide (s. Kap.5.4, Abb. 5.12) mittlere Partikelgrößen der in den Morsleben-Grundwässern enthaltenen Kolloide bestimmt werden. In Abb. 7.3 sind die Partikeldurchmesser der Kolloide in den untersuchten Morsleben-Wässern S9, S12, S13 und S15 bis S18 dargestellt. Die aus den Messungen erhaltenen Partikeldurchmesser liegen im Bereich von 60 - 230 nm.

Mittels der bestimmten Breakdown-Häufigkeiten und der Partikelgrößen kann unter Verwendung der Kalibrierkurve sowie mit Hilfe von Gl. 5.3 (s. Kap. 5.6.) eine Partikelanzahldichte (Partikel pro Volumeneinheit) bzw. eine Partikelkonzentration in ppb berechnet werden. Die bestimmten Partikelanzahldichten liegen im Bereich von $3 \cdot 10^9$ bis $1,5 \cdot 10^{10}$ Partikel pro Liter, d.h. die Konzentrationen liegen um bis zu 2 Dekaden (S18; $D = 65 \text{ nm}$) unterhalb der Nachweisgrenze der Lichtstreuung (s. Abb. 4.20). Die bestimmten Massenkonzentrationen bewegen sich im unteren ppb-Bereich (von 2 ppb bis 40 ppb). Dies sind ähnlich niedrige Konzentrationen, wie sie z.B. in granitischen Wässern nachgewiesen wurden [Degueldre *et al.*, 1996] (Äspö-Tiefenwasser: s. nächstes Kap.). Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Morsleben-Wässer sind nachfolgend in Abb. 7.3 graphisch dargestellt und in Tab. 7.1 aufgelistet.

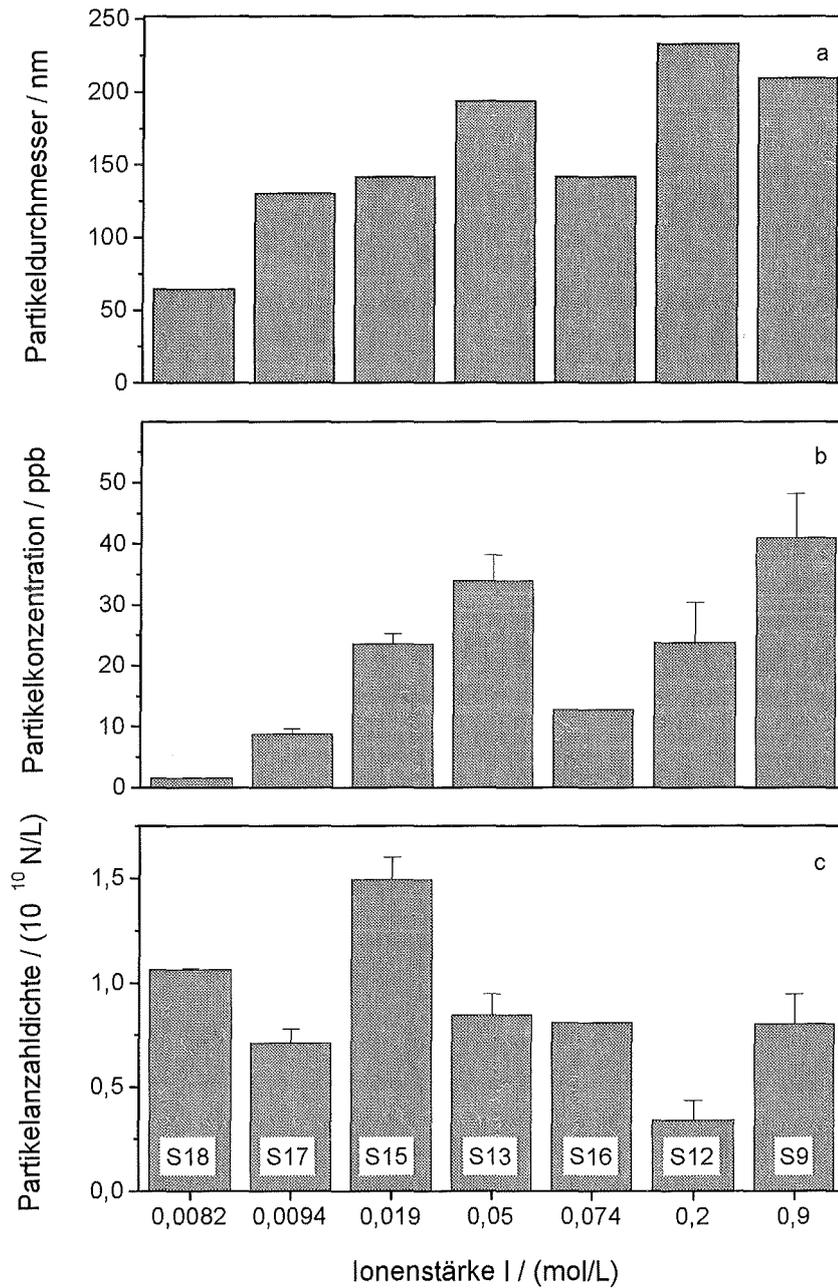
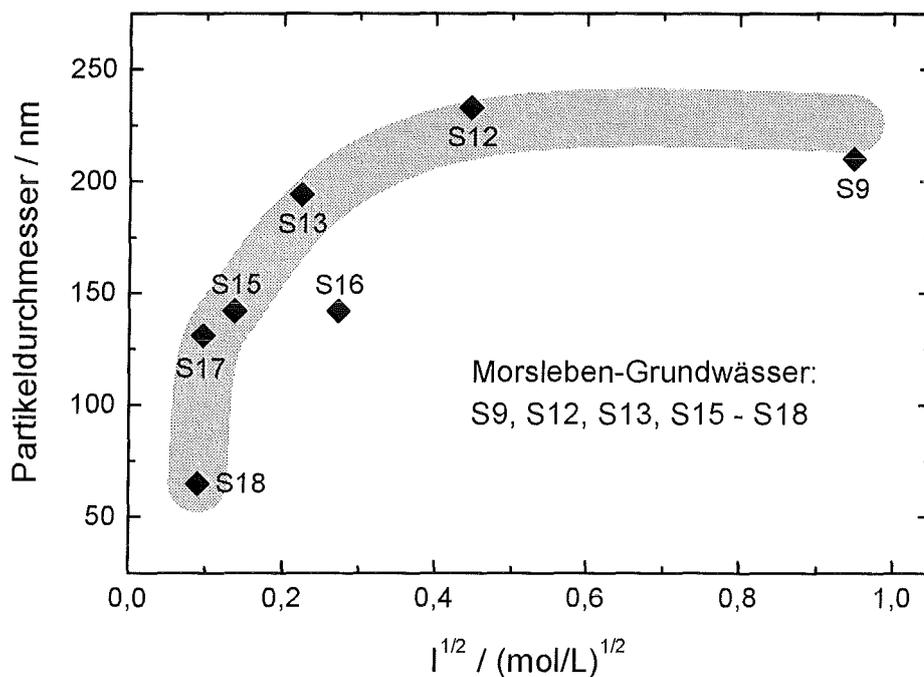


Abb. 7.3: Mittlere Partikelgrößen (a) und Partikelkonzentrationen (b) bzw. Partikelanzahldichten (c) der in den Morsleben-Wässern enthaltenen natürlichen Kolloide

Tab. 7.1: Experimentelle, anhand der LIBD bestimmte mittlere Partikelgrößen und -konzentrationen der in den Morsleben-Wässern enthaltenen natürlichen Kolloide

Grundwasser- Probe	Ionenstärke I (mol/L)	Breakdown- Häufigkeit	Partikel- durchmesser (nm)	Partikelkon- zentration (ppb)	Partikelanzahl- dichte (10^{10} N/L)
S9	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$0,46 \pm 0,10$	210	41 ± 7	$0,80 \pm 0,14$
S12	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$0,26 \pm 0,08$	233	24 ± 7	$0,34 \pm 0,09$
S13	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \pm 0,07$	194	34 ± 4	$0,85 \pm 0,10$
S15	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$0,54 \pm 0,05$	142	24 ± 2	$1,50 \pm 0,11$
S16	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$0,34 \pm -$	142	$13 \pm -$	$0,81 \pm -$
S17	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \pm 0,03$	131	9 ± 1	$0,71 \pm 0,07$
S18	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$0,21 \pm -$	65	$2 \pm -$	$1,10 \pm -$

**Abb. 7.4:** Abhängigkeit der Kolloidgröße vom Salzgehalt des Wassers

Der Kolloiddurchmesser nimmt mit steigendem Salzgehalt des Wassers zu (Abb. 7.4). Dies steht im Einklang mit der in der Literatur [Geckeis *et al.*, 1998; Degueldre *et al.*, 1996; Ryan und Elimenech, 1996] bekannten Tatsache, daß Kolloide in Wässern mit hohen Ionenstärken und der Anwesenheit hoher Konzentrationen an Ca^{2+} und Mg^{2+} eine geringe Stabilität aufweisen und zur Koagulation und Ausfällung neigen.

7.2. Versuch der Kolloidquantifizierung in einem granitischen Tiefenwasser aus Äspö/Schweden

In Schweden ist die Endlagerung von nuklearen Abfällen Untertage in granitischen Formationen geplant. Zur Erforschung der Gegebenheiten wurde ein Untertage-Laboratorium im granitischen Massiv unter der Insel Äspö gebaut. Um den kolloidalen Anteil im Grundwasser zu bestimmen, wird eine Tiefenwasserprobe (-392 m) aus Äspö mittels der LIBD analysiert.

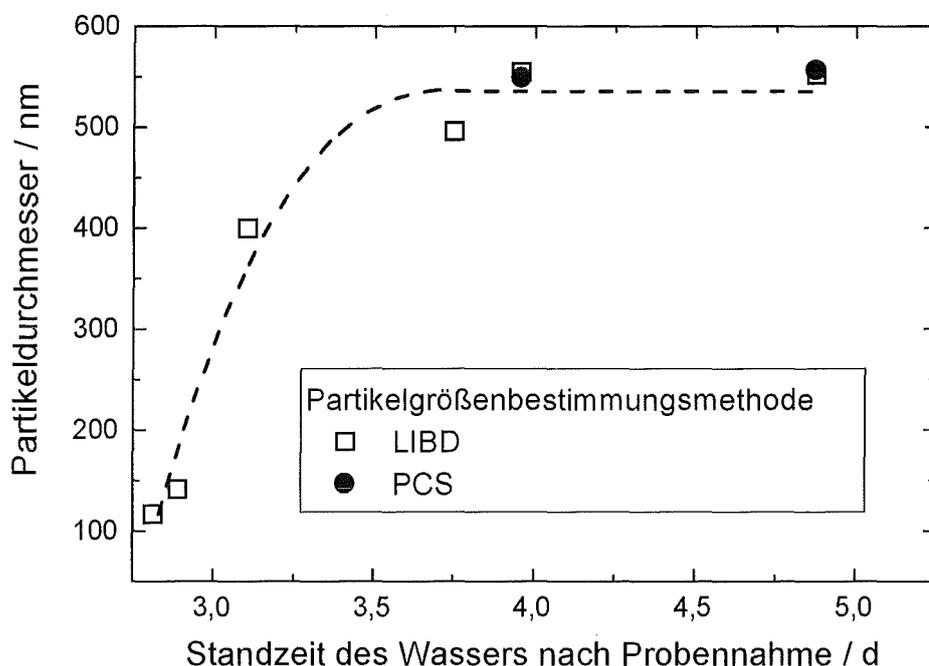


Abb. 7.5: Partikelgrößenbestimmung der in einem Äspö-Tiefenwasser enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach der Probennahme

In Abb. 7.5 wird der mittlere Kolloiddurchmesser der im Grundwasser (KXP04GRS) enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit der Standzeit des Wassers nach Probennahme dargestellt. Die mittels der LIBD und dem Einsatz des Bildanalysesystems ermittelten Kolloidgrößen steigen von 117 nm auf 550 nm durch Agglomeration der im Wasser enthaltenen Kolloide an (s. Abb. 7.5). Die mittels der PCS meßbaren größeren Agglomerate werden zu 548 ± 66 nm und 557 ± 74 nm bestimmt. Die bestimmten mittleren Kolloidgrößen zum einen mittels der LIBD und zum anderen mittels der PCS sind in Abb. 7.5 zum Vergleich eingezeichnet.

Mittels der Breakdown-Häufigkeiten und den oben dargestellten Kolloidgrößen wird die Änderung der Partikelanzahldichte in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers in Abb. 7.6 dargestellt. Es stellt sich heraus, daß bei der Probennahme, dem Transport des Tiefenwassers und der Lagerung der völlige Ausschluß von Luft nicht gewährleistet ist. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Fe(III)-Oxid, welche im Laufe der Standzeit nach der Probennahme zu größeren Partikeln agglomerieren. Dies spiegelt sich in der anfänglichen Zunahme der Partikelanzahldichte durch Ausbildung frischer Fe(III)-Oxid-Kolloiden wider. Im Laufe der Standzeit nach der Probennahme agglomerieren die Kolloide zu größeren Partikeln und dadurch nimmt die Partikelanzahl im Wasser ab.

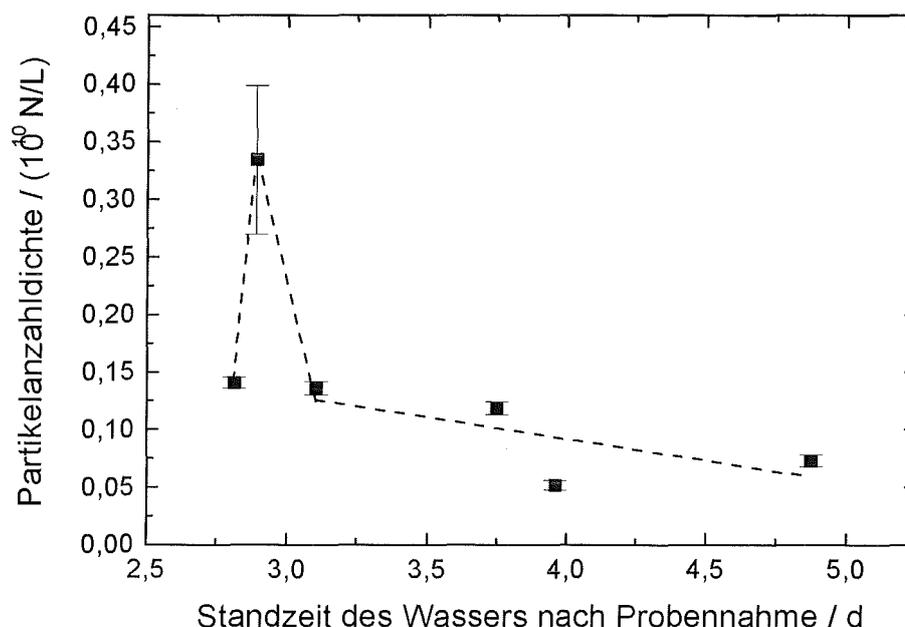


Abb. 7.6: Partikelanzahldichten der in dem Äspö-Tiefenwasser enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach Probennahme

Die mit der LIBD ermittelten Partikeldurchmesser und Partikelanzahldichten zeigen das ähnliche Verhalten wie es in früheren Experimenten mit Äspö-Grundwasser beobachtet wurde [Ledin *et al.*, 1995]. So wurde mit Lichtstreuverfahren eine Zunahme der mittleren Partikeldurchmesser, der in den Grundwässern enthaltenen Kolloide, von 100 - 170 nm auf 600 - 700 nm unter Luftkontakt der Wässer gefunden.

