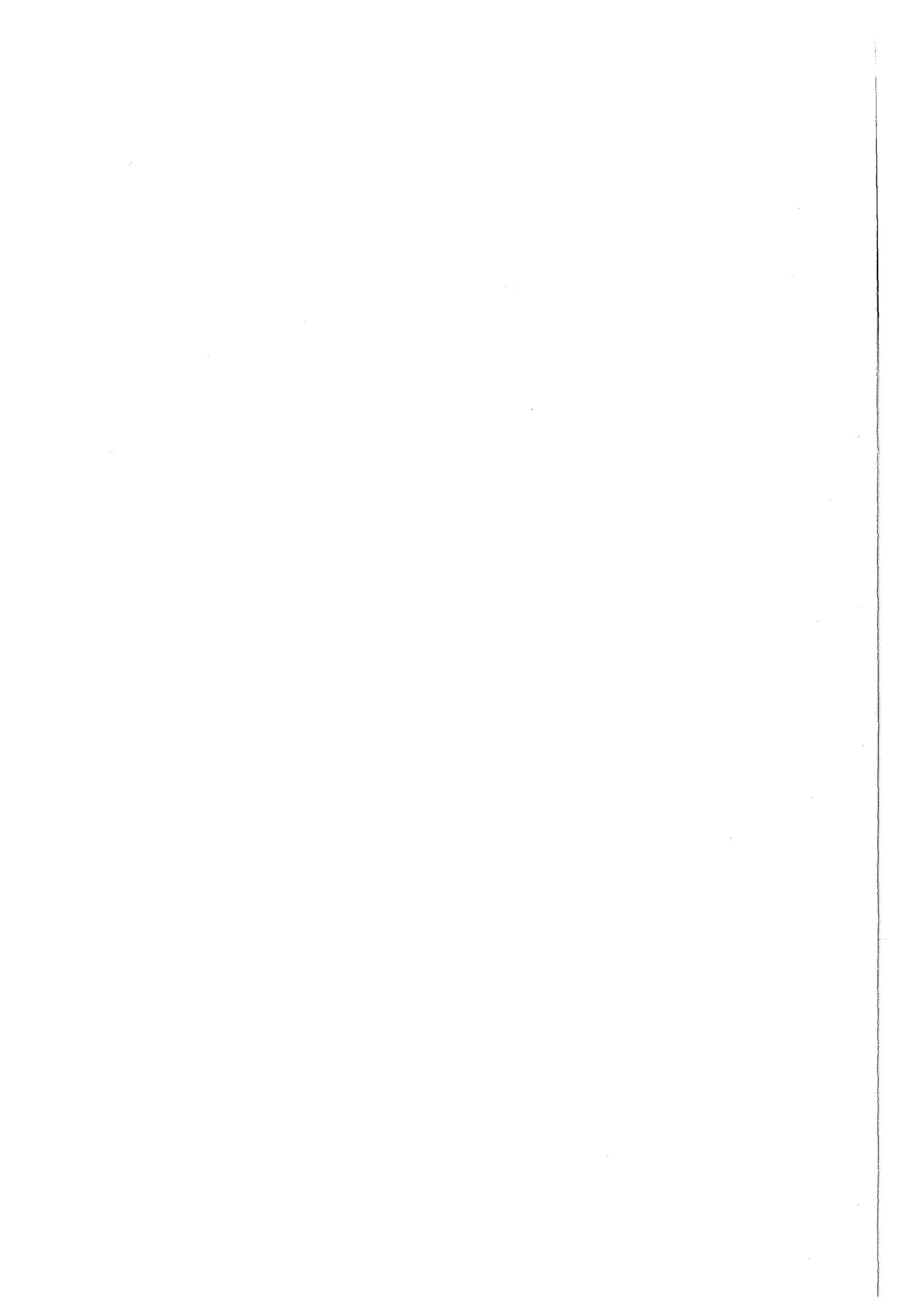


KfK 4622
August 1989

**Analytische Untersuchungen
plutoniumhaltiger Lösungen
mittels Laser-Raman-
Spektroskopie (LRS) unter
besonderer Berücksichtigung
der Reaktionen Pu(IV)-Ru(III)-
HNO₃ und Pu(VI)-H₂O₂**

M. Freudenberger
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4622

PWA 50/89

Analytische Untersuchungen plutoniumhaltiger Lösungen
mittels Laser-Raman-Spektroskopie (LRS)
unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionen
 $\text{Pu(IV)-Ru(III)-HNO}_3$ und $\text{Pu(VI)-H}_2\text{O}_2^*$

Martin Freudenberger

* Von der Fakultät für Chemie der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Analytische Untersuchungen plutoniumhaltiger Lösungen mittels Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionen Pu(IV)-Ru(III)-HNO₃ und Pu(VI)-H₂O₂

Zusammenfassung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe durch den Purex-Prozeß wird der möglichst weitgehende Einsatz automatischer Analysengeräte angestrebt, die direkt an den Prozeßstrom angekoppelt sind. Neben der Spektralphotometrie, die üblicherweise zur Bestimmung von Uran und Plutonium in den Prozeßlösungen angewandt wird, bietet sich die Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) als optisches Analysenverfahren zur Bestimmung der höheren Wertigkeitsstufen von Uran und Plutonium, von Salpetersäure oder von Tri-n-Butylphosphat (TBP) in Dodecan an.

In der vorliegenden Arbeit wurde die optische Ankopplung der LRS mit kommerziell erhältlichen Lichtleitern in 90°-Geometrie an eine Versuchsapparatur in einer Handschuhbox realisiert. Es konnte gezeigt werden, daß in salpetersauren Lösungen Pu(VI), Pu(V), U(VI) und Nitrat nahezu ungestört nebeneinander nachweisbar sind.

Die Eignung der LRS zum Nachweis von Pu(VI) und Pu(V) wurde am Beispiel von zwei Reaktionen demonstriert, nämlich der beschleunigten Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) in salpetersaurer Lösung in Anwesenheit von Ru(NO)-Komplexen sowie der Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) durch H₂O₂.

Bei der Untersuchung der Pu(IV)-Ru(NO)-Reaktion wurde neben der Temperatur und der Konzentration der einzelnen Reaktanten auch die Konzentration von F⁻ variiert, das als starker Komplexbildner für Pu(IV) den Reaktionsverlauf stark beeinflusst. Aus den Ergebnissen dieser Experimente konnten nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten Reaktionsordnungen für die einzelnen Reaktionsteilnehmer abgeschätzt werden.

Der zeitliche Verlauf der Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) mit H₂O₂ wurde für verschiedene Temperaturen, pH-Werte und F⁻-Konzentrationen untersucht.

Analytical Studies of Plutonium Containing Solutions by Laser-Raman-Spectroscopy (LRS) with Special Regard to the Pu(IV)-Ru(III)-HNO₃ and Pu(VI)-H₂O₂-Reactions

Abstract

In spent nuclear fuel reprocessing by the Purex process it is attempted to apply as far as possible automated analytical equipment, which is directly coupled to the process stream. Besides spectral photometry, which is currently used to determine uranium and plutonium in the process solutions, Laser-Raman-Spectroscopy (LRS) is an optical analytical technique for the determination of the higher valency states of uranium and plutonium, nitric acid or tri-n-butyl phosphate (TBP) in dodecane.

This paper describes the optical coupling of LRS with commercial fiber optics in a 90° geometry to a test apparatus within a glovebox. It was possible to show that in nitric acid solutions Pu(VI), Pu(V), U(VI), and nitrate can be detected simultaneously without interference.

The suitability of LRS for the Pu(VI) and Pu(V) detection was demonstrated by the example of two reactions, namely the oxidation of Pu(IV) to Pu(VI) in nitric acid solution in the presence of Ru(NO)-complexes and the reduction of Pu(VI) to Pu(V) by H₂O₂.

In the study of the Pu(IV)-Ru(NO)-reaction the temperature and the concentrations of the individual reactants were varied and in addition the concentration of F⁻, which as a strong complexing agent for Pu(IV) exerts a considerable influence on the reaction rate. The results of these experiments were used to estimate the reaction orders for the individual reactants by the method of initial rates.

The course of the reduction of Pu(VI) to Pu(V) with H₂O₂ was studied for different temperatures, pH-values and F⁻-concentrations.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Analytische Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus	5
2.1. Prinzip der Raman-Streuung	5
2.2. Quantitative ramanspektrometrische Analytik von Lösungen	7
2.3. Bisherige Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus	9
2.4. "In-line"-Meßtechnik	10
3. Die Oxidationszustände von Pu in salpetersauren Lösungen	15
3.1. Geschichte des Plutoniums	15
3.2. Das Verhalten von Pu in salpetersauren Lösungen	15
3.3. Die Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) in salpetersauren Lösungen	16
3.4. Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) in salpetersauren Lösungen	19
4. Ruthenium in salpetersauren Lösungen	21
4.1. Das Verhalten von Ruthen in salpetersauren Lösungen	21
4.2. Ruthenium im Kernbrennstoffzyklus	22
5. Experimenteller Teil	25
5.1. Beschreibung des verwendeten Laser-Raman-Spektrometers	25
5.2. Vorrichtungen zur Ramanmessung plutoniumhaltiger Lösungen	27
5.2.1. Messung von Einzelproben in der Makroprobenkammer	27
5.2.2. Meßtechnik für Raman-Messungen in der Handschuhbox	29
5.2.3. Test verschiedener Lichtleiter zur effektiven Leitung des Laserlichts	29
5.2.4. Test verschiedener Lichtleiter zur Leitung des Raman-Streulichts	31
5.3. Spektralphotometrische Messungen an plutoniumhaltigen Lösungen	32
5.3.1. Aufnahme von Absorptionsspektren	32
5.3.2. Meßtechnik für photometrische Messungen in der Handschuhbox	32
5.4. Die Versuchsanordnung in der Handschuhbox	34
5.5. Chemikalien und Reagenzien	36
5.6. Vorbereitungen und Eichmessungen	37
5.6.1. Herstellung salpetersaurer Pu(IV)-Lösungen	37
5.6.2. Herstellung von Pu(VI)	38
5.6.3. Herstellung von Einzelmeßproben für LRS und Photometrie	38
5.6.4. Aufnahme einer Pu(VI)-Eichgeraden in Anwesenheit von U(VI)	39

5.7. Messungen Pu(IV)- und Pu(VI)-haltiger Lösungen in der Handschuhbox	39
5.8. Kinetische Experimente zur Pu-Ru-Wechselwirkung	43
5.8.1. Wahl des Raman-Detektor-Systems	43
5.8.2. Messungen an der Boxenapparatur	43
5.8.3. Messungen in der gegen α -Strahlen dichten Meßbox	45
5.8.4. Auswertung der Raman-Spektren Pu(VI)-haltiger Lösungen	48
5.9. Ergänzende Messungen	48
5.9.1. Messung von Pu(IV) und Pu(VI) in Tri-n-Butylphosphat/Dodecan	48
5.9.2. Messung von Pu(IV) in stark salpetersaurer Lösung	49
5.10. Messungen an Pu(V)-haltigen Lösungen	49
5.10.1. Herstellung von Pu(V) in salpetersauren Lösungen	49
5.10.2. Messungen an Pu(V)-haltigen Lösungen in der Handschuhbox	50
5.10.3. Auswertung der Raman-Spektren Pu(V)-haltiger Lösungen	51
6. Angewandte statistische Methoden zur Auswertung der Ergebnisse	53
6.1. Lineare Regression	53
6.2. Statistik bei der Auswertung der Meßwerte	54
7. Ergebnisse und Diskussion	57
7.1. Lichtleiteradaption von Laser und Raman-Spektrometer	57
7.1.1. Ergebnisse der Versuche zur Lasereinstrahlung	57
7.1.2. Ergebnisse der Tests verschiedener Lichtleiter zur Streulichtsammlung	60
7.1.3. Zusammenfassung der Versuche zur Lichtleiterkopplung der LRS	62
7.2. Lichtleiteradaption des Filterphotometers	62
7.3. Vorbereitungen und Eichmessungen	64
7.3.1. Herstellung von Pu(VI)	64
7.3.2. Aufstellung einer Pu(VI)-Eichgeraden in Anwesenheit von U(VI)	65
7.4. Vorbereitende Messungen zum Meßbetrieb in der Handschuhbox	71
7.4.1. Eichgeraden a - k	71
7.5. Kinetische Experimente zur Pu-Ru-Wechselwirkung	72
7.5.1. Orientierende Experimente zur Temperaturabhängigkeit	72
7.5.2. Untersuchung des Einflusses der Reaktionspartner auf die Pu(VI)-Bildung	74
7.5.2.1. Darstellung und Interpretation der Ergebnisse	74
7.5.2.2. Einfluß von Ruthen auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation	75
7.5.2.3. Reaktionsordnung von Ruthen bei der Pu-Ru-Wechselwirkung	79
7.5.2.4. Einfluß der Pu(IV)-Konzentration auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation	79
7.5.2.5. Reaktionsordnung von Pu(IV) bei der Pu-Ru-Wechselwirkung	82

7.5.2.6. Einfluß der Fluoridkonzentration auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation . . .	82
7.5.2.7. Reaktionsordnung von Fluorid bei der Pu-Ru-Wechselwirkung	88
7.5.2.8. Temperaturabhängigkeit der Pu(IV)-Oxidation in F-freien Lösungen	89
7.5.2.9. Zusammenfassung der Untersuchung des Fluorideinflusses	89
7.5.2.10. Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Pu(IV)-Oxidation . .	90
7.5.2.11. Reaktionsordnung von Salpetersäure bei der Pu-Ru-Wechselwir- kung	92
7.5.2.12. Einfluß von Pu(VI) auf die Pu(IV)-Oxidation	92
7.5.2.13. Fehlerbetrachtung	93
7.6. Ergänzende Messungen	96
7.6.1. Messung von Pu(IV) und Pu(VI) in Tri-n-Butylphosphat/Dodecan	96
7.6.2. Messung von Pu(IV) in stark salpetersaurer Lösung	98
7.7. Ergebnisse der Untersuchungen an Pu(V)-haltigen Lösungen	98
7.7.1. Auswertung und Fehlergrenzen	98
7.7.2. Einfluß des pH-Werts auf die Pu(VI)-Reduktion	99
7.7.3. Ergebnisse der pH-Abhängigkeit	100
7.7.3.1. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei pH = 1	102
7.7.3.2. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei pH = 0.6. . . .	102
7.7.3.3. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei pH = 0.4	103
7.7.4. Einfluß der Temperatur	103
7.7.5. Einfluß der Fluoridkonzentration	106
8. Zusammenfassung der Ergebnisse	111
9. Literatur	113
10. Anhang	121

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe aus leichtwassermoderierten Kernreaktoren erfolgt heute weltweit durch den Purex-Prozeß (1, 2, 3). Bei diesem chemischen Aufbereitungsverfahren dient ein Gemisch aus Tri-n-Butylphosphat (TBP) und Dodecan als Extraktionsmittel für Uran und Plutonium.

Der Verlauf des Wiederaufbereitungsprozesses muß durch physikalische und chemische Analysen ständig überwacht werden. Der Umgang mit hochradioaktiven Proben erfordert jedoch beträchtliche Schutzmaßnahmen für das Betriebspersonal, die die analytische Arbeit erschweren.

Das Ziel beim Betreiben einer Wiederaufbereitungsanlage ist daher der möglichst weitgehende Einsatz automatischer Analysengeräte, die direkt an den Prozeßstrom angeschlossen sind. Solche direkt an den Prozeß angekoppelten Verfahren werden als "in-line"-Verfahren bezeichnet (4). Beim Purex-Prozeß werden heute bereits zahlreiche "in-line"-Instrumente (z.B. Durchflußmengenmesser, α -Monitore, Neutronen-Monitore, Leitfähigkeitsmesser, Spektralphotometer) zur Überwachung des Gesamtprozesses eingesetzt (4, 5).

Speziell zur chemischen Überwachung der Kernbrennstoffe Uran und Plutonium in den einzelnen Prozeßlösungen wird üblicherweise die Spektralphotometrie angewandt, da mit ihr praktisch alle im Purex-Prozeß auftretenden Spezies dieser Elemente nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt werden können, wenn für den Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die jeweiligen Extinktionskoeffizienten korrigiert wird (5).

Als weiteres auf einem optischen Verfahren beruhendes "in-line"-Instrument kommt grundsätzlich auch die Laser-Raman-Spektroskopie (LRS) in Frage, die ebenfalls ohne jegliche Probenvorbereitung auskommt und auf deren Eignung zur Prozeßüberwachung in einer Wiederaufbereitungsanlage bereits 1978 von Hohimer (6) in einer ausführlichen Studie über die Anwendbarkeit laserspektroskopischer Methoden im Kernbrennstoffzyklus hingewiesen wurde.

Als schwingungsspektroskopische Methode eignet sich die LRS ebenso wie die Infrarotspektroskopie zum Nachweis und zur Bestimmung von Molekülen und Molekülionen und läßt sich im Gegensatz zur IR-Spektroskopie auch problemlos auf wäßrige Lösungen anwenden.

Wegen der Beschränkung auf Moleküle oder Molekülionen ist die LRS zwar nicht so vielseitig wie die Spektralphotometrie, aber sie kann diese in der Prozeßüberwachung einer Wiederaufbereitungsanlage ergänzen, wie im Kapitel 2. näher erläutert wird.