Diese Ergebnisse veranschaulichen deutlich die Notwendigkeit der direkten Vorortpartikelanalyse mittels einer Durchflußdruckzelle (Tiefenwasser steht bis 40 bar unter Druck). Eine solche LIBD-Anlage ist bereits aufgebaut und wird in Kürze zum Einsatz kommen.

7.3. Bestimmung von natürlichen Kolloiden im tonhaltigen Grundwasser aus dem Gebiet Wellenberg/Schweiz

Im Rahmen der Standorterkundung für ein Endlager schwachradioaktiver Abfälle im Gebiet vom Wellenberg/Schweiz sind Untersuchungen zur Kolloidquantifizierung im Aquifer vom Paul-Scherrer Institut durchgeführt worden [Degueldre, 1997]. Zum Vergleich der LIBD mit den dort eingesetzten Methoden wurden erste LIBD-Messungen an einem Grundwasser im Labor durchgeführt. Feldmessungen mit einer mobilen LIBD-Instrumentierung sind in Vorbereitung.

Für die Laboruntersuchungen wurde eine Probe des mit Ton/Kalk-Sedimentgestein in Kontakt stehenden Grundwassers aus einer Tiefe von 430 m (Probennahmestelle SB6) entnommen und in Glas- bzw. Teflonbehältern abgefüllt. Die Proben wurden mit Membranfiltern (Satorius) mit 1200, 800, 450, 200, 100 und 50 nm effektivem Porenradius filtriert.

In Abb. 7.7 wird die Breakdown-Häufigkeit des Tiefenwassers nach verschiedenen Filtrationsstufen gezeigt. Die Breakdown-Häufigkeit des unfiltrierten Wassers von $0,58 \pm 0,02$ nimmt bei der Filtration über einen Filter mit Porenweite 1,2 μm und 800 nm nur unwesentlich ab. Erst bei Filtration des Wassers über einen 450 nm Filter kann eine drastische Abnahme der Breakdown-Häufigkeit beobachtet werden. Bei einer

weiteren Filtration über Filter mit Porenweiten von 200 nm, 100 nm und 50 nm sinkt die Breakdown-Häufigkeit dann weiter bis auf einen Wert von $0,03 \pm 0,01$ ab.

In Abb. 7.8 sind die mittleren Partikelgrößen der im Tiefenwasser enthaltenen Kolloide dargestellt. Der Durchmesser der Kolloide in der unfiltrierten Probe wird zu 72 nm bestimmt. Nach der Filtration über einen Filter mit Porenweite 450 nm fällt der Wert auf 25 nm und nach Filtration über einen 100 nm Filter auf 18 nm ab. Erwartungsgemäß nimmt der mittlere Kolloiddurchmesser im Filtrat mit abnehmender Filterporenweite ab. Allerdings sind die mittels der LIBD bestimmten Kolloiddurchmesser deutlich kleiner als nach der Filterporenweite zu erwarten wäre.

Es ist zu vermuten, daß im Grundwasser eine breite Kolloidgrößenverteilung vorliegt. Durch die Filtration wird der Partikelgrößenanteil über 450 nm aus dem Wasser entfernt. Da bei der Bildanalyse nur der Mittelwert der Größenverteilungen erhalten wird, die Breite der Größenverteilung jedoch unbestimmt bleibt können demgemäß die über die Bildverarbeitung erhaltenen mittleren Größen der Partikel nicht mit dem zu erwartenden mittleren Durchmesser der einzelnen Filterfraktionen verglichen werden. Weist z.B. die größte Anzahl der enthaltenen Kolloide einen sehr kleinen Partikeldurchmesser auf, so wird die ermittelte mittlere Partikelgröße von diesen dominiert. Weiterhin werden hier die Kolloidgrößen anhand der Kalibration mit Polystyrol-Referenzkolloide, welche kugelförmig sind (s. REM-Aufnahmen Abb. 4.9, Kap.4.4.) ermittelt. Ein möglicher Einfluß des Partikelmaterials und des Formfaktors (z.B. plättchenförmige, stäbchenförmige Kolloide) auf die x-z Plasmaschwerpunktskoordinaten-Verteilungen und die daraus ermittelte Zündlänge muß noch untersucht werden. Allerdings sind die LIBD-Ergebnisse gut mit AFM-Messungen (atom force micrograph) an Grundwasserkolloiden vergleichbar, die auf einem Membranfilter mit 3 nm Porenweite abgeschieden worden sind. Die Kolloide weisen eine Ausdehnung von 30 bis 100 nm in der Breite sowie von 5 bis 15 nm in der Höhe auf [Degueudre, 1997].

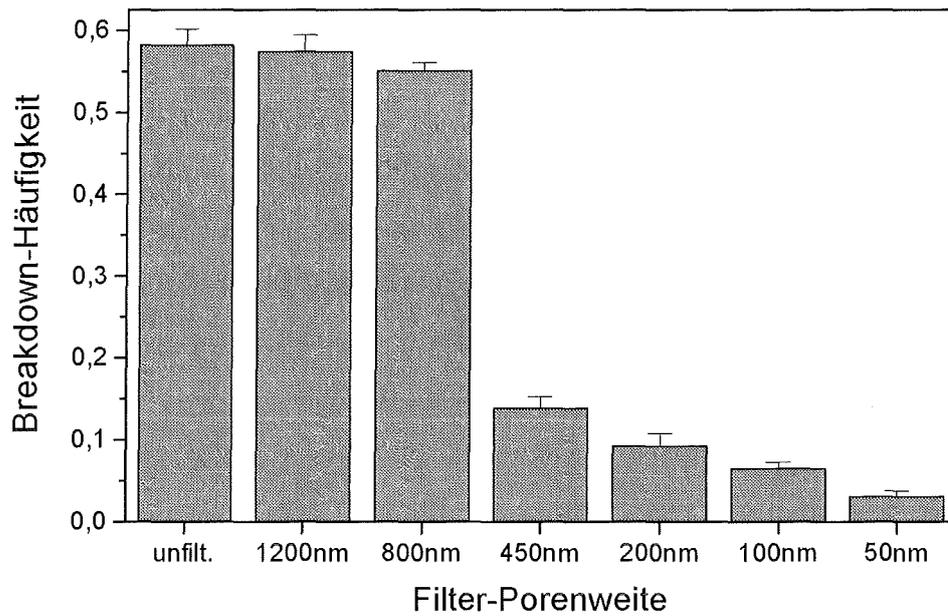


Abb. 7.7: Breakdown-Häufigkeiten verschiedener Filtrate des Tiefenwassers aus dem Gebiet Wellenberg (SB6)

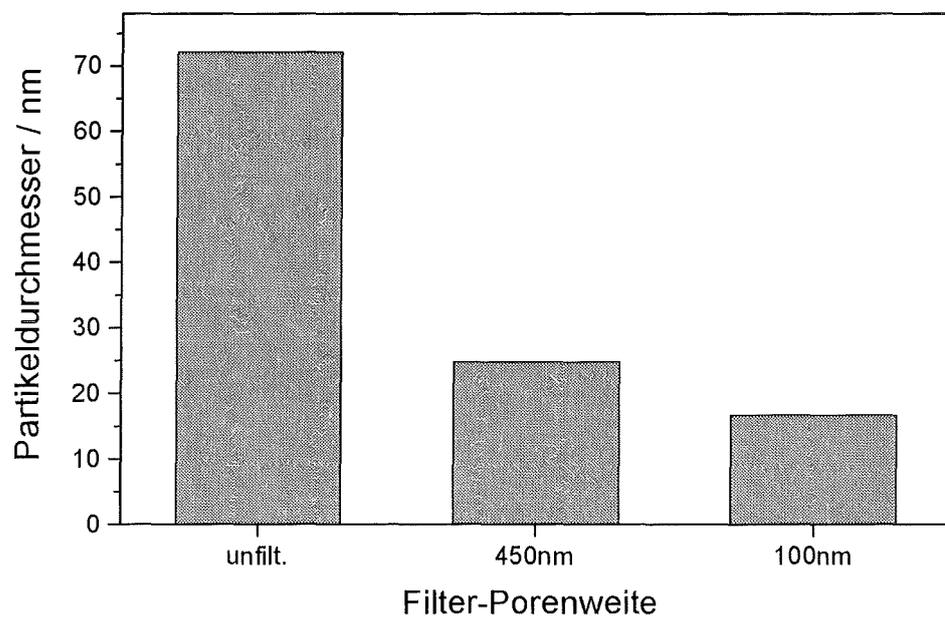


Abb. 7.8: Mittlere Partikelgrößen der in den Filterfraktionen enthaltenen Kolloide

In Abb. 7.9 wird die Partikelanzahldichte der im Tiefenwasser enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit von unterschiedlichen Größenklassen gezeigt. Dabei sind verschiedene Parallelmessungen unterschiedlicher Institute zum Vergleich eingetragen. Die Messungen des PSI (Paul-Scherrer Institut, Villingen/Schweiz) werden mit einem kommerziellen Gerät der Firma Horiba (PLCA-311), welches auf der Detektion der Lichtstreuung beruht (s. Kap. 2.2.5.; "Single Particle Analysis"), durchgeführt [Degueldre, 1997]. Die in Abb. 7.9 dargestellten drei Meßkurven des PSI stellen die Schwankung des Kolloidgehaltes im Tiefenwasser (SB6) über einen Zeitraum von einem Monat dar (Dez. 95 bis Jan. 96). Zum Vergleich der vom PSI gemessenen Daten wurde eine Wasserprobe (Jan. 96) am LANL (Los Alamos National Laboratory) vermessen. Das LANL verwendet zur Kolloidquantifizierung ebenfalls die auf der Lichtstreuung beruhende "Single Particle Analysis". Es ist ersichtlich, daß von beiden Laboratorien über die Methode der Detektion der Lichtstreuung im Bereich der Schwankung gleiche Ergebnisse erhalten werden.

Um mit der LIBD vergleichbare Größenklassen der Grundwasserkolloide angeben zu können, werden der Mittelwert zwischen den jeweiligen Filtrationsstufen als mittlere Partikelgrößen angenommen. Die subtraktiv erhaltene Breakdown-Häufigkeit wird zur Berechnung der Partikelkonzentration für jede Partikelgröße herangezogen. Mit Hilfe der mittleren Durchmesser der Filterfraktionen wird eine Partikelanzahldichte ermittelt. Die Tonkolloide im Wellenbergwasser werden zur Berechnung des Kolloidvolumens auf Grund der AFM-Messungen [Degueldre, 1997] als zylinderförmig (Höhe = $D/10$) angenommen. Die somit erhaltenen Partikelanzahldichten der Filterfraktionen sind in kumulativer Form ebenfalls in Abb. 7.9 eingezeichnet.

Bei der LIBD-Messung wurde eine erhöhte Partikelanzahldichte im Bereich um 625 nm registriert. Auch vom PSI wurden bei neueren Kolloidquantifizierungen größer Werte bestimmt. Dies kann durch mögliche tektonische Vorgänge oder durch eine bakterielle Kontamination des Wassers bedingt sein.

Die mittels der LIBD bestimmten Partikelanzahldichten der im Grundwasser enthaltenen Kolloide sind sehr gut mit denen über die Methode der Lichtstreuung ermittelten komparabel.

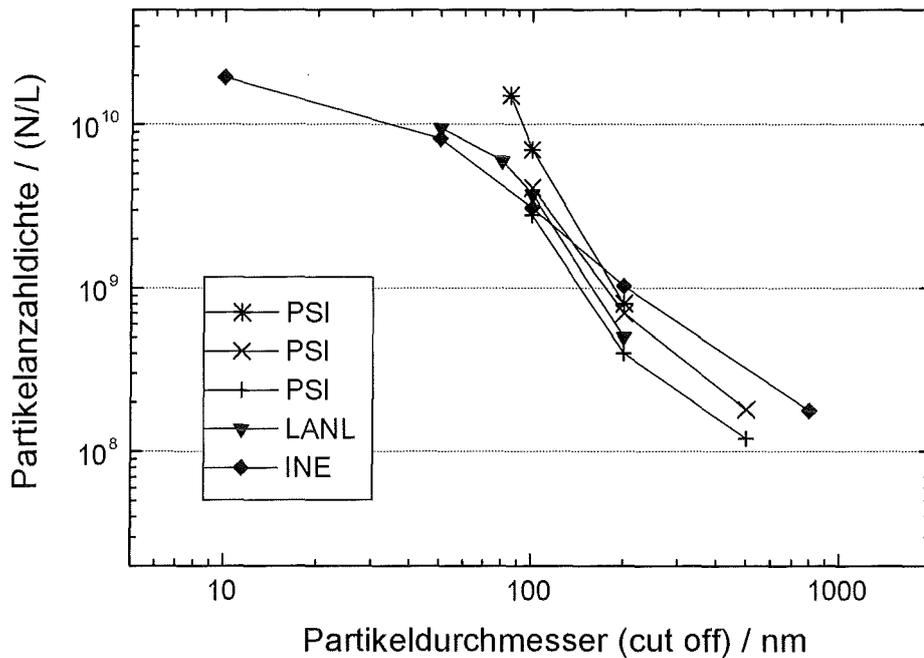


Abb. 7.9: Partikelanzahldichte der Kolloide im Wellenberg-Tiefenwasser in Bezug auf deren Partikeldurchmesser (cut off)

7.4. Bestimmung des Kolloidgehaltes im Bodenseewasser

Bei der Aufbereitung von Oberflächenwässern zu Trinkwasser müssen u.a. die partikulären Inhaltsstoffe weitestgehend aus dem Rohwasser entfernt werden, um sicherzustellen, daß parasitäre Mikroorganismen nicht ins Trinkwasser gelangen. Neben den im Oberflächenwasser enthaltenen Schwebstoffen dominieren mengenmäßig die Partikel im unteren kolloidalen Größenspektrum und sind im Hinblick auf die Entfernung von Bakterien, Keimen und Viren aus dem Trinkwasser sehr wichtig. Insbesondere die Viren zeigen ein Größenspektrum bis herab zu wenigen 10 nm (s. Abb. 2.1, Kap. 2.1.).