Im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe wird gegenwärtig in einer "Heiße Zellen"-Anlage ein Kolonnenteststand aufgebaut, der mit der Kernbrennstoffauflösung sowie dem ersten Extraktions- und Rückextraktionszyklus einen wesentlichen Teil des Purex-Prozesses enthält. Der Aufbau dient hauptsächlich der aktiven Erprobung verschiedener zur Prozeßüberwachung geeigneter analytischer Instrumente. Unter anderem sind dort auch "heiße" Tests der LRS vorgesehen, die zu diesem Zweck mit Lichtleitern an den Teststand adaptiert werden muß. Wegen der bei der Lichtleiteranpassung der LRS auftretenden, ebenfalls in Kapitel 2. diskutierten Probleme muß jedoch die Machbarkeit dieser Ankopplung an eine aktiv betriebene Anlage zunächst anhand grundlegender Untersuchungen nachgewiesen werden.

Ziel dieser Arbeit war es, in Unterstützung dieses Vorhabens die LRS über Lichtleiter an eine Handschuhbox zu adaptieren und damit die Messung aktiver Lösungen mit dem so modifizierten Laser-Raman-Spektrometer zu demonstrieren. Als geeignete Anwendungsbeispiele wurden die Untersuchung der in Gegenwart von Ru(NO)-Komplexen in HNO₃ beschleunigten Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI), die erstmals von Lloyd (7) beschrieben wurde, sowie die Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) durch H₂O₂ ausgewählt.

Dazu sollten folgende Arbeiten durchgeführt werden:

- Anpassung von Laser und Ramanspektrometer an eine in einer Handschuhbox installierte Versuchsanordnung mit dem Ziel der Systemoptimierung.
- Aufklärung der Pu(IV)-Ru-Wechselwirkung in HNO₃ mittels LRS und Spektralphotometrie.

Bereits 1977 beschrieb Lloyd (7) eine Wechselwirkung zwischen Pu(IV) und dem in salpetersauren Lösungen als Ru(NO)-Komplexe vorliegenden Spaltprodukt Ruthenium, die zu einer teilweisen Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) führt. Nach Ansicht von Lloyd führt diese Reaktion zur Bildung nicht extrahierbaren Plutoniums und stellt somit eine mögliche Ursache für Plutoniumverluste im Purex-Prozeß dar. Die von Lloyd mittels Spektralphotometrie gemachten Beobachtungen haben jedoch nur qualitativen Charakter und wurden bisher nicht eingehender untersucht.

Zur Minimierung solcher evtl. auftretender Plutoniumverluste werden genaue quantitative Daten über die Pu-Ru-Wechselwirkung benötigt. Dazu soll der Einfluß der Reaktionspartner Pu(IV), Ru(NO)-Spezies, HNO₃ sowie der Temperatur auf die Pu(IV)-Ru(NO)-Wechselwirkung untersucht werden. Da in den verfügbaren Pu(IV)-Ausgangslösungen zum Teil auch Fluorid enthalten war,

das mit Pu(IV) starke Komplexe bildet (8), wurde der Einfluß dieses Anions ebenfalls untersucht.

Bei diesen Experimenten wurde, um gleichzeitig auch Pu(IV) erfassen zu können, neben der LRS auch die ebenfalls lichtleiteradaptierte Spektralphotometrie als Analysenmethode eingesetzt.

- Anwendung der LRS auf die Untersuchung der Pu(VI)-H₂O₂-Reaktion in HNO₃.

Neben Pu(VI) liegt auch Pu(V) als molekulare Spezies PuO₂⁺ vor und sollte daher auch ramanspektrometrisch bestimmbar sein. Pu(V) ist zeitlich nicht stabil und unterliegt Disproportionierungsreaktionen (9). Daher ist Pu(V) von allen Plutoniumspezies in der Literatur am wenigsten beschrieben. Die Reaktion wurde früher bereits mit Hilfe der Spektralphotometrie untersucht (10). Pu(V) zeigt jedoch photometrisch nur schwache Absorptionsbanden, so daß die photometrische Bestimmung insbesondere bei Anwesenheit anderer Pu-Oxidationsstufen problematisch und eine alternative analytische Methode, wie sie die LRS in diesem Fall darstellt, daher von Interesse ist.

In dieser Arbeit soll das zeitliche Verhalten von Pu(VI) und Pu(V) in der Pu(VI)-H₂O₂-Reaktion unter variablen Reaktionsbedingungen wie Temperatur, pH-Wert oder F⁻-Gehalt mittels LRS im "in-line"-Betrieb mit der lichtleitergekoppelten Versuchsanordnung untersucht werden. Die so gewonnenen Ergebnisse sollen mit Literaturdaten verglichen werden.

2. Analytische Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus

Die Raman-Spektroskopie hat seit Anfang der 60er Jahre, nach Einführung der lichtstarken Laser als Anregungslichtquellen, einen starken Aufschwung erlebt. Im folgenden sollen die Grundlagen und Aspekte kurz diskutiert werden, die im Hinblick auf analytische Anwendungen der LRS von Bedeutung sind. Eingehende theoretische Beschreibungen der Raman-Spektroskopie finden sich z. B. in (11 - 20).

2.1. Prinzip der Raman-Streuung

Die Anregung von Molekülschwingungen erfolgt bei der LRS im Gegensatz zur IR-Absorption nicht dadurch, daß man dem Molekül die genau "passenden" Energiebeträge zur Absorption anbietet, sondern durch Einstrahlung von Lichtquanten, die eine höhere Energie als die Schwingungsenergie aufweisen. Im Falle der hier ausschließlich diskutierten "Stokes-Raman"-Spektroskopie liegt die eingestrahlte Energie zwischen der Schwingungsenergie und der Energie für elektronische Anregung des Moleküls.

Beim spontanen Raman-Effekt findet ein unelastischer Stoß von Lichtquanten der Energie $h \cdot \nu_0$ mit einem Molekül statt. Befindet sich das Molekül im Schwingungsgrundzustand, so kann es durch einen unelastischen Stoß in einen angeregten Schwingungszustand übergehen. Das gestreute "Stokes-Raman"-Lichtquant weist dann die Energie $h \cdot \nu_r = h \cdot \nu_0 - h \cdot \nu_s$ auf.

Befindet sich das Molekül bereits vor dem Stoß z.B. im ersten angeregten Schwingungszustand, so kann es beim unelastischen Stoß die Schwingungsenergie auf das Lichtquant übertragen. Es resultieren gestreute "Anti-Stokes-Raman"-Banden mit der Energie $h \cdot \nu_r' = h \cdot \nu_0 + h \cdot \nu_s$. Ein Raman-Spektrum besteht somit aus einer zur Erregerlinie mit der Energie $h \cdot \nu_0$ symmetrischen Abfolge von Linien, die auf der niederfrequenten Seite als Stokes-Raman-Linien und auf der höherfrequenten Seite als Anti-Stokes-Raman-Linien auftreten. Bei Raumtemperatur befindet sich nur etwa jedes tausendste Molekül im ersten angeregten Schwingungszustand, so daß Anti-Stokes-Raman-Banden wesentlich intensitäts-

ärmer sind als Stokes-Raman-Banden. Anti-Stokes-Raman-Banden sind ohne besondere Maßnahmen (z.B. Cohärente-Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS), (21)) nicht für analytische Zwecke nutzbar. Der Raman-Effekt und die Entstehung der Stokes-Raman-Banden sind in Abbildung 1 dargestellt.

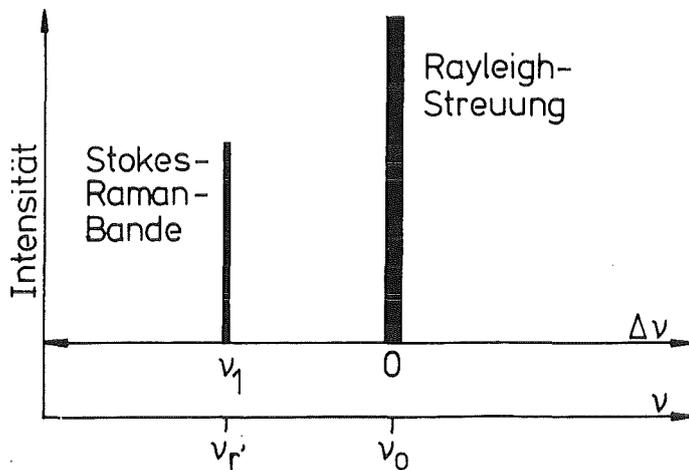
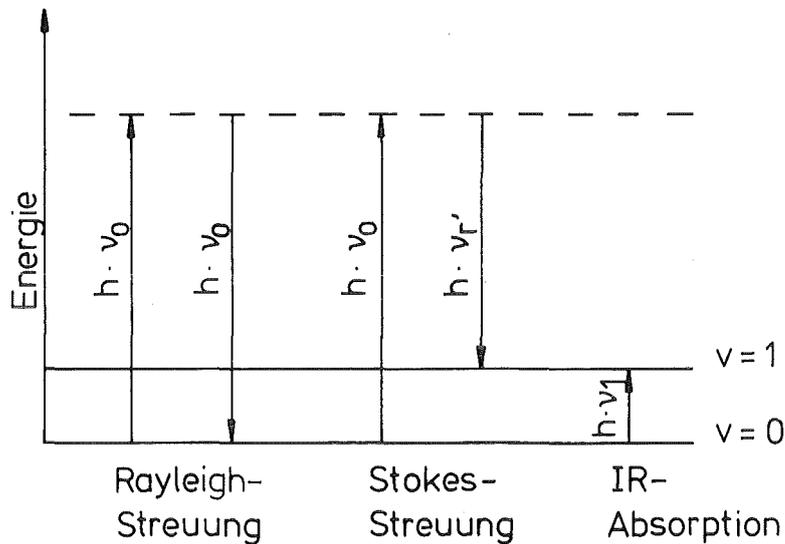


Abbildung 1. : Der Stokes-Raman-Effekt

Raman-Spektroskopie und IR-Spektroskopie sind zueinander komplementäre Methoden. Während die IR-Absorption eine Änderung des Dipolmoments während einer Schwingung erfordert, ist für das Eintreten der Raman-Streuung eine Ände-

rung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle beim Schwingungsvorgang notwendig. Das Auftreten von IR-Absorption oder Raman-Streuung (oder von beidem) hängt wesentlich von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls ab. Hochsymmetrische Spezies (z.B. zahlreiche Anionen wie NO_3^- , SO_4^{2-} oder PO_4^{3-}) lassen sich am besten ramanspektrometrisch untersuchen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden schwingungsspektroskopischen Methoden ist die gute Eignung von Wasser als Lösungsmittel für Raman-Messungen, da Wasser nur ein sehr schwaches Raman-Spektrum zeigt.

Der Raman-Effekt ist sehr lichtschwach; nur der 10^{-5} - 10^{-9} te Teil des Erregerstrahlflusses gelangt als Streulicht von der Probe in das Spektrometer. Nach der Theorie steigt die Intensität der Raman-Banden mit der vierten Potenz der Erregerlichtfrequenz. Die Verwendung einer Lichtquelle möglichst hoher Frequenz wäre daher wünschenswert, wie z.B. die Linie bei 488 nm eines Argonionen-Lasers. Sie ergibt eine knapp dreimal so hohe Raman-Intensität wie z.B. die Linie bei 632.8 nm des Helium-Neon-Lasers.

Mit steigender Erregerlichtfrequenz steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der um 3 bis 8 Größenordnungen intensiveren Fluoreszenz. Dieser Effekt läßt sich häufig nur durch Probenanregung mit einer möglichst langwelligen Laserlinie ausschalten, deren Energie zur Fluoreszenzanregung nicht mehr ausreicht.

Bei farbigen Proben besteht unter Umständen das Problem der völligen Absorption von Laser- und Streulicht in der Probe selbst, so daß kein Raman-Spektrum beobachtet werden kann. Auch hier kann durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge in vielen Fällen Abhilfe geschaffen werden.

2.2. Quantitative ramanspektrometrische Analytik von Lösungen

Die Anwendung der LRS zur quantitativen Analyse speziell von Lösungen und die damit verbundenen Probleme sind z.B. von Irish und Chen (22) ausführlich untersucht und diskutiert worden. Im folgenden werden die wichtigsten Punkte kurz zusammengefaßt:

Die Intensität I_R einer Raman-Bande ist grundsätzlich der Konzentration C der zugehörigen Spezies direkt proportional.

Gemäß der Gleichung

$$I_R = J \times C \quad \text{Gl. /1/}$$

mit J = spezifische molare Linienintensität

erhält man über Konzentrationsbereiche von mehreren Zehnerpotenzen lineare Eichfunktionen.

LRS ist im Gegensatz zur IR-Absorption eine "Single-Beam"-Methode, die ohne Referenzstrahl arbeitet. Dadurch hängt die Proportionalitätskonstante J von zahlreichen Probenparametern (z.B. Brechungsindices, Laserleistung, Zellengeometrie, Anordnung der Meßzelle) ab, so daß verschiedene Messungen nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Zur Kompensation dieser Effekte ist die Messung eines geeigneten Referenzsignals notwendig. Am günstigsten ist die Zugabe eines internen Standards, der jedoch nicht mit der Probenmatrix in chemische Wechselwirkung (z.B. durch Komplexbildung) treten darf. Häufig verwendete Substanzen sind CCl_4 bei organischen Proben sowie ClO_4^- oder NO_3^- bei wäßrigen Lösungen.

In verdünnten Lösungen können auch Banden des Lösungsmittels zur Standardisierung verwendet werden, bedingt durch den praktisch konstant großen Überschuß an Lösungsmittelmolekülen (23). Ist eine interne Standardisierung nicht möglich, so kann auch ein externer Standard benutzt werden, jedoch muß dann bei sonst identischen Meßbedingungen für unterschiedliche Brechungsindices korrigiert werden (24).

Als Maß für die Raman-Intensität wird entweder die untergrundkorrigierte Bandenfläche oder die untergrundkorrigierte Bandenhöhe herangezogen. Form und Höhe von Raman-Banden können von der chemischen Probenmatrix beeinflußt werden. Eine Peakhöhenauswertung führt hier zu fehlerhaften Ergebnissen.

Raman-Banden totalsymmetrischer Schwingungen werden jedoch kaum von der Probenmatrix beeinflußt, so daß hier die Auswertung von Bandenhöhen oft zu statistisch besseren Ergebnissen führt (22).

Eine bedeutsame Limitierung der LRS für quantitative Analysen ist ihre geringe Nachweisempfindlichkeit. Die Nachweisgrenzen liegen günstigstenfalls zwischen 10^{-3} und 10^{-4} M, so daß die LRS als Methode zur Spurenanalytik ausscheidet. Zur Erzielung quantitativ guter Ergebnisse ist eine Optimierung des Signal/Untergrund-Verhältnisses besonders wichtig (25).

Bedingt durch diese ungünstige Verfahrensempfindlichkeit liegen bei quantitativen Anwendungen der LRS die relativen Standardabweichungen der Messungen

im höheren Konzentrationsbereich bei etwa 5%, während bei Messungen in der Nähe der Nachweisgrenze von 10^{-3} - 10^{-4} M die relativen Standardabweichungen bis 20% betragen können.

2.3. Bisherige Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus

Nach der Studie von Hohimer (6) sollten z.B. die höheren Oxidationsstufen von Uran und Plutonium, die in wäßrigen Lösungen als UO_2^{2+} -, PuO_2^+ - oder PuO_2^{2+} -Ionen vorliegen, als symmetrische Spezies ramanpektrometrisch gut erfaßbar sein.

Bisher beschränkten sich die Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus im wesentlichen auf die Bestimmung verschiedener Oxianionen wie NO_3^- , SO_4^{2-} oder PO_4^{3-} in flüssigen radioaktiven Abfallproben (26, 27), die sich als ebenfalls symmetrische Spezies aufgrund der Auswahlregeln ramanpektrometrisch gut nachweisen lassen.

Systematische Untersuchungen an Aktinylionen von U, Np, Pu und Am sind von Basile (28, 29) und von Madic (30) ausführlich beschrieben worden. Nach diesen Arbeiten weisen die Raman-Spektren von Pu(V) und Pu(VI) (gemessen in HClO_4) Raman-Banden bei 748 cm^{-1} bzw. 835 cm^{-1} auf, die auch in Gegenwart der U(VI)-Raman-Bande bei 872 cm^{-1} ungestört nebeneinander nachweisbar sind.

Eigene Untersuchungen zur Anwendung der LRS im Kernbrennstoffzyklus auf simulierte Prozeßlösungen wurden seit 1984 unternommen. Die Ergebnisse sind in (31, 32) beschrieben. So lassen sich U(VI)-Konzentrationen in salpetersauren Lösungen, HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen, U(VI)-Konzentrationen in TBP/Dodecan sowie TBP/Dodecan-Mischungen quantitativ bestimmen (siehe Tabelle 1).

Trotz der bisher bekannten potentiellen Einsatzmöglichkeiten wurde die LRS in der Wiederaufarbeitung nicht eingesetzt. Ursache dafür ist primär, daß es sich bei der LRS um eine technisch aufwendige, teure Analysetechnik handelt, die zudem für viele in der Wiederaufarbeitungsanalytik auftretende Routineaufgaben zu unempfindlich ist.