In der Trinkwasserverordnung werden keine Grenzwerte für die partikuläre Belastung sondern nur ein Trübungsparameter (Grenzwert 1,5 TE/F) angeführt. Um den Reinigungsprozeß bei der Wasseraufbereitung zu verfolgen, werden bei der Bodensee-Wasserversorgung Schwebstoffe nach dem Prinzip der Laserlichtabschattung (HIAC/ROYCO HRLD150/1.0; Meßbereich: 1 µm bis 116 µm, Sensor Micro05; Meßbereich: 0,5 µm bis 40/500 µm) bestimmt. Kolloide unterhalb von 500 nm können mit dieser Methode nicht erfaßt werden. Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

hingegen ist zu unempfindlich, um die relativ geringen Konzentrationen an Partikeln unterhalb 500 nm nachzuweisen. Aus diesem Grund werden Wasserproben aus den verschiedenen Reinigungsstufen mit Hilfe der LIBD untersucht.

Bei der Trinkwasseraufbereitung von Bodenseewasser erfolgt zunächst eine Mikrosiebung. Die nominelle Maschenweite der Siebe beträgt 15 μm . Der Rückhalteeffekt, bezogen auf den durchschnittlichen Feststoffgehalt im Rohwasser von $0,6 \text{ g/m}^3$, liegt bei ca. 35 - 40 %. Die anschließende Ozonierung dient vor allem zur Desinfektion und Oxidation von Wasserinhaltsstoffen. Die Ozonzugabe ($c_{\text{Zugabe}} = 1 - 1,2 \text{ mg/L}$) erfolgt in einer im Gegenstrom betriebenen Rieslerkolonne. Das Wasser wird danach mit Stickstoff ausgeblasen, um die Oxidationsreaktion des Ozons zu stoppen. Zur weiteren Verminderung der enthaltenen partikulären Bestandteile wird ein Flockungsmittel (FeCl_3) in einer Konzentration von $0,1 \text{ mg/L}$ zugesetzt und das so behandelte Wasser über nachfolgende Filtrationsschritte weitgehend von partikulären Verunreinigungen getrennt. Die Filter werden entsprechend ihrem Schichtaufbau als Zweischichtfilter mit einer Bimsauflage und einer darunterliegenden Quarzsandschicht betrieben [Winzenbacher und Schramm, 1997]. Zur Verdeutlichung der einzelnen Stufen während der Wasseraufbereitung zeigt Abb. 7.10 ein Fließschema der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung.

Die gemessenen Bodenseeproben mit den Bezeichnungen MS (Mikrosiebung), OR (ozonreich) und OA (ozonarm) sind den Wässern nach der Mikrosiebung mit 15 μm Partikel-Ausschluß, unmittelbar nach Ozonzugabe vor den Reaktionsbehältern und nach der Ozonverminderung zuzuordnen. Die zweite Probenreihe mit den Bezeichnungen FM (nach Fällungsmittelzugabe), FM/BS (nach Fällungsmittelzugabe über Bims + Sand filtrierte) und BS (ohne Fällungsmittelzugabe über Bims + Sand filtrierte) stammt aus der Wasseraufbereitungsstufe nach den Reaktionsbehältern. Bei diesen Wässern erfolgt eine FeCl_3 -Zugabe (Proben FM bzw. FM/BS) als Flockungsmittel mit anschließender Sandfiltration bzw. ausschließlicher Sandfiltration (BS). Zum besseren Verständnis sind in Abb. 7.10 die jeweiligen Probenahmepunkte eingezeichnet.

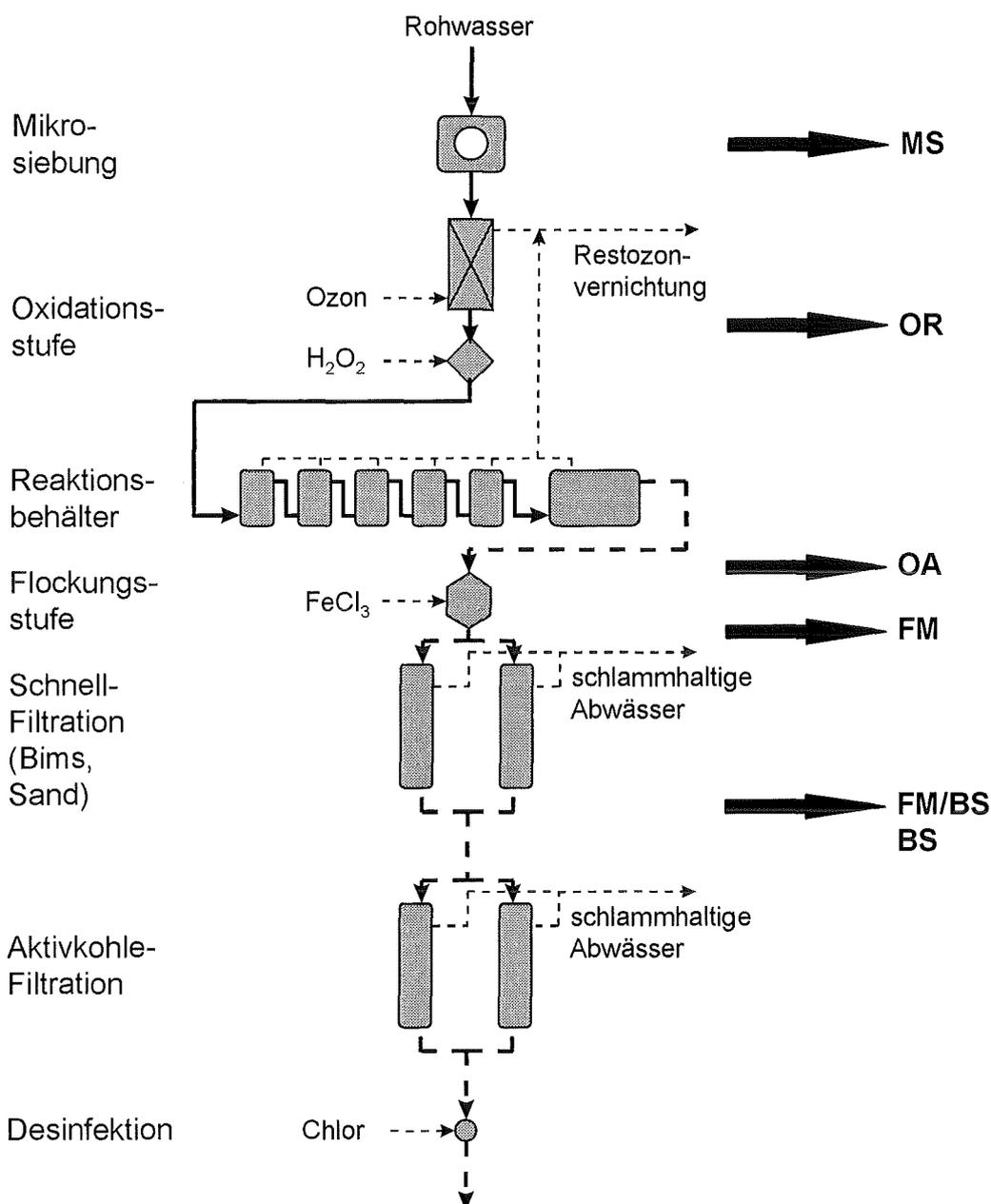


Abb. 7.10: Fließschema der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung (Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung, Betriebs- und Forschungslabor)

Probenbezeichnung:

MS=mikrogesiebt; OR=ozonreich; OA=ozonarm; FM=nach Fällungsmittelzugabe; FM/BS= nach Fällungsmittelzugabe über Bims und Sand filtriert; BS= ohne Fällungsmittelzugabe über Bims und Sand filtriert

In Abb. 7.11 sind die Breakdown-Häufigkeiten der Wässer aus den verschiedenen Aufbereitungsstufen dargestellt. Die Breakdown-Häufigkeiten nehmen von der MS-Probe über die OR-Probe, OA-Probe und FM-Probe zu der FM/BS-Probe stetig ab. Die BS-Probe weist eine Breakdown-Häufigkeit auf, die im Bereich des Wassers vor der Bims/Sand-Filtration liegt.

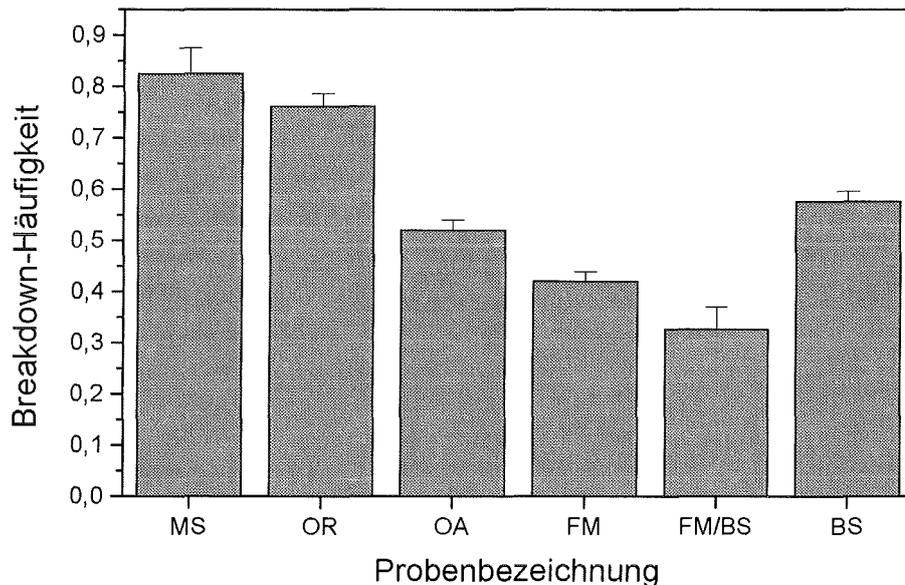


Abb. 7.11: Breakdown-Häufigkeiten der Bodenseewasserproben

Auf Grund von Destabilisierungseffekten durch die Ozonierung der in Lösung dispergierten Feststoffe, welche dann eine erhöhte Oberflächen-Anlagerungstendenz aufweisen, sollte eine Partikelabnahme im gesamten Partikelgrößen-Bereich erwartet werden [Winzenbacher und Schramm, 1997]. Die Partikelabnahme kann im Laborversuch mit den Partikelzählern (HIAC/ROYCO HRLD150/1.0) der Bodensee-Wasserversorgung reproduzierbar belegt werden. Im Gegensatz zu den Laborversuchen wird diese Partikelabnahme in der Großanlage nicht gemessen [Winzenbacher und Schramm, 1997]. Hierbei kommt es zu annähernd keinen Veränderungen der Partikelkonzentrationen und -größenverteilung gegenüber der mikrogeseibten Lösung. Im Bereich unterhalb $0,5 \mu\text{m}$, d.h. im kolloidalen Partikelbereich liegen keinerlei Daten vor.

Die mit der LIBD bestimmten Partikeldurchmesser nehmen von 180 nm nach der Mikrosiebung erst auf 222 nm (nach Ozonzugabe) zu und fallen dann auf annähernd den ursprünglichen Wert von 178 nm nach der Ozonverminderung wieder ab. Nach Zugabe des FeCl_3 wächst der mittlere Kolloiddurchmesser von ursprünglich 180 nm auf 240 nm durch Bildung von Fe-Hydroxiden an. Nach Filtration über einen Bims/Sand-Filter kommt es zu einer starken Abnahme der mittleren Partikeldurchmesser auf 27 nm. Bei Filtration über einen Bims/Sand-Filter ohne vorherige FeCl_3 -Zugabe vermindert sich der mittlere Partikeldurchmesser der Kolloide auf nur 132 nm. Diesen Zusammenhang verdeutlicht Abb. 7.12.

In Abb. 7.12 wird die aus den Breakdown-Häufigkeiten und dem mittleren Partikeldurchmesser bestimmte Partikelanzahldichte der Kolloide dargestellt. Die Partikelanzahldichten sind im Bereich von $0,5 \cdot 10^{10}$ bis $2,7 \cdot 10^{10}$ Partikel pro Liter. Die Massenkonzentrationen bewegen sich im unteren ppb-Bereich (von 0,05 ppb bis 104 ppb).

Durch die Ozonierung lagern sich die kolloidalen Partikel zusammen und der mittlere Partikeldurchmesser steigt an. Dadurch verringert sich die Partikelanzahldichte der Kolloide in der Probe. Nach der Ozonverminderung (OA) adsorbieren die entstandenen größeren Aggregate an den Wandoberflächen bzw. werden in den Waschkammern ausgetragen. Dadurch sinkt der mittlere Partikeldurchmesser der Kolloide auf nahezu den Wert vor der Ozonzugabe ab. Gleichzeitig nimmt durch Wegfall der größeren Kolloide ebenfalls die Partikelanzahldichte ab. Durch die FeCl_3 -Zugabe bei dem Boden-seewasser pH-Wert von 8 erhält man eine Fällungsflockung. Wie die Verringerung der Breakdown-Häufigkeit gegenüber der mikrosieberten Probe zeigt (s. Abb. 7.11), werden bei der Fe-Hydroxidbildung die enthaltenen Kolloide zum Teil mitgefällt und in zahlenmäßig weniger größere Kolloide überführt. Es stellt sich heraus, daß es zu einer deutlich verbesserten Partikelentfernung durch Sandfiltration mit FeCl_3 -Zugabe gegenüber einer Sandfiltration ohne vorherige FeCl_3 -Zugabe kommt (s. Abb. 7.12).