Bestimmung von	Analytischer Bereich	relativer Fehler	Bemerkungen
TBP in Kerosin	10-30 Vol. -% TBP	≤ 10 %	
UO ₂ ²⁺ ; PuO ₂ ²⁺ ; PuO ₂ ⁺ in HNO ₃	≥ 1mg U (Pu)/ml	≤ 5 %	UO ₂ ²⁺ in Gegenwart von U ⁴⁺ bestimmbar
UO ₂ ²⁺ /PuO ₂ ²⁺ in TBP/Kerosin	≥ 10mg U (Pu)/ml	≤ 10 %	
NO ₃ ⁻ /HNO ₃	≥ 10 ⁻³ M	≤ 5 %	

Tabelle 1. : Mögliche Anwendungen der LRS im Kernbrennstoffzyklus

2.4. "In-line"-Meßtechnik

Wie bereits in Kapitel 1. erwähnt, ist das Ziel beim Betreiben einer Wiederaufarbeitungsanlage der möglichst weitgehende Einsatz von "in-line"-Meßgeräten, die an den Prozeßstrom angekoppelt sind. In diesem Sinn bietet sich die LRS für Zwecke der Prozeßüberwachung an, da sie im Gegensatz zu vielen in der Wiederaufarbeitungstechnik eingesetzten Methoden ohne jegliche Probenvorbereitung auskommt und quasi zerstörungsfrei arbeitet.

Für einen "in-line"-Einsatz muß die LRS optisch an den Prozeßstrom angekoppelt werden. Derartige Ankopplungen optischer Analysengeräte sind inzwischen mit Lichtleitern möglich. Im Falle der LRS sind dazu grundsätzlich zwei verschiedene Kopplungstechniken erforderlich. Einerseits muß das Laserlicht mit relativ hohen Leistungen von 1 - 2 W zur Meßstelle am Prozeßstrom transportiert werden, zum anderen muß die sehr intensitätsschwache Raman-Strahlung möglichst effektiv zum Spektrometer übertragen werden.

Lichtleiter weisen nur eine begrenzte Resistenz gegen hohe γ -Strahlenfelder auf (33). Die LRS sollte daher, wie andere optische Analysenverfahren auch, nur zur Messung leicht- und mittelaktiver Lösungen eingesetzt werden.

Von großer Bedeutung ist die Geometrie der Lichtleiterkopplung der LRS an einen Prozeß. Möglichkeiten hierzu sind:

- a. 90°-Kopplungsgeometrie
- b. 180°-Kopplungsgeometrie

180°-Ramanoptroden mit optimaler Fasergeometrie werden seit einigen Jahren in der Literatur (34 - 37) beschrieben. Nach Angaben der Autoren liefern diese Optroden Streulichtausbeuten, die vergleichbar mit Raman-Standardmessungen in der konventionellen 90°-Geometrie sind. Derartige Lichtleitersysteme müssen jedoch in Spezialanfertigung hergestellt werden und waren in dem Zeitraum, in dem diese Arbeit durchgeführt wurde, noch nicht kommerziell erhältlich.

Eingehend untersucht wurde in dieser Arbeit die 90°-Kopplungsgeometrie, die einer konventionellen Ramananordnung entspricht. Wenn mit Lichtleitern in der 90°-Geometrie gearbeitet wird, muß bei der Messung polarisierter Raman-Banden (wie z.B. der interessierenden Spezies UO_2^{2+} , PuO_2^+ oder PuO_2^{2+}) auf Erhalt der Polarisationssebene des anregenden Laserstrahls geachtet werden, da total polarisierte Raman-Banden isotroper Moleküle in 90°-Geometrie nur parallel zur Polarisationsrichtung des Laserlichts maximale Peakintensität ergeben (20). Betrachtet man die Raman-Intensität senkrecht zur Polarisationssebene der einfallenden Strahlung, so sind die ursprünglich beobachteten Banden der symmetrischen Schwingungen nahezu verschwunden. Als Beispiel für diesen Effekt sei in Abbildung 2 das depolarisierte und polarisierte Raman-Spektrum von CCl_4 gezeigt.

Falls bei der Lichtleiterkopplung des Lasers Verluste an der linearen Polarisation zugunsten einer zirkularen Polarisation des Laserlichts auftreten, so verlieren total polarisierte Raman-Banden der jeweils vollsymmetrischen Schwingung von PuO_2^{2+} , PuO_2^+ oder UO_2^{2+} an Intensität. Die Nachweisempfindlichkeit würde sich dadurch weiter verschlechtern.

Zur Lichtleitung von Lasern stehen heute mehrere Lichtleitertypen zur Verfügung. Eine eingehende Beschreibung der Lichtwellenleitung in Lichtleitfasern wird z.B. in (38) gegeben. Hier sollen die Fasertypen nur kurz beschrieben werden.

In der Lichtleitfaser sind nur bestimmte Eigenwellen, genannt Moden, ausbreitungsfähig, die unter einem bestimmten Grenzwinkel in die Faser eingekoppelt

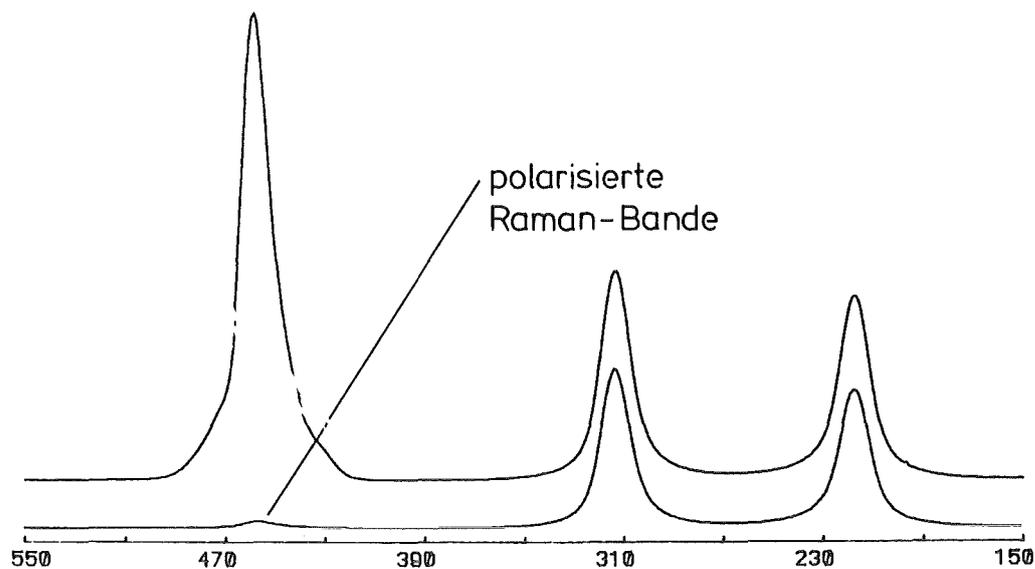


Abbildung 2. : Polarisiertes und depolarisiertes Raman-Spektrum von CCl_4

werden. Der Sinus dieses Winkels wird als numerische Apertur bezeichnet. Heute gibt es drei Arten von Lichtwellenleitern (Abbildung 3). Zwei davon sind Multimodelichtleiter, die Stufen- und die Gradientenfaser, der andere Fasertyp ist die Monomodefaser.

Bei der Stufenmultimodefaser besitzt der Kern einen konstanten Brechungsindex. Dieser verändert sich erst an der Grenzfläche Kern/Cladding stufenartig. Die Lichtleitung der Moden beruht auf Totalreflexion an der Grenzfläche. Bei den Kopplungsversuchen in dieser Arbeit wird eine Gradientenmultimodefaser verwendet. Hier ist der Brechungsindex nicht konstant, sondern nimmt von der Grenzfläche Kern/Cladding zur Achse hin kontinuierlich zu. Dadurch werden die Laufzeitunterschiede bei der Leitung der Moden reduziert. Multimodefasern sind nicht polarisationserhaltend, so daß bei der Messung "total polarisierter" Raman-Banden mit einem Intensitätsverlust zu rechnen ist.

Bei der Monomodefaser ist der Kerndurchmesser so gering, daß nur noch eine Mode ausbreitungsfähig ist. Nach der Theorie sind diese Fasern polarisationserhaltend.

Für die Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts in 90° -Geometrie werden in dieser Arbeit mehrere kommerziell erhältliche Lichtleitertypen (Glasfaserbün-