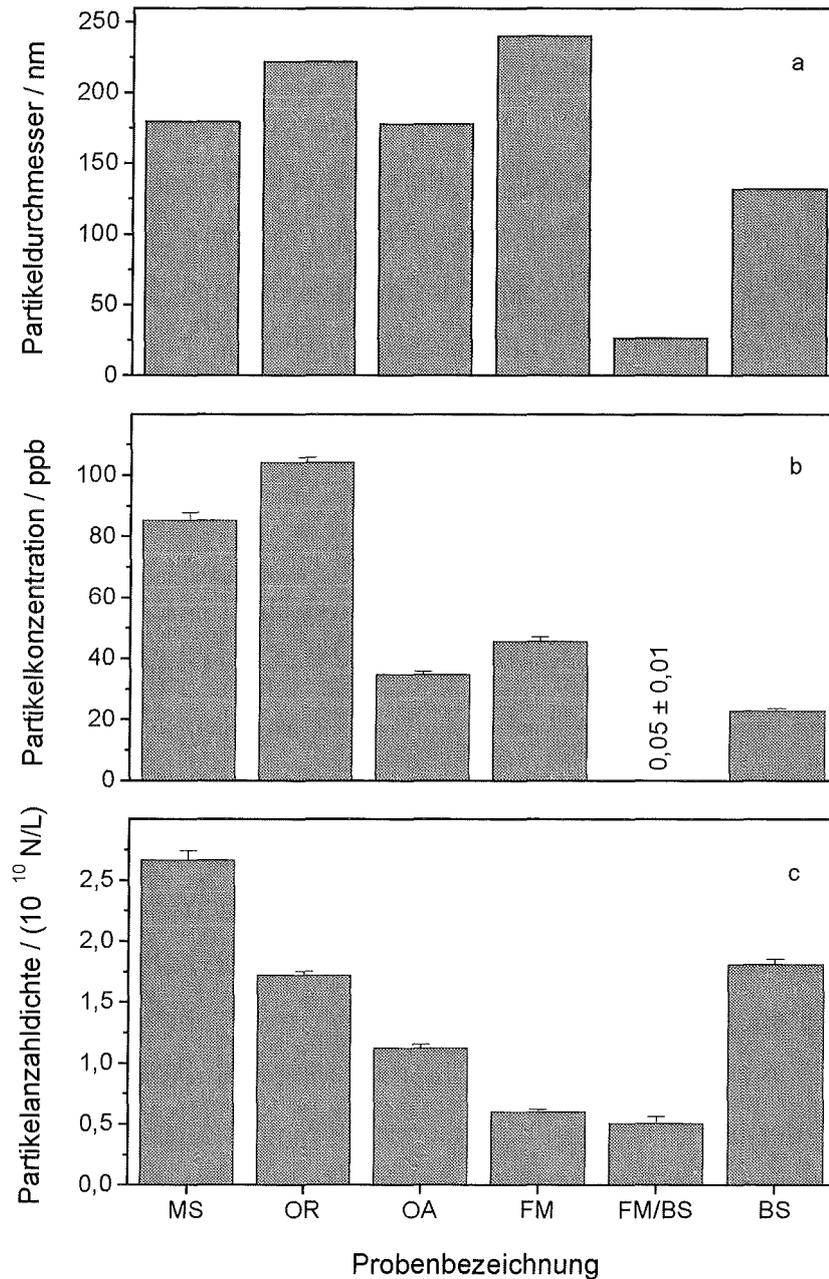


Abb. 7.12: Mittlere Partikelgrößen (a) und Partikelkonzentrationen (b) bzw. Partikelanzahl-dichten (c) der in den Bodenseewasserproben enthaltenen Kolloide

Die LIBD-Ergebnisse im kolloidalen Bereich stimmen im Verhalten mit den Messungen der Bodensee-Wasserversorgung für größere Schwebstoffe ($1 \mu\text{m} - 40 \mu\text{m}$) überein (s. Abb. 7.13). Nach Zugabe des FeCl_3 steigt die Verteilung der verschiedenen Partikeldurchmesser erst leicht an. Nach Filtration des Wassers erhält man eine Verteilung, welche weniger Partikel enthält und deren Verteilung zu kleineren Partikeldurchmessern verschoben ist. Nach Fällungsmittel-Zugabe sinkt auf Grund des vergrößerten mittleren Partikeldurchmessers die Partikelanzahl-dichte ab, dagegen steigt die Mas-

senkonzentration der enthaltenen Kolloide an (s. Abb. 7.12). Nach Filtration über den Bims/Sand-Filter sind nahezu alle größeren Kolloide beseitigt. Die Partikelanzahldichte nimmt dabei gegenüber der unfiltrierten Probe nur geringfügig ab, allerdings wird die Massenkonzentration der Partikel auf nur noch 50 ppt verringert, da die noch enthaltenen Kolloide sehr klein sind (27 nm, s. Abb. 7.12).

Abb. 7.13 zeigt eine Darstellung aller Meßwerte (Partikelanzahl über Durchmesser) im Bereich von 0,02 - 40 μm durch Kombination der LIBD-Messungen mit den Meßwerten aus den Laserlichtabschattungs/Streulicht-Experimenten [Winzenbacher und Schramm, 1997]. Wie in Abb. 7.13 zu erkennen ist, passen die mit der LIBD erhaltenen Daten in Qualität und Quantität bzgl. der Anzahl der Kolloide, dem mittleren Durchmesser als auch der Massenkonzentration durchgängig plausibel in die von der Bodensee-Wasserversorgung gemachten Analysen.

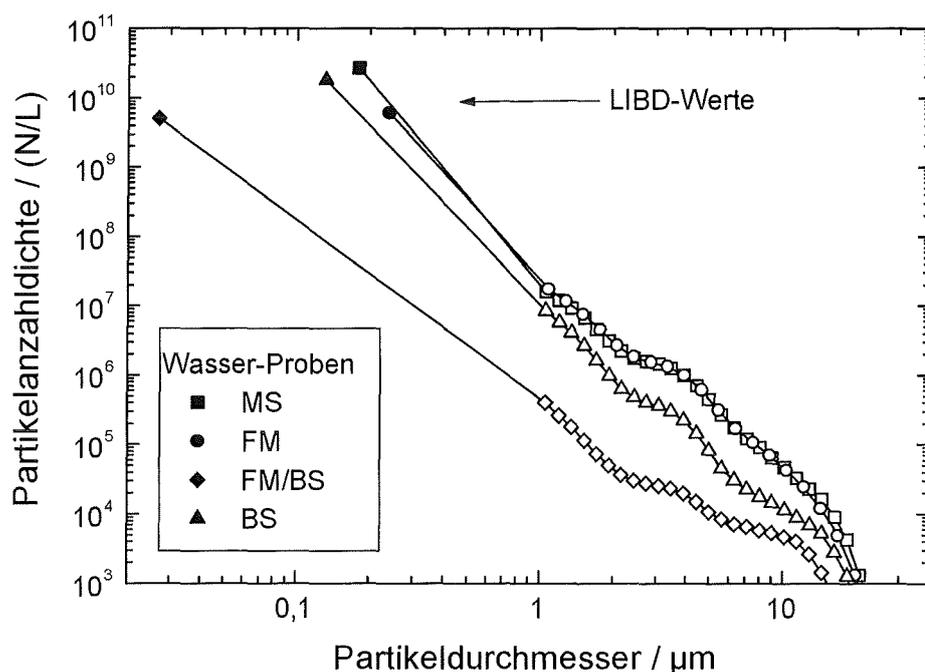


Abb. 7.13: Partikelanzahldichte der in den Bodenseewasserproben (MS, FM, FM/BS, BS) enthaltenen Kolloide (kombinierte Ergebnisse der Laserlichtabschattung [Winzenbacher und Schramm, 1997] und der LIBD)

8. Schlußfolgerungen

Zu Beginn der hier dargestellten Arbeiten lagen einige Untersuchungen vor, die sich mit der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung von Kolloiden, insbesondere in Reinstwässern befaßten. Allerdings fehlte es an einer systematischen Analyse der Einflußgrößen auf die Breakdown-Erzeugung, die Voraussetzung für die praktische Anwendung der Methode auf natürliche aquatische Kolloide ist. Daher wurde zunächst die Breakdown-Häufigkeit an monodispersen Polystyrol-Referenzkolloiden in Abhängigkeit von Partikeldurchmesser, -konzentration und Laserpulsenergie untersucht. Die Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchung stehen in guter Übereinstimmung mit einem theoretischen Modell. Es zeigte sich aber auch, daß das Laserstrahlprofil (Abweichung von der Gaußform, Hot spots) und die optische Justierung (Laser und Fokussierungslinse) einen großen Einfluß auf die Breakdown-Häufigkeit haben. Für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind daher eine sorgfältige Justierung und wiederholte Kalibrierungen unabdingbar. Die genannten Effekte beeinflussen das effektive Fokusvolumen durch Beimischung höherer optischer Moden (Nicht-Gaußprofil) bzw. durch ein nicht-zirkuläres Gaußprofil (Linsenkipfung). Da die Modelle zur Breakdown-Erzeugung auf der Annahme von Gaußstrahlen basieren, sind diese Effekte zur Zeit theoretisch nicht zu beschreiben. Für die zukünftige Anwendung der LIBD empfiehlt sich daher der Einsatz eines speziellen TEM₀₀ optimierten Lasers mit besserem und reproduzierbarem Strahlprofil.

Einen Hauptschwerpunkt der Arbeit bildete die Größenbestimmung von Kolloiden anhand der räumlichen Verteilung der Plasmaereignisse. Deren Registrierung mit einem Mikroskop/CCD-Kamerasystem und die anschließende automatisierte Bildauswertung bewährte sich angesichts der anfallenden großen Datenmenge gut für eine praktische Anwendung. In Übereinstimmung mit der theoretisch zu erwartenden räumlichen Verteilung ergab sich, daß die Ausdehnung des Plasmazündbereiches in der Laserstrahlachse (sog. Zündlänge) eine signifikante und gut zu bestimmende Abhängigkeit von der Teilchengröße aufweist. Diese Methode wurde erfolgreich eingesetzt, um mittlere Partikeldurchmesser auch in polydispersen natürlichen Kolloidsystemen zu ermitteln. Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß aus der Verteilung der Plasmaereignisse längs der z-Achse nicht nur mittlere Durchmesser, sondern auch Rückschlüsse auf die Größenverteilung abgeleitet werden können. Dazu bedarf es allerdings noch einer Weiterentwicklung der Bildauswertung.

Die in der Arbeit mit der LIBD untersuchten Fragestellungen decken einen weiten Anwendungsbereich der Methode ab. Die Quantifizierung von Eigenkolloiden, wie sie am Beispiel von hydrolytisch gebildeten Th-Kolloiden untersucht wurde, spielt für die Abschätzung der Freisetzung von Actiniden aus dem Endlager eine sehr wichtige Rolle. Die an der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze einsetzende Bildung von wenigen sehr kleinen Eigenkolloiden ist mit herkömmlichen Methoden nicht zu erfassen. Die LIBD kann wichtige Beiträge zur Quantifizierung dieser Kolloide, aber auch zur Untersuchung ihrer Bildungsmechanismen und Stabilität leisten. Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeit von $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s)$ liefert einen wichtigen Beitrag, um die thermodynamischen Eigenschaften der tetravalenten Actiniden zu bestimmen. Diese Untersuchungen sollen in Zukunft auf einen größeren Th-Konzentrationsbereich ausgedehnt und auch auf die Hydrolyse von Np(IV) und Pu(IV) übertragen werden. Als wichtiges experimentelles Ergebnis zeigte sich bei den Th-Hydrolyseuntersuchungen, daß die extrem hohe Empfindlichkeit der LIBD zu Störungen durch Kolloidkontaminationen der eingesetzten Chemikalien führt. Es sind daher spezielle Arbeitstechniken erforderlich, um die durch Verunreinigungen bedingten Breakdown-Untergrundhäufigkeiten zu minimieren.

Schließlich wurde die LIBD angewandt, um natürliche Kolloide in Oberflächen- und Grundwässern aus verschiedenen geologischen Formationen zu quantifizieren. Dadurch konnten Kolloidkonzentrationen und Partikeldurchmesser bestimmt werden, die mit konventionellen Methoden nicht abzuleiten sind. Dabei stellte die Untersuchung von granitischen Grundwässern die größte Herausforderung dar. Da sich die physikalischen und geochemischen Randbedingungen im Aquifer (z.B. Druck und Redoxpotential) während des Transports und im Labor kaum aufrechterhalten lassen, kommt es leicht zu Artefakten durch Ausfällung (z.B. Fe(III)-Hydroxid, Calcit), die sich mit der LIBD in Abhängigkeit von der Zeit verfolgen ließen. Ferner läßt sich nicht ausschließen, daß die natürlichen granitischen Kolloide infolge Sorption an Behälteroberflächen aus dem Grundwasser entfernt werden. Für eine Quantifizierung dieser Kolloide ist daher eine *in-situ* Bestimmung mit einer *on-line* LIBD-Instrumentierung erforderlich. Eine entsprechende mobile Anlage, bei der Grundwasser unter dem hydrostatischen Druck in einer Durchflußzelle gemessen wird, wird derzeit im Labor getestet. Ein Einsatz im Felslabor Grimsel (Schweiz) und im Untertagelabor Äspö (Schweden) ist für 1999 geplant. Es steht zu erwarten, daß damit erstmals belastbare Daten über die Kolloidkonzentrationen in originären Granitwässern bestimmt werden können.

9. Anhang

9.1. Experimentelle Versuchsbeschreibung

Herstellung der Referenzkolloiddispersionen

Die Dispersionen der Referenzkolloide werden durch Verdünnung der kommerziell erhältlichen Polystyrol-Dispersionen dargestellt. Da die Polystyrol-Dispersionen in den Gew.-Konzentrationen 1 %, 2 % und $\approx 2,5$ % geliefert und bei der LIBD lediglich sehr geringe Mengen benötigt werden, sind die zur Einstellung der Partikelkonzentrationen verwendeten Stammdispersionen durch Verdünnungsreihen hergestellt.

Stellvertretend für alle Verdünnungsreihen wird nachfolgend die Verdünnungsreihe für die Stammdispersionen der 19 nm Polystyrol-Referenzkolloide angegeben:

- I. Von Polystyrol-Dispersion 1 % = 10000 ppm
Verdünnung 1:1000 \Rightarrow **10 ppm** (10 μ l 1 %ige Dispersion + 9,99 ml H₂O)
- II. Von Stammdispersion 10 ppm
Verdünnung 1:100 \Rightarrow **100 ppb** (100 μ l 10 ppm Stammdisp. + 9,9 ml H₂O)
- III. Von Stammdispersion 100 ppb
Verdünnung 1:10 \Rightarrow **10 ppb** (1 ml 100 ppb Stammdisp. + 9 ml H₂O)
- IV. Vorlage in Küvette 3000 μ l H₂O
Zugabe in Küvette 3 μ l der 10 ppb Stammdispersion \Rightarrow Konzentration "**10 ppt**"
+ Zugabe in Küvette 3 μ l der 10 ppb Stammdispersion \Rightarrow Konzentration "**20 ppt**"
+ Zugabe in Küvette 9 μ l der 10 ppb Stammdispersion \Rightarrow Konzentration "**50 ppt**"
+ Zugabe in Küvette 3 μ l der 100 ppb Stammdisp. \Rightarrow Konzentration "**150 ppt**"
etc.

Durch die Zugaben der jeweiligen Stammdispersionen zu dem in der Küvette vorgelegten Wasser, respektive nachfolgend entstehenden Partikeldispersionen, erhöht sich das Dispersionsvolumen in der Küvette kontinuierlich. Diese permanente Volumenzunahme muß in die Konzentrationsberechnung mit einbezogen werden. Man erhält dann für die vier Beispielkonzentrationen:

10 ppt	→	9,990 ppt
20 ppt	→	19,970 ppt
50 ppt	→	49,821 ppt
150 ppt	→	149,225 ppt

Herstellung der Thorium-Lösungen für die Hydrolyse-Experimente

Die Th-Lösungen werden zum einen bei den Experimenten unter CO₂-Ausschluß in einer Ar-Handschuhbox und zum anderen bei den Experimenten an Luft (0,03 % CO₂) in einer Laminar-Flow-Box (Clean Bench) präpariert. Zur Darstellung wird eine Stammlösung von Thorium (²³²Th: t_{1/2} = 1,405·10¹⁰ a) mit einer Th-Konzentration von 1 mol/L durch Auflösung von Th(NO₃)₄·5H₂O in 0,1 mol/L HNO₃ hergestellt.