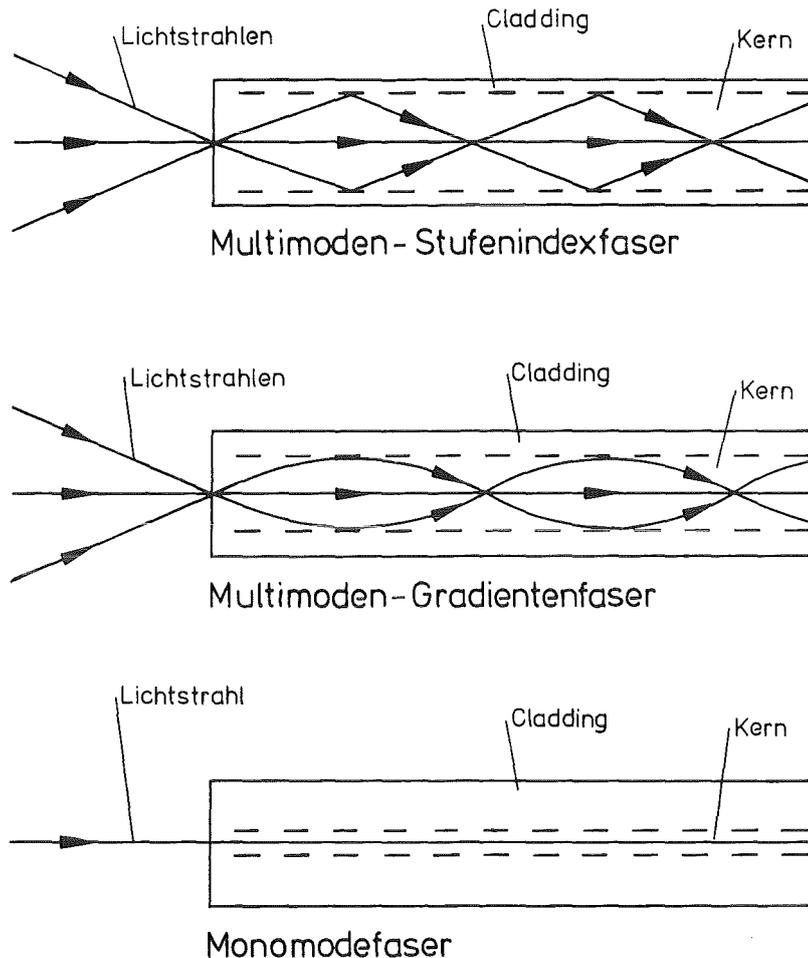


Abbildung 3. : Lichtleitung in verschiedenen Lichtleitfasern

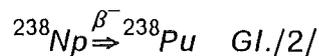
dellichtleiter, Flüssiglichtleiter, optische Querschnittswandler) getestet. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß die sehr schwachintensive Raman-Strahlung nicht nur quantitativ durch den Lichtleiter transportiert wird, sondern daß die Strahlung auch möglichst verlustarm in den Monochromatorspalt eingekoppelt werden kann.

Ein "in-line"-Aufbau der LRS besitzt den Vorteil, daß sich durch Verwendung "optischer Weichen" verschiedene Meßstellen in einer Anlage mit einem zentralen Spektrometer erfassen lassen. Die dadurch entstehende Informationsfülle läßt auch den Einsatz einer teuren, komplizierten Analysetechnik wie der LRS gerechtfertigt erscheinen.

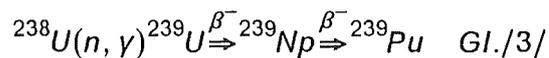
3. Die Oxidationszustände von Pu in salpetersauren Lösungen

3.1. Geschichte des Plutoniums

Plutonium gehört als Transuranelement mit der Ordnungszahl 94 zu der Reihe der Aktiniden. Das Element wurde 1941 als Produkt des β -Zerfalls von ^{238}Np entdeckt (39).



Kurze Zeit später wurde das mit einer Halbwertszeit von 24110 Jahren für die Kerntechnik gegenwärtig wichtigste Isotop ^{239}Pu durch Beschuß von Uranylinitrat mit Neutronen hergestellt (40).



Heute sind 15 Plutoniumisotope bekannt, die alle radioaktiv sind.

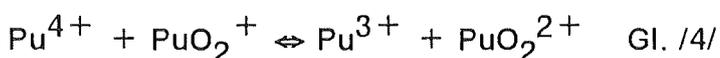
Wohl kaum ein anderes chemisches Element wurde analytisch so intensiv untersucht wie das Plutonium im "Manhattan Projekt" (41, 42), so daß die meisten heute bekannten Eigenschaften des Plutoniums bereits zu dieser Zeit erforscht wurden.

Erst durch die friedliche Nutzung der Kernenergie wurde durch Anwendung des Purex-Prozesses zur Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe die Analytik von Plutonium in salpetersaurer Lösung wieder ein wichtiges Thema.

Im folgenden soll das chemische Verhalten von Plutonium erläutert werden, das im Purex-Prozeß und im Rahmen dieser Arbeit wichtig ist.

3.2. Das Verhalten von Pu in salpetersauren Lösungen

Plutonium existiert in sauren Lösungen in monomerer Form als Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ und PuO_2^{2+} (43). Gemäß der Reaktion



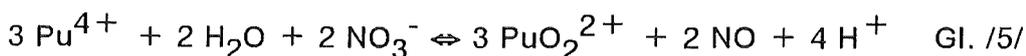
können die vier Oxidationsstufen in einer Lösung nebeneinander vorliegen. Plutonium ist das einzige Element, bei dem ein solcher Effekt bekannt ist, der darauf beruht, daß bei Änderungen der Oxidationsstufen Pu-O-Bindungen geknüpft oder getrennt werden müssen. In stärker sauren Lösungen (z.B. $\geq 1 \text{ M HNO}_3$) ist jedoch Pu(IV) die stabilste Oxidationsstufe, und diese ist auch die für die Wiederaufarbeitung geforderte Oxidationsstufe, weil Pu(IV) am effektivsten von TBP in Form von $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ TBP}$ extrahiert wird (3).

3.3. Die Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) in salpetersauren Lösungen

Nach Auflösung der Brennelemente in siedender halbkonzentrierter Salpetersäure im "Head-End" einer Wiederaufbereitungsanlage liegt das Plutonium neben Pu(IV) auch in der sechswertigen Oxidationsstufe als PuO_2^{2+} vor.

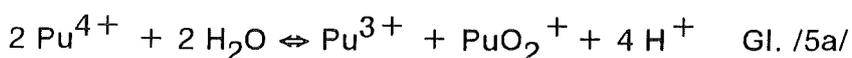
Crocker (44) hat bereits 1957 die Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Temperatur, Pu(IV)- oder HNO_3 -Konzentration ausführlich untersucht. Danach erfolgt die Oxidation von Pu(IV) zu Pu(VI) durch zwei aufeinanderfolgende Reaktionen:

Disproportionierung von Pu(IV) in Pu(VI) und Pu(III) und anschließende Oxidation von Pu(III) nach Pu(IV) durch die Salpetersäure. Die Oxidationsreaktion verläuft nach folgender Bruttogleichung:

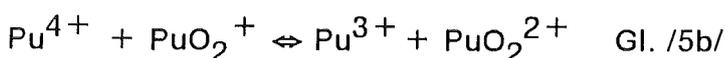


Sie setzt sich aus mindestens drei Teilreaktionen zusammen.

Disproportionierung von Pu(IV) in Pu(III) und Pu(V):



Auf diese Reaktion folgt der schnelle Reaktionsschritt:



In salpetersaurer Lösung wird das gebildete Pu(III) durch eine dritte Teilreaktion zu Pu(IV) oxidiert (49):



Die Disproportionierungsreaktion wurde von Kasha und Sheline (45, 46) sowie von Rabideau (47), Connick und McVey (48) in salzsauren und perchlorsauren Lösungen genau untersucht. Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Disproportionierung der Reaktionsschritt 5a, weil bei diesem Reaktionsschritt Pu-O-Bindungen geknüpft werden müssen.

Welcher der Reaktionsschritte für die Gesamtoxidationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt hauptsächlich von der Säurekonzentration ab. Tabelle 2 zeigt die Abhängigkeiten des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts:

Pu(IV)-Konzentration	Säurekonzentration	Temperatur	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
$\geq 10^{-2}M$	$< 0.7 M$	20 °C	Nitrat-Oxidation
$\geq 10^{-2}M$	$> 0.7 M$	20 °C	Disproportionierung
$< 10^{-4}M$	ohne Einfluß	20 °C	Disproportionierung
ohne Einfluß	ohne Einfluß	80 °C	Disporportionierung

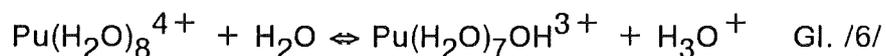
Tabelle 2. : Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts von verschiedenen Reaktionsparametern nach (44)

Nach obiger Tabelle sind Pu(III) und vor allem Pu(V) bei höherer Säurekonzentration und höherer Temperatur nicht stabil und treten höchstens kurzfristig als Reaktionszwischenprodukte auf. Im Purex-Prozeß spielt Pu(V) im Gegensatz zu Pu(III), das die erforderliche Oxidationsstufe für die Rückextraktion ist, keine Rolle.

Nach Crocker (44) sinkt die Oxidationsrate von Pu(IV) zu Pu(VI) in salpetersaurer Lösung mit steigender Säurekonzentration. Dies wird primär auf den unterschiedlichen Komplexierungsgrad zurückgeführt. Pu(IV) bildet zahlreiche Nitratokomplexe, die vom braun gefärbten $[Pu(NO_3)]^{3+}$ in verdünnter Säure bis zum smaragdgrünen $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ in 10 M HNO_3 reichen (50). Mit steigendem Komplexierungsgrad sinkt die Disproportionierungsrate von Pu(IV) und damit auch die

letztlich beobachtete Oxidation deutlich ab, so daß bei HNO₃-Konzentrationen größer 6 M kein Pu(VI) mehr beobachtet wird.