Dabei wird für die Herstellung der 0,1 molaren HNO₃-Lösung eine 60 %ige (ρ = 1,37 g/cm³) ULTRAPUR HNO₃ mit Reinstwasser verdünnt. Es werden dann 570,13 mg Th(NO₃)₄·5H₂O (M = 570,133 g/mol) in 1 ml der 0,1 mol/L HNO₃ gegeben. Dadurch erhält man die erwünschte Thorium-Stammlösung mit einer Konzentration von [Th] = 1 mol/L. Die Batch-Ansätze beinhalten allesamt ein Volumen von 300 ml Lösung. Stellvertretend für alle Ansätze wird nachfolgend beschrieben, wie die Th-Lösung des pH-Wertes 3 dargestellt wird.

Es werden 3 µl der 1 mol/L Th-Stammlösung mittels 300 µl H₂O auf einen pH-Wert von 3 gebracht. Diese Lösung wird sodann auf ein Gesamtvolumen von 300 ml mit einer zuvor aus der 0,1 mol/L HNO₃-Lösung hergestellten 1·10⁻³ mol/L HNO₃-Lösung gebracht. Dadurch erhält man eine Lösung mit einer Thorium-Konzentration von 1·10⁻⁵ mol/L in einem Medium, welches einen pH-Wert von 3 aufweist. Analog werden alle anderen Lösungen bis zu einem pH-Wert von 6 erstellt. Um zu höheren pH-Werten zu gelangen werden die Lösungen mit definiert verdünnter 25 %iger NH₃-Lösung (SUPRAPUR) versetzt. Dabei werden verschiedene, dem erstrebten pH-Wert entsprechende, Verdünnungen (2,5%, 0,625%, 0,5 %) dargestellt. Die nachfolgende Tabelle gibt die verschiedenen Schritte der Herstellung der Th-Lösungen für die Hydrolyse-Experimente wieder.

Tab. 9.1: Eckdaten der untersuchten, wäßrigen Th-Lösungen

Aus [Th]= 1 mol/L	Verdünnung der 3 µl "Th" mit H ₂ O auf	Auffüllen mit "X" mol/L HNO ₃ auf 300 ml
3 µl	-	0,1
3 µl	30 µl	0,01
3 µl	300 µl	10 ⁻³
3 µl	3 ml	10 ⁻⁴
3 µl	30 ml	10 ⁻⁵
3 µl	300 ml	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-
3 µl	300 ml mit NH ₃ -Lsg.-Zugabe	-

9.2. Fehlerbetrachtung

Fehler bei der Einstellung der Referenzkolloidkonzentrationen

Die Referenzkolloidkonzentrationen der jeweiligen Dispersionen werden schrittweise durch Zugabe von vorher erstellten Stammdispersionen zu 3000 µl Reinstwasser in einer Küvette angesetzt. Außer statischen Systemen werden auch dynamische Systeme in einer Durchflußküvette verwendet. Der Pipettierfehler der verwendeten Pipetten wird

durch je 10 maliges pipettieren der einstellbaren Volumina Reinstwasser und anschließender Wägung ermittelt. Dabei erhält man einen relativen Fehler der Pipetten mit variabler Volumeneinstellung von 1,3 %. Dieser erhöht sich bei Erreichen des kleinsten einstellbaren Volumens auf 6,1 %. Der Wägefehler der verwendeten Waage (Sartorius 2004 MP) wird mit $\pm 0,02$ mg angegeben und ist in dem Pipettierfehler enthalten.

Standardabweichung des Referenzkolloiddurchmessers

Die Standardabweichung der Polystyrol-Referenzkolloide (Polymer Standard Service GmbH, Polysciences Inc.) wird wie folgt angegeben und konnte weitestgehend mit der Photonenkorrelationsspektroskopie und der Raster-Elektronenmikroskopie bestätigt werden (s. Kap. 4.4., Tab. 4.1):

Tab. 9.2: Standardabweichung der Referenzkolloiddurchmesser

Partikeldurchmesser* (nm)	Standardabweichung* (nm)
19,0	1,5
32,0	1,3
41,0	1,8
50,0	2,0
73,0	2,6
155	4
304	6
698	12
1072	19

* Herstellerangaben

Standardabweichung der Referenzkolloidkonzentration in den Stammdispersionen

Da keinerlei Angaben von Seiten des Herstellers bezüglich der Konzentrationsschwankungen in den Stammdispersionen vorliegen, wird der Polystyrol-Gehalt durch Kohlenstoffbestimmung mittels eines TOCA bzw. durch gravimetrische Konzentrationsbestimmungen analysiert.

Tab. 9.3: Polystyrol-Gehalt in Gew.-% der Referenzkolloid-Dispersionen

Partikeldurchmesser (nm)	Polystyrol-Gehalt (%)	Standardabweichung (%)
19	1,94	0,02
32	2,40	0,02
41	1,24	0,04
50	1,34	0,02
73	1,19	0,02
155	1,12	0,03
304	1,27	0,02
698	2,71	0,02
1072	2,51	0,10

Fehler bei der pH-Messung

Die Genauigkeit der Glaselektroden Typ ROSS liegt nach Herstellerangaben (Firma Orion) bei 0,02 pH-Einheiten.

Fehler bei der ICP-MS-Messung

Bei der Elementanalyse mittels ICP-MS wird ein Fehler von 10 bis 30 % bei einer Übersichtsanalyse angegeben. Die in dieser Arbeit durchgeführten quantitativen Th-Analysen beinhalten einen Fehler von 5 - 10 %.

9.3. Ausdruck einer Ausgabedatei der Bildverarbeitungssoftware

Nachfolgend wird ein Beispiel-Ausdruck einer Ausgabedatei der eingesetzten Bildverarbeitungssoftware aufgelistet.

Tab. 9.4: Beispiel einer Ausgabedatei der Bildverarbeitungssoftware

Kameratrigger-Delay : 48.30 ms
 Kameratrigger-Pulsweite : 200.00 μ s
 ADIODA-Trigger-Delay : 120.00 μ s
 Piezo-Trigger-Delay : 26.10 μ s
 Laser-Trigger-Delay : 120.00 μ s
 Piezo-Eingangssp.-bereich : +/- 2.5V
 Laser-Eingangssp.-bereich : +/- 0.1V

Nr.	Bild-Trig. Name	Plasmaflächen (μm^2)			Koordinaten (μm)		Piezo-Sig. (Volt)	En.-Sig. (Volt)	Anz. Ereig. pro Puls
		F1	F2	F3	Z	X			
1	Mem_3	307.92	851.92	4547.0	1549.5	1599.7	1.2988	0.11475	1
2	Mem_4	195.02	636.37	4834.4	1653.2	1597.7	1.5405	0.10986	2
		205.28	554.26	4813.9	1462.9	1599.6			
3	Mem_5	390.03	913.50	5337.3	1440.7	1599.5	1.4282	0.11963	1
4	Mem_6	307.92	903.24	5224.4	1626.0	1598.6	1.1377	0.10742	1
5	Mem_9	369.51	923.77	5891.6	1508.8	1599.4	1.5576	0.11475	1
6	Mem_10	246.34	821.13	4464.9	1504.0	1599.6	1.1939	0.10254	1
7	Mem_20	348.98	923.77	5830.0	1486.4	1599.4	1.3770	0.10498	1
8	Mem_21	246.34	882.71	4711.2	1495.2	1599.4	1.0327	0.11963	1
9	Mem_22	0.0000	0.0000	482.41	1832.8	1597.9	0.2440	0.11230	1
10	Mem_24	277.13	1005.9	5799.2	1510.9	1601.1	1.4233	0.11230	1
11	Mem_27	451.62	1108.5	6076.3	1352.1	1602.1	1.2817	0.10254	1
12	Mem_29	266.87	800.60	4464.9	1546.0	1600.2	1.2280	0.10742	1
13	Mem_32	0.0000	0.0000	478.64	1387.2	1601.4	0.19775	0.11719	1
14	Mem_33	184.75	605.58	3294.8	1469.8	1598.6	0.82520	0.11963	1
15	Mem_36	451.62	1118.8	5901.8	1529.0	1598.7	1.7358	0.11963	1
16	Mem_37	246.34	697.96	4341.7	1649.4	1598.4	0.92285	0.11963	1
17	Mem_42	287.39	903.24	5029.4	1547.5	1599.6	1.4258	0.11719	1
18	Mem_43	184.75	585.05	3274.2	1579.4	1598.6	1.3745	0.11230	1
19	Mem_49	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.00244	0.11719	1
20	Mem_50	318.19	934.03	5573.4	1459.9	1598.4	1.4404	0.11475	1
21	Mem_52	359.24	1108.5	6086.6	1492.8	1598.5	1.7065	0.11719	1
22	Mem_59	328.45	1026.4	5768.4	1534.3	1596.2	1.6016	0.10742	1
23	Mem_62	400.30	1129.1	6014.8	1501.5	1596.8	1.5527	0.12207	1
24	Mem_65	369.51	821.13	4649.6	1561.3	1596.9	1.1939	0.11230	1
25	Mem_72	348.98	1036.7	5624.7	1409.4	1596.8	1.3013	0.11963	1
26	Mem_73	297.66	1241.9	6723.0	1558.6	1596.0	1.6260	0.11719	1
27	Mem_76	225.81	1170.1	6394.5	1516.5	1598.5	1.5967	0.11963	1
28	Mem_77	0.0000	287.39	1888.6	1531.4	1593.9	0.53711	0.11963	1
29	Mem_78	369.51	1046.9	5583.7	1446.8	1596.9	1.4770	0.11963	1
30	Mem_79	287.39	882.71	4434.1	1531.2	1597.6	1.6260	0.10742	1
31	Mem_80	441.36	1005.9	5778.7	1595.8	1596.7	1.4258	0.12451	1
32	Mem_81	287.39	1149.6	5799.2	1505.7	1597.9	1.6602	0.10742	1
33	Mem_83	236.07	944.29	5942.9	1546.1	1597.0	1.5649	0.11230	1
34	Mem_91	390.03	892.97	4926.8	1561.3	1596.7	1.3648	0.10986	1
35	Mem_93	410.56	1077.7	5881.3	1625.1	1594.7	1.3843	0.10742	1

9.4. Tabellen

Tab. 9.5: Gemessene Daten der partikeldurchmesserabhängigen LIBD bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide

Partikeldurchmesser (nm)	Konzentration (ppb)	Konzentration (N/ml)	Breakdown-Häufigkeit
19,0 ± 1,5	0,04	9,2E6	0,057
	0,07	1,8E7	0,141
	0,11	2,8E7	0,187
	0,14	3,7E7	0,224
	0,17	4,6E7	0,256
	0,26	6,9E7	0,351
	0,35	9,2E7	0,403
	0,52	1,4E8	0,521
	0,69	1,8E8	0,624
	1,04	2,7E8	0,722
	1,38	3,7E8	0,778
	2,07	5,5E8	0,867
	2,75	7,3E8	0,914
3,44	9,1E8	0,927	
32,0 ± 1,3	0,05	2,7E6	0,032
	0,10	5,3E6	0,058
	0,19	1,1E7	0,113
	0,38	2,1E7	0,189
	0,86	4,8E7	0,500
	1,33	7,4E7	0,603
	2,29	1,3E8	0,720
	8,85	4,9E8	0,966
41,0 ± 1,8	0,19	4,9E6	0,071
	0,37	9,8E6	0,133
	0,56	1,5E7	0,203
	0,93	2,4E7	0,300
	1,85	4,9E7	0,504
	2,77	7,3E7	0,613
	4,61	1,2E8	0,786
	6,91	1,8E8	0,879
	16,01	4,2E8	0,981

Fortsetzung auf S. 123

Fortsetzung von S. 122

Partikeldurchmesser (nm)	Konzentration (ppb)	Konzentration (N/ml)	Breakdown-Häufigkeit
50,0 ± 2,0	0,11	1,7E6	0,039
	0,23	3,3E6	0,064
	0,45	6,6E6	0,137
	0,91	1,3E7	0,221
	2,04	3,0E7	0,389
	3,16	4,6E7	0,513
	4,29	6,2E7	0,593
	6,54	9,5E7	0,738
	11,02	1,6E8	0,859
	22,11	3,2E8	0,976
73,0 ± 2,6	1,19	5,5E6	0,108
	2,38	1,1E7	0,202
	3,56	1,7E7	0,277
	4,75	2,2E7	0,406
	5,93	2,8E7	0,468
	7,12	3,3E7	0,527
	9,48	4,4E7	0,581
	11,83	5,5E7	0,659
	17,72	8,3E7	0,783
	29,49	1,4E8	0,929
155 ± 4	2,8	1,4E6	0,083
	5,6	2,7E6	0,137
	8,4	4,1E6	0,186
	11,2	5,4E6	0,253
	14,0	6,8E6	0,297
	16,7	8,2E6	0,344
	22,3	1,1E7	0,442
	27,8	1,4E7	0,524
	33,4	1,6E7	0,578
	44,4	2,2E7	0,658
	55,5	2,7E7	0,754
	83,0	4,0E7	0,864
110,5	5,4E7	0,920	

Fortsetzung auf S. 124

Fortsetzung von S. 123

Partikeldurchmesser (nm)	Konzentration (ppb)	Konzentration (N/ml)	Breakdown-Häufigkeit
304 ± 6	8,3	5,3E5	0,077
	16,5	1,1E6	0,139
	24,7	1,6E6	0,165
	33,0	2,1E6	0,236
	49,4	3,2E6	0,348
	65,9	4,3E6	0,448
	82,3	5,3E6	0,512
	123,3	8,0E6	0,649
	164,1	1,1E7	0,749
	245,5	1,6E7	0,835
406,5	2,6E7	0,938	
698 ± 12	9	4,9E4	0,029
	18	9,8E4	0,042
	46	2,4E5	0,096
	91	4,9E5	0,173
	182	9,7E5	0,273
	273	1,5E6	0,365
	454	2,4E6	0,464
	680	3,6E6	0,574
	905	4,8E6	0,699
	1797	9,6E6	0,864
2681	1,4E7	0,945	
1072 ± 19	10	1,5E4	0,011
	60	8,9E4	0,119
	160	2,4E5	0,187
	360	5,3E5	0,310
	610	9,0E5	0,412
	1607	2,4E6	0,624
	4093	6,0E6	0,827
	6572	9,7E6	0,901

Tab. 9.6: Berechnete Daten der partikeldurchmesserabhängigen LIBD bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide

\varnothing (nm)	⁽¹⁾ V _{F, eff.} (P) (10 ⁴ μm ³)	⁽²⁾ V _{F, eff.} (P) (10 ⁴ μm ³)	⁽²⁾ r _{th} (P) (μm)	⁽²⁾ z _{th} (P) (μm)	⁽²⁾ R _{min} (nm)	⁽²⁾ I _{th} (W/cm ²)
19	0,52 ± 0,03	0,52	2,78	5,5E2	0,50	2,5E9
32	1,19 ± 0,07	0,96	2,91	9,3E2	0,34	8,9E8
41	1,34 ± 0,04	1,27	2,96	1,2E3	---	5,4E8
50	1,51 ± 0,06	1,60	3,00	1,4E3	0,55	3,6E8
73	2,07 ± 0,06	2,45	3,08	2,1E3	0,40	1,7E8
155	5,20 ± 0,06	5,68	3,21	4,5E3	---	3,8E7
304	13,0 ± 0,3	11,9	3,32	8,8E3	1,21	9,8E6
698	25,9 ± 1,3	29,3	3,44	2,0E4	---	1,9E6
1072	48,5 ± 7,0	46,5	3,50	3,1E4	0,86	7,9E5

--- zur Mittelwertbildung vernachlässigt

⁽¹⁾ berechnet nach der Binomialstatistik (s. Gl. 3.21)

⁽²⁾ Daten berechnet nach dem theoretischen Modell (s. Gln. 3.25, 3.13, 3.11, 3.26, 3.24)

Tab. 9.7: Über die Plasmenkoordinaten bestimmte Zündlänge $L_Z(P)$ bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide

Partikeldurchmesser (nm)	Zündlänge $L_Z(P)$ (μm)
19	643
32	789
41	855
50	878
73	934
155	1132
304	1339
698	1658
1072	1736

Tab. 9.8: Th-Konzentrationen in den verschiedenen Batch-Lösungen, best. mittels ICP-MS

pH des Versuchs	[Th] (mol/L)	Standardabweichung (%)
1,22	$0,9 \cdot 10^{-5}$	1,9
2,18	$0,8 \cdot 10^{-5}$	1,7
3,13	$0,8 \cdot 10^{-5}$	2,0
4,01	$0,8 \cdot 10^{-5}$	1,9
4,3	$0,8 \cdot 10^{-5}$	2,1
4,4	$0,8 \cdot 10^{-5}$	1,0
4,45	$0,9 \cdot 10^{-5}$	1,0
4,56	$0,9 \cdot 10^{-5}$	0,5
4,51	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,6
4,79	$0,8 \cdot 10^{-5}$	0,5
5,27	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,4
6,49	$0,7 \cdot 10^{-5}$	0,6
9,55	$0,8 \cdot 10^{-5}$	0,8

Tab. 9.9: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter Luftausschluß

pH der Th-Lösung	Breakdown-Häufigkeit (Netto)	Durchmesser der Th-Kolloide (nm)	pH der Blindprobe	Breakdown-Häufigkeit (Blindprobe)
1,12	0,063 ± 0,002	---	1,10	0,067 ± 0,005
2,08	0,076 ± 0,006	---	2,04	0,051 ± 0,001
3,01	0,083 ± 0,001	---	3,03	0,076 ± 0,003
3,65	0,397 ± 0,010	9,9	3,75	0,061 ± 0,011
4,17	0,457 ± 0,041	16,6	4,31	0,067 ± 0,003
4,54	0,718 ± 0,005	18,2	4,98	0,054 ± 0,004
4,68	0,450 ± 0,012	8,7	5,21	0,083 ± 0,004
4,74	0,748 ± 0,026	7,4	6,20	0,047 ± 0,009
4,83	0,871 ± 0,013	13,9	8,34	0,126 ± 0,021
5,03	0,862 ± 0,005	13,9	8,78	0,177 ± 0,013
6,23	0,905 ± 0,008	6,6	8,78	0,177 ± 0,013
7,28	0,866 ± 0,020	11,1	9,29	0,137 ± 0,002
9,15	0,792 ± 0,035	9,8	9,57	0,214 ± 0,012
9,81	0,855 ± 0,055	15,5	9,94	0,274 ± 0,023
10,51	0,844 ± 0,026	18,1	10,55	0,308 ± 0,013

Tab. 9.10: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter dem CO₂-Partialdruck der Luft

pH der Th-Lösung	Breakdown-Häufigkeit (Netto)	Durchmesser der Th-Kolloide (nm)	pH der Blindprobe	Breakdown-Häufigkeit (Blindprobe)
1,22	0,032 ± 0,009	---	1,26	0,031 ± 0,003
2,18	0,051 ± 0,005	---	2,19	0,009 ± 0,004
3,13	0,049 ± 0,003	---	3,15	0,005 ± 0,003
4,01	0,136 ± 0,004	19,8 ± 8,7	4,19	0,009 ± 0,002
4,30	0,427 ± 0,032	15,9 ± 2,1	4,90	0,036 ± 0,002
4,40	0,590 ± 0,008	24,0 ± 6,7	5,39	0,041 ± 0,009
4,45	0,892 ± 0,084	24,2 ± 1,2	5,59	0,025 ± 0,002
4,51	0,892 ± 0,015	10,8 ± 5,9	6,27	0,073 ± 0,014
4,56	0,689 ± 0,084	9,6 ± 2,4	5,87	0,035 ± 0,012
4,79	0,600 ± 0,008	20,6 ± 3,1	6,80	0,059 ± 0,013
5,27	0,409 ± 0,009	11,8 ± 2,1	7,65	0,166 ± 0,027
6,49	0,319 ± 0,006	18,9 ± 3,8	8,77	0,157 ± 0,015
9,55	0,272 ± 0,021	17,2 ± 0,6	9,87	0,222 ± 0,006

Tab. 9.11: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter dem CO₂-Partialdruck der Luft nach 21 Tagen Standzeit der Batch-Ansätze

pH der Th-Lösung	Breakdown-Häufigkeit (Netto)	Durchmesser der Th-Kolloide (nm)
1,22	0,073 ± 0,004	---
2,18	0,084 ± 0,011	---
3,13	0,159 ± 0,010	---
4,01	0,426 ± 0,005	11,1 ± 4,4
4,31	0,467 ± 0,013	13,8 ± 5,5
4,40	0,595 ± 0,010	30,7 ± 12,3
4,45	0,544 ± 0,013	---
4,51	0,590 ± 0,034	16,6 ± 6,7
4,56	0,545 ± 0,020	17,2 ± 6,9
4,78	0,862 ± 0,012	7,2 ± 2,9
5,27	0,577 ± 0,007	9,7 ± 3,9
6,47	0,259 ± 0,016	12,7 ± 5,1
9,55	0,220 ± 0,002	17,8 ± 7,1

Tab. 9.12: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Äspö-Tiefenwasser (KXP04GRS) in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach Probennahme

Standzeit nach Probennahme (h)	Breakdown-Häufigkeit	Partikeldurchmesser (nm)		Partikelanzahldichte (10 ⁹ N/L)
		LIBD	PCS	
4050	0,056 ± 0,002	116,9	---	1,41 ± 0,05
4160	0,155 ± 0,032	141,3	---	3,35 ± 0,65
4470	0,193 ± 0,009	399,6	---	1,36 ± 0,06
5400	0,212 ± 0,011	495,7	---	1,19 ± 0,06
5700	0,111 ± 0,009	554,6	548,7	0,52 ± 0,04
7020	0,151 ± 0,011	551,9	556,8	0,73 ± 0,05

Tab. 9.13: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Tiefenwasser aus dem Gebiet Wellenberg/Schweiz (Bohrloch: SB6)

Filterporenweite (nm)	Breakdown-Häufigkeit	angenommener Durchmesser (nm)	Partikelanzahl (10^{10} N/L)	Durchmesser LIBD (nm)
unfiltriert	$0,583 \pm 0,019$			72,2
1200	$0,575 \pm 0,019$	1000	0,02	
800	$0,552 \pm 0,009$	625	0,74	
450	$0,139 \pm 0,014$	325	0,09	24,9
200	$0,093 \pm 0,015$	150	0,21	
100	$0,066 \pm 0,007$	75	0,52	16,8
50	$0,031 \pm 0,007$	30	1,16	

Tab. 9.14: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Oberflächenwasser des Bodensees nach verschiedenen Aufbereitungsstufen zur Trinkwassergewinnung

Probe	Breakdown-Häufigkeit	Partikel-durchmesser (nm)	Partikelkonzentration (ppb)	Partikelanzahl-dichte (10^{10} N/L)
MS	$0,826 \pm 0,048$	179,8	$85,43 \pm 2,42$	$2,67 \pm 0,08$
OR	$0,762 \pm 0,023$	222,1	$104,20 \pm 1,71$	$1,72 \pm 0,03$
OA	$0,521 \pm 0,020$	177,9	$34,94 \pm 0,95$	$1,13 \pm 0,03$
FM	$0,422 \pm 0,017$	239,9	$45,79 \pm 1,42$	$0,60 \pm 0,02$
FM/BS	$0,328 \pm 0,043$	26,8	$0,05 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,06$
BS	$0,577 \pm 0,019$	132,1	$23,04 \pm 0,52$	$1,81 \pm 0,04$

9.5. Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
An	Actinide
c	Konzentration
CCD	Charged Coupled Device
D	Partikeldurchmesser
D'	Diffusionskonstante
d	Tag
En	Laserpulsenergie
FFF	Feldflußfraktionierung
f	Linsenbrennweite
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz (1/s)
I	Flächenleistungsdichte
k	Boltzmannkonstante
K _{sp}	Löslichkeitsprodukt
L	Liter
LIBD	Laser-induzierte Breakdown-Detektion
LIBS	Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie
LOD	Limit of Detection (Nachweisgrenze)
L _Z (P)	Partikelabhängige Zündlänge in der Laserstrahlachse
M	mol/L
m	Meter
mJ	Millijoule
mol	Mol (6,022·10 ²³ Teilchen)
mrad	Millirad (Radiant; rad = 180°/π)
n	Brechzahl des Mediums
Nd:YAG	Lasermedium: Y-Al-Granat (Y ₃ Al ₅ O ₁₂) (Dotierungselement: Nd)
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
p	Partialdruck
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie

ppb	Parts per Billion (10^{-9} g/g)
ppm	Parts per Million (10^{-6} g/g)
ppt	Parts per Trillion (10^{-12} g/g)
PZT	Piezoelektrische Keramik
R	Partikelradius
r, z	Zylinderkoordinaten
REM	Raster-Elektronenmikroskop
ROI	Region of Interest
RT	Raumtemperatur
SHG	Second Harmonic Generator
T	Absolute Temperatur
t	Zeit
TE/F	Trübungseinheit Formazin (Formazin-Schwächungseinheit)
TOCA	Total Organic Carbon Analyzer
V	Spannung [Volt]
$V_{F, \text{eff.}}(P)$	Partikelabhängiges effektives Fokusbildungsvolumen
UV	Ultra-Violett
W	Leistung [Watt]
$W_{n_P}(V_{F, \text{eff.}}(P))$	Wahrscheinlichkeit n_P Partikel im effektiven Fokusbildungsvolumen
W_{Bd}	$= W_{n_P \geq 1}(V_{F, \text{eff.}}(P))$; Wahrscheinlichkeit ein o. mehr Partikel im effektiven Fokusbildungsvolumen
Å	Ångström (10^{-10} m)
β	Thermodynamische Bildungskonstante
λ	Wellenlänge
μm	Mikrometer (10^{-6} m)
η	Dynamische Viskosität
τ	$1/e^2$ der Zeit des Laserpulses
ω_0	$1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte der Strahltaile im Laserresonator
ω_F	$1/e^2$ -Radius der Leistungsdichte in der Fokustaille
[X]	Konzentration des Stoffes X in mol/L
\varnothing	Partikeldurchmesser

9.6. Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1: Durchmesser der Kolloide in den Polystyrol-Dispersionen	38
Tab. 4.2: Vergleich der unterschiedlich berechneten effektiven Fokusvolumina $V_{F, \text{eff}}(P)$ für Polystyrol-Referenzkolloide unterschiedlicher Durchmesser	50
Tab. 4.3: Berechnung der Nachweisgrenzen für verschiedene Partikeldurchmesser basierend auf der Kalibration mit Polystyrol-Referenzkolloiden	51
Tab. 5.1: Verwendete Konzentrationen (c) und aus der Nachweisgrenze (LOD) resultierende Quotienten (c/LOD) für die bi- und trimodalen Dispersionen	73
Tab. 6.1: Experimentelle, anhand der LIBD bestimmte Th(IV)-Löslichkeitsdaten und das daraus berechnete Löslichkeitsprodukt für amorphes $\text{ThO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(s)$	87
Tab. 7.1: Experimentelle, anhand der LIBD bestimmte mittlere Partikelgrößen und -konzentrationen der in den Morsleben-Wässern enthaltenen natürlichen Kolloide	100
Tab. 9.1: Eckdaten der untersuchten wäßrigen Th-Lösungen	118
Tab. 9.2: Standardabweichung der Referenzkolloiddurchmesser	119
Tab. 9.3: Polystyrol-Gehalt in Gew.-% der Referenzkolloid-Dispersionen	120
Tab. 9.4: Beispiel einer Ausgabedatei der Bildverarbeitungssoftware	121
Tab. 9.5: Gemessene Daten der partikeldurchmesserabhängigen LIBD bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide	122
Tab. 9.6: Berechnete Daten der partikeldurchmesserabhängigen LIBD bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide	125
Tab. 9.7: Über die Plasmenkoordinaten bestimmte Zündlänge $L_Z(P)$ bezüglich der untersuchten Polystyrol-Referenzkolloide	126
Tab. 9.8: Th-Konzentrationen in den verschiedenen Batch-Lösungen, best. mittels ICP-MS	126
Tab. 9.9: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter Luftausschluß	127
Tab. 9.10: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter dem CO_2 -Partialdruck der Luft	128
Tab. 9.11: Gemessene Daten bei der Th-Hydrolyse unter dem CO_2 -Partialdruck der Luft nach 21 Tagen Standzeit der Batch-Ansätze	129
Tab. 9.12: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Äspö-Tiefenwasser (KXP04GRS) in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach Probennahme	129
Tab. 9.13: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Tiefenwasser aus dem Gebiet Wellenberg/Schweit (Bohrloch: SB6)	130
Tab. 9.14: Gemessene Daten bei der Quantifizierung der Kolloide im Oberflächenwasser des Bodensees nach verschiedenen Aufbereitungsstufen zur Trinkwassergewinnung	130