Sinkt die HNO₃-Konzentration unter 0.5 M ab, so beginnt das Pu(IV) zu hydrolysieren. Die Hydrolyse läuft zuerst nach folgender Gleichung ab (44):



Bei weiterer Absenkung der Säurekonzentration läuft die Hydrolyse über Pu(H₂O)₄(OH)₄ bis hin zur irreversiblen Polymerisation (51). Höhere Temperaturen beschleunigen diesen Vorgang. Eine Depolymerisation von Pu(IV)-Polymer ist nur sehr schwer zu erreichen. Tabelle 3 zeigt die Halbwertszeiten der Depolymerisation von Pu(IV)-Polymer nach (52):

Bildungstemperatur des Polymers	Halbwertszeit der Depolymerisation bei verschiedenen Säurekonzentrationen			
	2 M	4 M	6 M	10 M
25°C	20d	400min	100min	30min
80°C	1a	-	15d	-

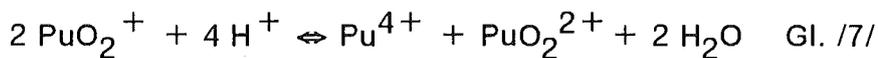
Tabelle 3. : Halbwertszeiten der Depolymerisation von Pu(IV)-Polymer

Die Bildung von Pu(IV)-Polymer kann bei der Raman-Spektroskopie durch Auftreten von Tyndall- oder Miestreueung stören und kann die Messungen durch ein Ansteigen des Untergrunds unmöglich machen.

Die Säureoxidation Pu(IV)→Pu(VI) verläuft nach Lloyd (7) in Salpetersäure unter sonst gleichen Bedingungen schneller, wenn Ruthen in der Lösung zugegen ist. In der Literatur sind bisher keine quantitativen Daten über die Pu-Ru-Wechselwirkung bekannt. Diese Reaktion ist daher Gegenstand eigener Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit.

3.4. Reduktion von Pu(VI) zu Pu(V) in salpetersauren Lösungen

Von den vier in sauren Lösungen bekannten Plutoniumoxidationsstufen ist die fünfwertige Oxidationsstufe nach der Literatur am wenigsten stabil und damit auch am wenigsten untersucht. Pu(V) disproportioniert (53) nach der Gleichung:

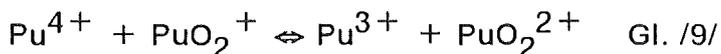


Schon bei geringer Säurekonzentration wird diese Disproportionierung stark beschleunigt. Nach (10) verläuft die Disproportionierung nach folgender Geschwindigkeitsgleichung:

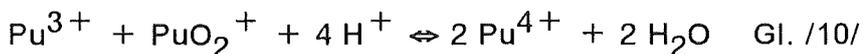
$$-\frac{d[\text{PuO}_2^+]}{dt} = k [\text{PuO}_2^+]^2 [\text{H}^+] \quad \text{Gl./8/}$$

und ist damit direkt proportional zur Säurekonzentration.

Liegen neben Pu(V) noch andere Plutoniumspezies vor, so können nach Connick (53) weitere Reaktionen stattfinden:

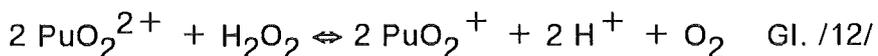


oder



Aufgrund der oben beschriebenen Reaktionen liegt Pu(V) in saurer Lösung niemals rein vor, sondern wird immer von einem bestimmten Anteil anderer Plutoniumoxidationsstufen begleitet.

Wie aus den in (54) enthaltenen Zusammenstellungen der wichtigsten Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu entnehmen ist, läßt sich Pu(V) in wäßrigen Lösungen nur durch Reduktion von Pu(VI) darstellen. Als mögliche Reduktionsmittel werden Fe^{2+} , HNO_2 , SO_2 , I^- oder H_2O_2 angegeben. Am einfachsten durchzuführen sind nach der Literatur die Reduktionen mit I^- und mit H_2O_2 , die nach folgenden Gleichungen



ablaufen.

Insbesondere die Reduktion mit H_2O_2 ist in (10) ausführlich untersucht und beschrieben worden. Danach verläuft die Reduktion nach folgender Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[\text{PuO}_2^{2+}]}{dt} = k \frac{[\text{PuO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad \text{Gl./13/}$$

und ist damit proportional zur Pu(VI)- und H_2O_2 -Konzentration und umgekehrt proportional zur Säurekonzentration.

Bei diesen Untersuchungen wurde Pu(V) entweder spektralphotometrisch oder - wegen der schlechten Nachweisbarkeit auf diesem Wege - durch Differenzbildung der spektralphotometrisch bestimmten anderen Oxidationsstufen indirekt bestimmt.

Pu(V) zeigt photometrisch nur schwache Absorptionsbanden (55), so daß seine photometrische Bestimmung insbesondere bei Anwesenheit anderer Oxidationsstufen nur schwer möglich ist. Als molekulare Spezies liefert das PuO_2^+ durch seine symmetrische Streckschwingung im Raman-Spektrum eine Bande, die wie von Madic (56) beschrieben in perchlorsaurer Lösung bei 748 cm^{-1} erscheint und die, wie durch eigene Untersuchungen in HNO_3 bereits früher (57) gezeigt werden konnte, ungestört neben UO_2^{2+} und PuO_2^{2+} und mit praktisch gleicher Empfindlichkeit wie diese Spezies nachgewiesen werden kann. Die LRS weist somit bei Pu(V) gegenüber der Spektralphotometrie große Vorteile auf.

Die LRS stellt ein geeignetes Verfahren zur Messung von Pu(V) zusammen mit Pu(VI) dar, und ihre Eignung für diese Zwecke sollte in dieser Arbeit am Beispiel der Pu(VI)- H_2O_2 -Reaktion demonstriert werden.

4. Ruthenium in salpetersauren Lösungen

4.1. Das Verhalten von Ruthen in salpetersauren Lösungen

Die Ruthenchemie in salpetersauren Lösungen stellt sich ähnlich kompliziert wie die Plutoniumchemie dar.

Ruthen liegt in HNO_3 in der Oxidationsstufe +3 vor und bildet in der Salpetersäure außerordentlich stabile $\text{Ru}(\text{NO})$ -Komplexe der Koordinationszahl 6 vom Typ $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$ (siehe Abb.4).

Das NO wird im Ruthennitrosylkomplex formal als NO^+ gebunden, wobei es ein Elektron an das Ru^{3+} abgibt. Im Komplex liegt das Ruthen somit als quasi $\text{Ru}(\text{II})$ vor (58).

Das $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$ bildet in HNO_3 eine Vielzahl gemischter Nitrosylkomplexe mit H_2O , NO_3^- und OH^- als Liganden (59 - 61). In Salpetersäure wurden insgesamt 21 verschiedene kationische, neutrale und anionische Komplexe nachgewiesen, die in Abbildung 4 dargestellt sind.

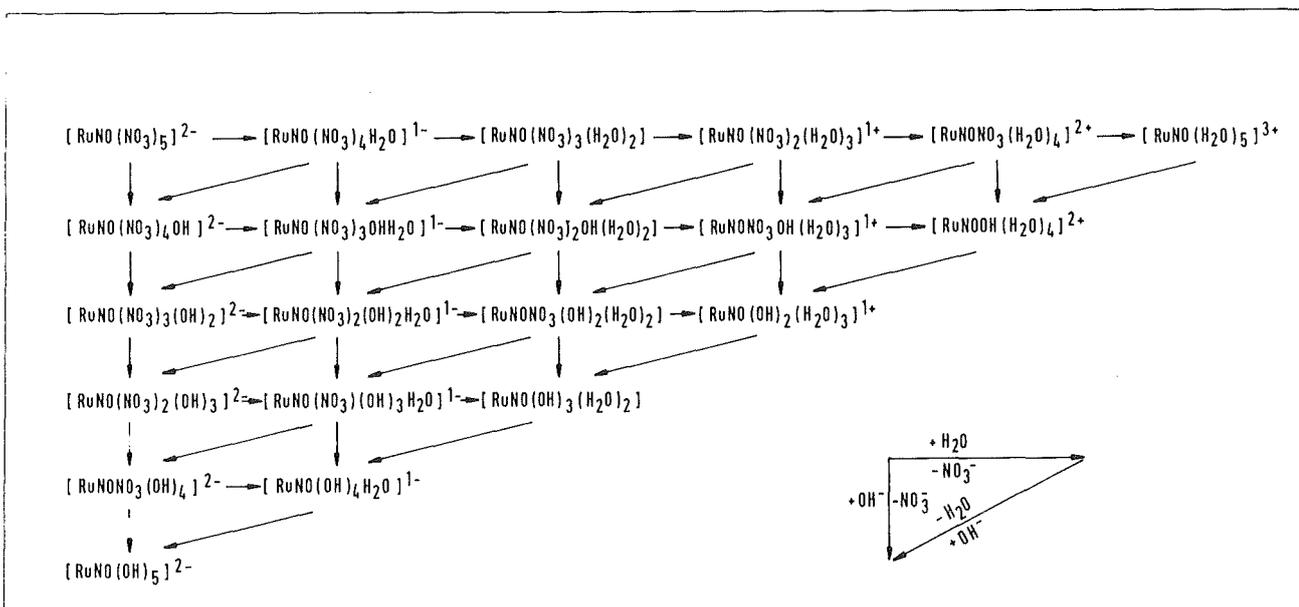
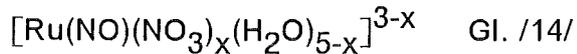


Abbildung 4. : Ruthennitrosylkomplexe nach (59)

Die analytische Trennung solcher Komplexe ist beispielsweise durch Extraktionschromatographie (59) oder trägerfreie Capillar isotachophorese (62) möglich.