9.7. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Größenspektrum von Partikeln in natürlichen Gewässern und zur Fraktionierung geeignete Filtertypen [Kim, 1994 modifiziert nach [Stumm, 1977]]	3
Abb. 2.2: Schema der drei verschiedenen Phasen in natürlichen Aquifern [Rommel und Kim, 1986]) 1 Grundwasser, 2a und 2b Kolloide, 3 Sediment	5
Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Breakdown-Plasma Prozesses	15
Abb. 3.2: Breakdown-Prinzip in kolloidalen Lösungen	16
Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Laserresonator mit sphärischen Spiegeln und bei nachfolgender Fokussierung	17
Abb. 3.4: Die Wellenformen (Eigenschwingungen bzw. Moden) eines sphärischen, optischen Resonators mit rechteckiger Spiegelbegrenzung	18
Abb. 3.5: Radiale Intensitätsverteilung eines TEM ₀₀ -Lasers	19
Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Fokusbereiches; f Brennweite der Linse L	26
Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der photoakustischen und optischen Breakdown-Detektion	29
Abb. 4.2: Photographie der LIBD-Prototypanlage im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik	29
Abb. 4.3: Amplitudenhöhe und Zeitverlauf der piezoelektrischen Signale (Laserpuls bei 0)	32
Abb. 4.4: Verteilung der Piezo-Signalamplituden von 3000 Laserpulse	33
Abb. 4.5: Differenzielle Laserpulsenergie in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Blende in den Laserstrahl	34
Abb. 4.6: Differenzielle Laserpulsenergie in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Blende in den Laserstrahl, nach Justage und Einbau einer Zylinderlinse	35
Abb. 4.7: Mittlerer Profilradius in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie	36
Abb. 4.8a: Zweidimensionale Aufnahme der Intensitätsverteilung im Strahl des verwendeten Surelite I (Continuum) Nd:YAG-Lasers	36
Abb. 4.8b: Dreidimensionale Aufnahme der Intensitätsverteilung im Strahl des verwendeten Surelite I (Continuum) Nd:YAG-Lasers	37
Abb. 4.9: REM-Aufnahmen der Polystyrol-Referenzkolloide mit Durchmessern von 41 nm, 304 nm und 1072 nm (Längskalibrierung jeweils im Bild unten rechts)	39
Abb. 4.10: Energieabhängige Breakdown-Häufigkeitskurven von Reinstwasser und von Polystyrol-Referenzkolloid-Dispersionen unterschiedlicher Durchmesser (19 nm, 155 nm und 698 nm)	41
Abb. 4.11: Breakdown-Häufigkeiten (W_P) der 19 nm, 155 nm und 698 nm Kolloiden im Vergleich zu den experimentell bestimmten Gesamt-Breakdown-Häufigkeiten (W_{Bd})	42
Abb. 4.12: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für kleine Durchmesser unterhalb 100 nm	43

Abb. 4.13: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für die Durchmesser 155 nm und 304 nm	44
Abb. 4.14: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Polystyrol-Referenzkolloidkonzentration für die Durchmesser 698 nm und 1072 nm	44
Abb. 4.15: Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit vom Partikeldurchmesser und der -konzentration bei konstanter Laserpulsenergie von 0,46 mJ	45
Abb. 4.16: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für n_p Polystyrol-Referenzkolloide mit $D = 41$ nm im effektiven Fokusvolumen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration	46
Abb. 4.17: Aufenthaltswahrscheinlichkeit für n_p Polystyrol-Referenzkolloide mit $D = 155$ nm im effektiven Fokusvolumen in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration	46
Abb. 4.18: Breakdown-Häufigkeit normiert auf ein Partikel pro ml in Abhängigkeit vom Partikelradius	47
Abb. 4.19: Vergleich der nach Gl. 3.21 bestimmten mit den nach Gl. 3.25 berechneten effektiven Fokusvolumina in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	50
Abb. 4.20: Nachweisvergleich der LIBD mit konventioneller Lichtstreuung	52
Abb. 4.21: Berechnete Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und vom Material, normiert auf einen Partikeldurchmesser von 30 nm [Knopp, 1996]	54
Abb. 4.22: Einfluß des Salzeffektes auf die Breakdown-Häufigkeit	56
Abb. 5.1a: Häufigkeitsverteilung der piezoelektrischen Signalamplituden einer Dispersion mit Partikeln eines mittleren Durchmessers von 73 nm	58
Abb. 5.1b: Häufigkeitsverteilung der piezoelektrischen Signalamplituden einer Dispersion mit Partikeln eines mittleren Durchmessers von 304 nm	58
Abb. 5.2: Aufnahme des Fokusbereichs bei unterschiedlichen Laserpulsenergien ohne Bandpassfilter zur Abschwächung des Primärstreulichts (Negativdarstellung) a Laserpulsenergie = 0,04 mJ; b Laserpulsenergie = 0,15 mJ	61
Abb. 5.3: Plasmaausbildung im Fokusbereich in Abhängigkeit von der eingestrahlten Laserpulsenergie (Negativdarstellung) a Laserpulsenergie = 0,40 mJ; b Laserpulsenergie = 0,81 mJ; c Laserpulsenergie = 1,55 mJ	62
Abb. 5.4: CCD-Bild von Breakdown-Ereignissen (Objektgröße pro Pixel: 2,7 μm) in einer Dispersion von Polystyrol-Referenzkolloiden mit $D = 19$ nm ($c = 4$ ppb) als Folge eines einzelnen Laserpulses [Kim <i>et al.</i>] a Projektion der Bildintensitäten auf die y-z Ebene, b Projektion der Bildintensitäten auf die x-y Ebene	63
Abb. 5.5: Schwerpunktkoordinaten der laserinduzierten Plasmen in ausgewählten Dispersionen von Polystyrol-Referenzkolloiden	65
Abb. 5.6: Histogramme der Plasmenkoordinaten in Laserstrahlachse und die daraus ableitbare Zündlänge $L_z(P)$ der 50 nm und 155 nm Partikel n	66
Abb. 5.7: Örtliche Verteilung der Breakdown-Ereignisse in Laserstrahlachse	67
Abb. 5.8: Zündlänge in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	68
Abb. 5.9: Zündlänge in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration für 19 nm, 155 nm und 1072 nm Polystyrol-Referenzkolloiden	69

Abb. 5.10: Darstellung der maximalen Leistungsdichte im optischen Fokus eines Laserpulses (TEM ₀₀ -Mode)	70
Abb. 5.11: Konturdarstellung der Flächenleistungsdichte im optischen Fokus eines Laserstrahls (TEM ₀₀ -Mode)	70
Abb. 5.12: Zündlänge in Laserstrahlrichtung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	71
Abb. 5.13: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in der bimod. Dispersion	73
Abb. 5.14: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in der trimod. Dispersion	74
Abb. 6.1: Breakdown-Häufigkeit der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH-Wert in carbonatfreier Lösung	78
Abb. 6.2: Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden in carbonatfreier Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1) b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide	79
Abb. 6.3: Breakdown-Häufigkeit der Th-Lösungen und der Blindproben in Abhängigkeit vom pH-Wert unter atmosphärischem CO ₂ -Partialdruck	81
Abb. 6.4: Bildung von Th(IV)-Eigenkolloiden in Lösungen unter atmosphärischem CO ₂ -Partialdruck in Abhängigkeit vom pH-Wert a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1) b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide	82
Abb. 6.5: Stabilität der bei der Hydrolyse gebildeten Thorium-Eigenkolloide über einen Meßzeitraum von 21 Tagen a Breakdown-Häufigkeiten der Th-Lösungen nach Untergrundkorrektur (Gl. 4.1) b Mittlerer Partikeldurchmesser der Th(IV)-Eigenkolloide	83
Abb. 6.6: Vergleich der Breakdown-Häufigkeiten von unter CO ₂ -Ausschluß bzw. unter Luft gebildeten Th(IV)-Eigenkolloiden	84
Abb. 6.7: Löslichkeit und Speziation von Th(IV) bei $I = 10^{-4}$ mol/L und 25 °C, berechnet mit thermodynamischen Daten von [Östhols <i>et al.</i> , 1994] (Abb. [Neck, 1998]) (1yz) = Th(OH) _y (CO ₃) _z ^{4-y-2z}	85
Abb. 6.8: Vergleich der mittels LIBD bestimmten Obergrenzen für die Löslichkeit von amorphem ThO ₂ ·xH ₂ O(am) mit Literaturdaten für ThO ₂ (cr) und ThO ₂ ·xH ₂ O(s) [Neck, 1998] a: in 0,1 M NaClO ₄ ; b: in 0,5 M NaClO ₄ und 0,6 M NaCl bzw. KCl	91
Abb. 7.1: Breakdown-Häufigkeiten verschiedener Morsleben-Grundwässer im Vergleich zu MilliQ-Wasser	96
Abb. 7.2: Schwerpunktskoordinaten der laserinduzierten Plasmen in den Morsleben-Wässern S12, S18 und S14	97
Abb. 7.3: Mittlere Partikelgrößen (a) und Partikelkonzentrationen (b) bzw. Partikelanzahldichten (c) der in den Morsleben-Wässern enthaltenen natürlichen Kolloide	99
Abb. 7.4: Abhängigkeit der Kolloidgröße vom Salzgehalt des Wassers	100
Abb. 7.5: Partikelgrößenbestimmung der in einem Äspö-Tiefenwasser enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach der Probennahme	101

Abb. 7.6: Partikelanzahldichten der in dem Äspö-Tiefenwasser enthaltenen Kolloide in Abhängigkeit von der Standzeit des Wassers nach der Probennahme	102
Abb. 7.7: Breakdown-Häufigkeiten verschiedener Filtrate des Tiefenwassers aus dem Gebiet Wellenberg (SB6)	105
Abb. 7.8: Mittlere Partikelgrößen der in den Filterfraktionen enthaltenen Kolloide	105
Abb. 7.9: Partikelanzahldichte der Kolloide im Wellenberg-Tiefenwasser in Bezug auf deren Partikeldurchmesser (cut off)	107
Abb. 7.10: Fließschema der Trinkwasseraufbereitung der Bodensee-Wasserversorgung (Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung, Betriebs- und Forschungslabor) Probenbezeichnung: MS=mikrogesiebt; OR=ozonreich; OA=ozonarm; FM=nach Fällungsmittelzugabe; FM/BS=nach Fällungsmittelzugabe über Bims und Sand filtriert; BS=ohne Fällungsmittelzugabe über Bims und Sand filtriert	109
Abb. 7.11: Breakdown-Häufigkeiten der Bodenseewasserproben	110
Abb. 7.12: Mittlere Partikelgrößen (a) und Partikelkonzentrationen (b) bzw. Partikelanzahldichten (c) der in den Bodenseewasserproben enthaltenen Kolloide	112
Abb. 7.13: Partikelanzahldichte der in den Bodenseewasserproben (MS, FM, FM/BS, BS) enthaltenen Kolloide (kombinierte Ergebnisse der Laserlichtabschattung [Winzenbacher und Schramm, 1997] und der LIBD)	113

10. Literatur

- [Ahn, 1996]
Ahn, T.M., Long-Term Kinetic Effects and Colloid Formations in Dissolution of LWR Spent Fuels, U.S. Nuclear Regulatory Commission; NUREG-1564, 1996
- [Ajiro *et al.*, 1992]
Ajiro, T., Fujimori, H., Matsui, T., Izumi, S., Particle Size Dependence of Correlation between Plasma Emission Delay Time and Plasma Emission Intensity of Laser Breakdown Induced by a Particle, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2760, 1992
- [Artinger, 1997]
Artinger, R., Persönliche Mitteilungen, 1997
- [Baes und Messmer, 1976]
Baes, C.F. Jr., Messmer, R.E., The Hydrolysis of the Cations, J. Wiley & Sons, New York, 1976
- [Barth und Sun, 1993]
Barth, H.G., Sun, S.T., Particle Size Analysis, *Anal. Chem.*, **65**, 55R, 1993
- [Barth und Flippen, 1995]
Barth, H.G., Flippen, R.B., Particle Size Analysis, *Anal. Chem.*, **67**, 257R, 1995
- [Bauckhage, 1993]
Bauckhage, K., Nutzung unterschiedlicher Streulichtanteile zur Partikelgrößenbestimmung in dispersen Systemen, *Chem.-Ing.-Tech.*, **65**, 1200-1205, 1993
- [Bergmann und Schaefer, 1993]
Bergmann, L., Schaefer, C., Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik, 9. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1993
- [Berne und Pecora, 1976]
Berne, B.J., Pecora, R., Dynamic Light Scattering, J. Wiley & Sons, New York, 1976
- [Bethge und Heydenreich, 1982]
Bethge, H., Heydenreich, J., Elektronenmikroskopie, VEB Verlag, Berlin 1982
- [Bettis, 1992]
Bettis, J.R., Correlation among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases, *Appl. Opt.*, **46**, 1382, 1992
- [Bolz *et al.*, 1996]
Bolz, M., Hoffmann, W., Rühle, W., Becker, F., Characterization of Colloids in Primary Coolant, *Water Chem. Nucl. React. Syst.*, **7**, 42-46, 1996
- [Born und Wolf, 1987]
Born, M., Wolf, E., Principles of Optics - Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, 6. korrigierte Auflage, Pergamon Press, 1987
- [Bronstein und Semendjajew, 1989]
Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, 24. Auflage, Frankfurt/Main, 1989

- [Brown et al., 1983]
Brown, P.L., Ellis, J., Sylva, R.N., The Hydrolysis of Metal Ions, Part 5. Thorium(IV), J. Chem. Soc. Dalton Trans., **31**, 1983
- [Buffle und Leppard, 1995a]
Buffle, J., Leppard, G.G., Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. Structure and Behavior of Colloidal Material, Environ. Sci. Technol., **29**, 2169, 1995
- [Buffle und Leppard, 1995b]
Buffle, J., Leppard, G.G., Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. Key Role of Physical Structures on Analytical Results, Environ. Sci. Technol., **29**, 2176, 1995
- [Choppin, 1983]
Choppin, G.R., Solution Chemistry of the Actinides, Radiochim. Acta, **32**, 43, 1983
- [Dearlove et al., 1991]
Dearlove, J.P.L., Longworth, G., Ivanovich, M., Kim, J.I., Delakowitz, B., Zeh, P., A Study of Groundwater-Colloids and their Geochemical Interactions with Natural Radionuclides in Gorleben Aquifer Systems, Radiochim. Acta, **52/53**, 83-89, 1991
- [Degueldre et al., 1996a]
Degueldre, C., Pfeiffer, H.R., Alexander, W., Wernli, B., Bruetsch, R., Colloid Properties in Granitic Groundwater Systems. I: Sampling and Characterisation, Appl. Geochem., **11**, 677-695, 1996
- [Degueldre et al., 1996b]
Degueldre, C., Grauer, R., Laube, A., Colloid Properties in Granitic Groundwater Systems. II: Stability and Transport Study, Appl. Geochem., **11**, 697-710, 1996
- [Degueldre, 1997]
Degueldre, C., Groundwater Colloid Properties and their Potential Influence on Radionuclide Transport, Mat. Res. Soc. Symp., Proc., **465**, 835-846, 1997
- [Dzimitrowicz et al., 1984]
Dzimitrowicz, D.J., Wiseman, P.J., Cherns, D., An Electron Microscope Study of Hydrous Thorium Dioxide $\text{ThO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, J. Coll. Interf. Sci., **103**, 170, 1984
- [Dörfler, 1994]
Dörfler, H.D., Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [Eichholz et al., 1982]
Eichholz, G.G., Wahlig, B.C., Powell, G.F., Craft, T.F., Subsurface Migration of Radioactive Waste Materials by Particulate Transport, Nucl. Techn., **58**, 511, 1982
- [Falk et al., 1986]
Falk, D., Brill, D., Stark, D., Seeing the Light, Harper & Row, New York, 1986
- [Felmy et al., 1991]
Felmy, A.R., Rai, D., Mason, M.J., The Solubility of Hydrous Thorium(IV) Oxide in Chloride Media: Development of an Aqueous Ion-Interaction Model, Radiochim. Acta, **55**, 177, 1991

- [Fujimori *et al.*, 1992]
Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Hsueh, Y., Izumi, S., Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1514-18, 1992
- [Fujimori *et al.*, 1994]
Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Izumi, S., Apparatus for Analysis of Particulate Material, Analytical Method for Same, Apparatus for Production of Ultrapure Water, Apparatus for Manufacturing of Semiconductor, and Apparatus for Production of Pure Gas, United States Patent, Patent Number 5,316,983, 1994
- [Geckeis *et al.*, 1997]
Geckeis, H., Pohlmann, C., Degering, D., Luckscheiter, B., Bernotat, W., Römer, R., Bundschuh, T., Gompper, K., Geyer, F.W., Porzelt, C., Kisely, T., Ansbach, M., Spieler, K., Seither, A., Bestimmung von in-situ K_d -Werten im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM), BfS-Projekt, PSP-Nr.: 9M 212 230-71, 1997
- [Geckeis *et al.*, 1998]
Geckeis, H., Grambow, B., Loida, A., Luckscheiter, B., Smailos, E., Quinones, J., Formation and Stability of Colloids under Simulated Near Field Conditions, *Radiochim. Acta*, **82**, 123-128, 1998
- [Giddings, 1995]
Giddings, J.C., Measuring Colloidal and Macromolecular Properties by FFF, *Anal. Chem.*, **67**, 592A, 1995
- [Greiling und Lieser, 1984]
Greiling, H.-D., Lieser, K.H., Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as Function of Pretreatment and their Dissolution in HNO₃, *Radiochim. Acta*, **35**, 79, 1984
- [Grenthe und Lagerman, 1991]
Grenthe, I., Lagerman, B., Studies on Metal Carbonate Equilibria. 23. Complex Formation in the Th(IV)-H₂O-CO₂(g) System, *Acta Chem. Scand.*, **45**, 231-238, 1991
- [Grenthe und Wanner, 1992]
Grenthe, I., Wanner, H., Guidelines for the Extrapolation to Zero Ionic Strength, Report NEA-TDB-2, OECD Nuclear Energy Agency, Data Bank, F-91191, Gif-sur-Yvette, France, 1992
- [Hauser *et al.*, 1996]
Hauser, W., Götz, R., Klenze, R., Kim, J.I., Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy (LPAS) with a Highly Sensitive Sensor for Trace Speciation of Aquatic Actinides, *Optics for Science and New Technology*, 17th Congress of the Internat. Commission for Optics, Taejon, Korea, August 19-23, 1996, Bellingham, Wash. : SPIE, 598-99, SPIE Proceedings Series 2778, 1996
- [Hauser und Götz, 1997]
Hauser, W., Götz, R., Druckwellensensor, Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift DE 196 02048 A1, 1997
- [Hauser und Bundschuh, 1998]
Hauser, W., Bundschuh, T., Verfahren zur Bestimmung der Größe von Partikeln in einer Lösung, Deutsches Patentamt, Patentanmeldung 19833339.0, 1998

- [Kerker, 1969]
Kerker, M., *The Scattering of Light*, Academic Press, New York, 1969
- [Kim *et al.*, 1984]
Kim, J.I., Buckau, G., Baumgärtner, F., Moon, H.C., Lux, D., *Colloid Generation and the Actinide Migration in Gorleben Groundwaters*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 26, 1984
- [Kim *et al.*, 1985]
Kim, J.I., Treiber, W., Lierse, Ch., Offermann, P., *Solubility and Colloid Generation of Plutonium from Leaching of a HLW Glass in Salt Solutions*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 44, 1985
- [Kim und Moon, 1986]
Kim, J.I., Moon, H.C., *The Behaviour of Th(IV) in Aqueous Media*, unpublished Report, Institut für Radiochemie, TU München, 1986
- [Kim, 1986]
Kim, J.I.: *Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems*, In: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Chap. 8, (Freeman, A. I., Keller, C., Eds.), Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, 1986
- [Kim *et al.*, 1987]
Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., *Natural Colloids and Generation of Actinide Pseudocolloids in Groundwater*. In: *Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal* (Come, B., Chappman, N., Eds.), Graham & Trotman, London, 1987
- [Kim *et al.*, 1989]
Kim, J.I., Buckau, G., Rommel, H., Sohnius, B., *The Migration Behaviour of Transuranium Elements in Gorleben Aquifer Systems: Colloid Generation and Retention Process*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 127, 1989
- [Kim *et al.*, 1990a]
Kim, J.I., Buckau, G., Li, G.H., Duschner H., Psarros, N., *Characterization of Humic and Fulvic Acids from Gorleben Groundwater*, *Fres. J. Anal. Chem.*, **338**, 245, 1990
- [Kim *et al.*, 1990b]
Kim, J.I., Stumpe, R., Klenze, R., *Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy for the Speciation of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems*, in: *Topics in Current Chemistry Vol 157*, (Yoshihara, K., Ed.), Springer Verlag, Berlin, 1990
- [Kim, 1991a]
Kim, J.I., *Actinide Colloid Generation in Groundwater*, *Radiochim. Acta*, **52/53**, 71, 1991
- [Kim, 1991b]
Kim, J.I., *Chemical Behaviour of Transuranic Elements in the Natural Environment*, *The 3rd International Symposium on Advanced Nuclear Energy Research -Global Environment and Nuclear Energy-*, 13-15 March, Mito, Japan, 1991
- [Kim *et al.*, 1992]
Kim, J.I., Zeh, P., Delakowitz, B.: *Chemical Interaction of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer Systems*, *Radiochim. Acta*, **57/58**, 147, 1992

- [Kim, 1993]
Kim, J.I., The Chemical Behavior of Transuranium Elements and Barrier Functions in Natural Aquifer Systems, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.294, 3-21, 1993
- [Kim, 1994]
Kim, J.I., Actinide Colloids in Natural Aquifer Systems, MRS Bulletin, Vol. XIX (Nr 12), 47-52, 1994
- [Kim *et al.*, 1996]
Kim, J.I., Klenze, R., Scherbaum, F.J., Hochempfindliche Quantifizierung von aquatischen Kolloiden mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion, Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrg. 28 4/96, 321-328, 1996
- [Kim *et al.*]
Kim, J.I., Bundschuh, T., Hauser, W., Knopp, R., Determination of Colloid Size by Optical Detection of Laser Induced Plasma on Colloids in Aqueous Solutions, in preparation
- [Kitamori *et al.*, 1988]
Kitamori, T., Yokose, K., Suzuki, K., Sawada, T., Goshi, Y., Laser Breakdown Acoustic Effect of Ultrafine Particle in Liquids and its Application to Particle Counting, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L983, 1988
- [Kitamori *et al.*, 1989a]
Kitamori, T., Yokose, K., Sakagami, M., Sawada, T., Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method, Jpn. J. Appl. Phys., **28**, 1195, 1989
- [Kitamori *et al.*, 1989b]
Kitamori, T., Matsui, T., Sakagami, M., Sawada, T., Laser Breakdown Spectrochemical Analysis of Microparticles in Liquids, Chem. Lett., 2205, 1989
- [Klein und Furtak, 1988]
Klein, M.V., Furtak, Th.E., Optik, Springer Verlag, Berlin, 1988
- [Klenze und Kim, 1989]
Klenze, R., Kim, J.I., Speciation of Transuranic Ions in Groundwater by Laser-Induced Photoacoustic Spectroscopy, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **127**, 985, 1989
- [Knopp, 1996]
Knopp, R., Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide, Dissertation, TU München, 1996
- [Knopp *et al.*, 1996]
Knopp, R., Scherbaum, F.J., Kim, J.I., Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an Analytical Tool for the Detection of Metal Ions in Aqueous Solutions, Fresenius J. Anal. Chem., **355**, 16, 1996
- [Ledin *et al.*, 1995]
Ledin, A., Düker, A., Karlsson, S., Allord, B., Measurement of Colloid Concentrations in the Fracture Zone, Äspö Hardrock Laboratory, Sweden, SKB Technical Report, **95-17**, 1995

- [Lierse und Kim, 1986]
Lierse, Ch., Kim, J.I., Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen, Report RCM 02286, Inst. für Radiochemie der TU München, 1986
- [Lieser und Hill, 1992]
Lieser, K.H., Hill, R., Hydrolysis and Colloid Formation of Thorium in Water and Consequences for its Migration Behaviour - Comparison with Uranium, Radiochim. Acta, **56**, 37, 1992
- [McCarthy, 1986]
McCarthy, J.F., Transport of Contaminants in the Subsurface: The Role of Organic and Inorganic Colloidal Particles, DOE-Report DOE/ER-0331, 1986
- [McCarthy und Zachara, 1989]
McCarthy, J.F., Zachara, J.M., Surface Transport of Contaminants, Environ. Sci. Technol., **23**, 496, 1989
- [Mie, 1908]
Mie, G., Ann. Phys., **25**, No. 4, 377-445, 1908
- [Moon, 1989]
Moon, H., Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolyzed Thorium(IV) Solutions, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 10, No. 3, 1989
- [Müller und Schuhmann, 1996]
Müller, R.H., Schuhmann, R., Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Band 38, Stuttgart, 1996
- [Myers, 1991]
Myers, D., Surfaces, Interfaces and Colloids, VCH Publishers Inc., New York, Weinheim, 1991
- [Nabivanets und Kudritskaya, 1964]
Nabivanets, B.I., Kudritskaya, L.N., Hydroxocomplexes of Thorium(IV), Ukr. Khim. Zh., **30**, 891, 1964
- [Neck, 1998]
Neck, V., Persönliche Mitteilungen, Internes INE-Mitarbeiterseminar, 1998
- [Ngo Manh, 1998]
Ngo Manh, T., Persönliche Mitteilungen, 1998
- [Nuttal und Long, 1993]
Nuttal, H.E., Long, R.L., Mobility of Radioactive Colloidal Particles in Groundwater, Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, **17**, 237, 1993
- [Östhols *et al.*, 1994]
E. Östhols, E., Bruno, J., Grenthe, I., On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 613, 1994
- [Puls und Powell, 1992]
Puls, R.W., Powell, R.M., Transport of Inorganic Colloids through Natural Aquifer Material: Implications for Contaminant Transport, Environ. Sci. Technol., **26**, 614, 1992

- [Radziemski *et al.*, 1987]
Radziemski, L.J., Solarz, R.W., Paisner, J.A., (Eds.), Laser Spectroscopy and its Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 1987
- [Radziemski und Cremers, 1989]
Radziemski, L.J., Cremers, D.A., (Eds.), Laser-Induced Plasmas and Applications, Marcel Dekker Inc., New York, 1989
- [Rai *et al.*, 1987]
Rai, D., Swanson, J.L., Ryan, J.L., Solubility of $\text{NpO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ in the Presence of Cu(I) / Cu(II) Redox Buffer, *Radiochim. Acta*, **42**, 35, 1987
- [Rayleigh, 1871]
Rayleigh, J.W., *Phil. Mag.*, **41**, 107-120, 274-279, 1871
- [Rommel und Kim, 1986]
Rommel, H., Kim, J.I., Colloid Generation and Solid-Liquid Distribution of Transuranic Elements in Natural Aquifer Systems, In: Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models, Eds. Sibley, T.H., Myttenaere, C., Elsevier Applied Science Publishers, 1986
- [Ryan und Rai, 1987]
Ryan, J.L., Rai, D., Thorium(IV) Hydrous Oxide Solubility, *Inorg. Chem.*, **26**, 4140, 1987
- [Ryan und Elimenech, 1996]
Ryan, J.N., Elimenech, M., *Coll. Surf.*, **107**, 1-56, 1996
- [Scherbaum, 1996]
Scherbaum, F.J., *Persönliche Mitteilungen*, 1996
- [Scherbaum *et al.*, 1996]
Scherbaum, F.J., Knopp, R., Kim, J.I., Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection, *Applied Physics B*, **63**, 299-306, 1996
- [Scherbaum, 1997]
Scherbaum, F.J., Erweitertes Modell zur Beschreibung des laserinduzierten Breakdowneffektes an Kolloiden, *Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6036*, 75-79, 1997
- [Scherbaum, 1998]
Scherbaum, F.J., *Persönliche Mitteilungen*, 1998
- [Schmidt, 1994]
Schmidt, W., *Optische Spektroskopie: eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [Schmidt-Kloiber *et al.*, 1989]
Schmidt-Kloiber, H., Paltauf, G., Reichel, E., Investigation of the Probabilistic Behavior of Laser-Induced Breakdown in Pure Water and in Aqueous Solutions of Different Concentrations, *J. Appl. Phys.*, **66**, 4149-4153, 1989
- [Shaw, 1980]
Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Third Edition, Butterworths & Co (Publishers) Ltd., 1980

- [Sigloch, 1996]
Sigloch, H., Technische Fluidmechanik, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 1996
- [Stiess, 1991]
Stiess, M., Systematische Vergleichsversuche mit dem Partikelgrößenanalyse - Gerät CIS 1, GIT Fachz. Lab., **35**, 105, 1991.
- [Strickert *et al.*, 1983]
Strickert, R.G., Rai, R., Fulton, R.W., Effect of Aging on the Solubility and Crystallinity of Np(IV) Hydrrous Oxide, ACS Symp. Ser., **246**, 135, 1983
- [Stumm, 1977]
Stumm, W., Chemical Interaction in Practical Separation, Env. Sci. Technol., **11**, 1066, 1977
- [Toran *et al.*, 1988]
Toran, L.E., Palumbo, A.V., McCarthy, J., Transportation and Retardation of Microspheres and Dissolved Organic Carbon in Sand Column, In: Mobility of Colloid Particles in the Subsurface: Chemistry and Hydrology of Colloid-Aquifer Interactions, Summary Report, US-Department of Energy, DOE/ER-0425, 1988
- [Wimmer und Kim, 1992]
Wimmer, H., Kim, J.I., Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse: Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, RCM Bericht 00992, Institut für Radiochemie der TU München, 1992
- [Winzenbacher und Schramm, 1997]
Winzenbacher, R., Schramm, J., Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung, Betriebs- und Forschungslabor, Interner Bericht, Sipplingen, 1997
- [Yariv, 1988]
Yariv, A., Quantum Electronics, J. Wiley & Sons, Third Edition, New York, 1988