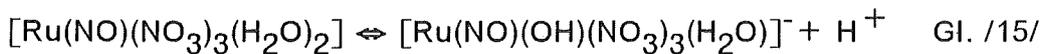
Die gemischten Nitrosyl-Nitrato-Aqua-Komplexe lassen sich durch die allgemeine Formel



darstellen, wobei das Ruthenzentralatom oktaedrisch von den Liganden umgeben ist.

Bei Säurekonzentrationen $< 0.1 \text{ M}$ liegen im Gleichgewicht hauptsächlich der $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ -Komplex und der $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Komplex vor.

Mit steigender Säurekonzentration verschieben sich die Gleichgewichte in Richtung Di- und Trinitrato-Komplexe. Diese Komplexe spalten relativ leicht Protonen ab:



Spektralphotometrische Untersuchungen an Ruthennitrosylkomplexen wurden z.B. von (63) durchgeführt. Wie durch eigene Untersuchungen bestätigt werden konnte, weisen die Ru(NO)-Komplexe in HNO_3 im sichtbaren Bereich des Spektrums keine ausgeprägten Maxima auf, sondern sie zeigen kontinuierliche Absorption über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums, wie man in Abbildung 5 sieht. Eine photometrische Ruthenbestimmung über eine Absorptionsbande ist somit nicht möglich.

Im Raman-Spektrum salpetersaurer Ruthenlösungen erscheint eine Raman-Bande bei ca. 622 cm^{-1} , die durch Interpretation von Infrarotdaten (z.B. in 64 - 66) der Ru-N-Streckschwingung in den Ru(NO)-Komplexen zugeordnet werden kann.

Dadurch bot sich die Möglichkeit, bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pu(IV)-Ru-Wechselwirkung mittels LRS zu prüfen, ob die Ru-N-Bindung an der Pu-Ru-Wechselwirkung beteiligt ist.

4.2. Ruthenium im Kernbrennstoffzyklus

Das Spaltprodukt Ruthenium gehört zu den Elementen, die wegen ihrer komplexen Chemie im Purex-Prozeß aus folgenden Gründen Schwierigkeiten bereiten:

Beim Auflösen der Kernbrennstoffe in siedender halbkonzentrierter Salpetersäure verbleiben etwa 10% des Ruthens in metallischer Form im Auflöser Schlamm (59).

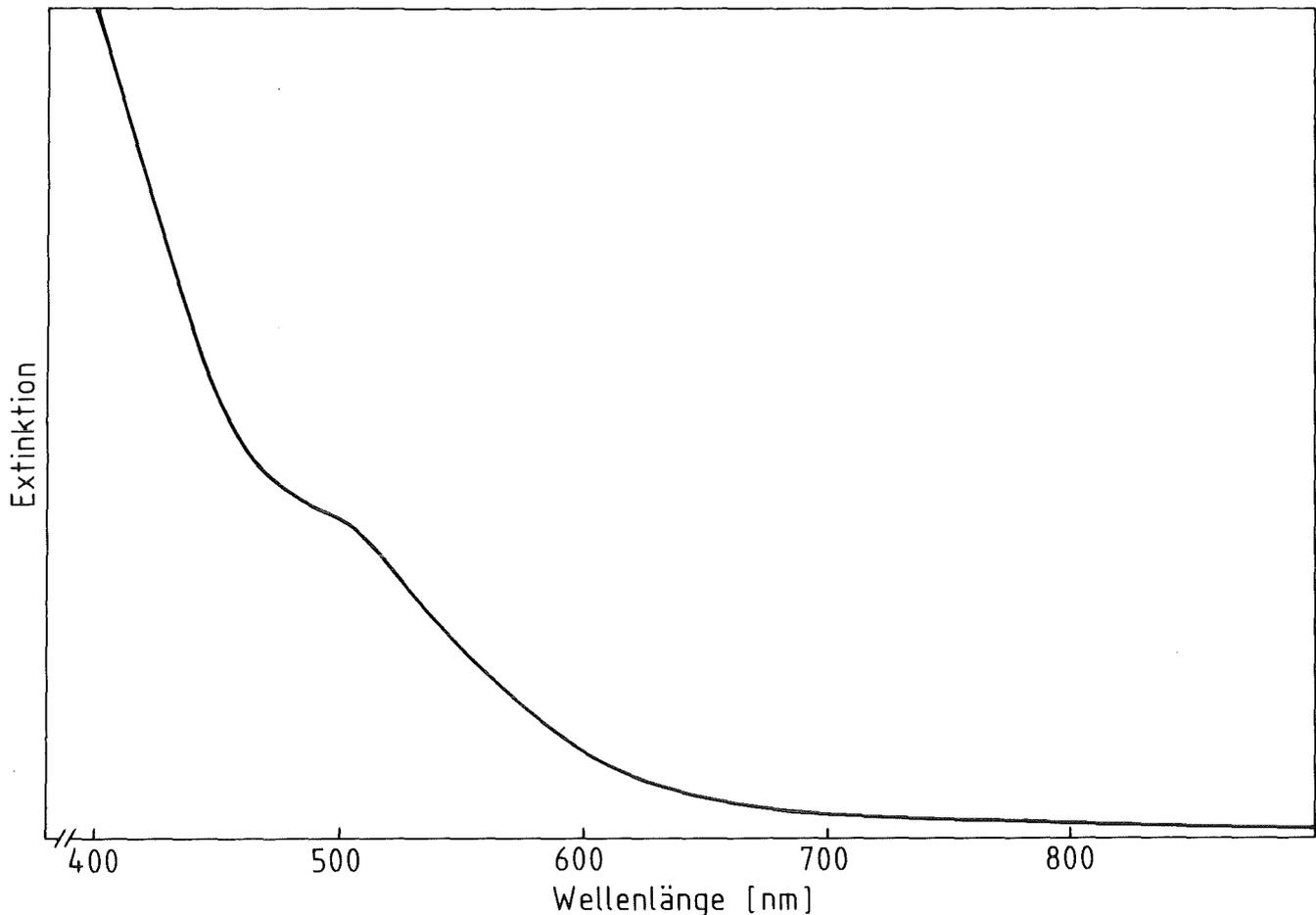


Abbildung 5. : Absorptionsspektrum der Ruthennitrosylkomplexe

Ferner werden 0.1% des Ruthens zusammen mit Uran und Plutonium in die organische Phase extrahiert. Zur Erreichung des erforderlichen Dekontaminationsfaktors von 10^7 erfordert dies einen weiteren Extraktionszyklus (59).

Weiterhin existiert von Ruthen das flüchtige Tetroxid RuO_4 , das sich im Abgas des Lösekessels wiederfindet (1).

Ruthen wird also über den gesamten Purex-Prozeß verschleppt und findet sich im festen Auflöserschlamm, in der salpetersauren Phase, in der organischen Phase und im "gasförmigen Abfall" wieder und macht dadurch weitere chemische Reinigungs- und Abtrennungsschritte unerläßlich.

Als weiteren im Purex-Prozeß störenden Effekt vermutet Lloyd (7) die Bildung nicht extrahierbarer Pu-Ru-Komplexe, die zu Plutoniumverlusten führen können. Dies war ein weiterer Anlaß zur Untersuchung der Pu-Ru-Wechselwirkung im Rahmen dieser Arbeit.

5. Experimenteller Teil

5.1. Beschreibung des verwendeten Laser-Raman-Spektrometers

Zur Anwendung kommt ein automatisiertes Raman-Spektrometer Typ U-1000 der Fa. Instruments S.A. (Hersteller: Fa. Jobin-Yvon, Frankreich). Das Spektrometer ist in einem Isotopenlabor auf einem schwingungs isolierten Gerätetisch installiert und besteht im wesentlichen aus folgenden Komponenten:

- Doppelmonochromator (Czerny-Turner-Aufstellung) mit Wellenzahlantrieb über Schrittmotor, 2 holographischen Plangittern mit 1800 Linien/mm; maximale Auflösung 0.15 Wellenzahlen; Streulichtunterdrückung 10^{-14} in 20 cm^{-1} Abstand von der Erregerlinie.
- Makroprobenkammer für feste und flüssige Proben, fest an den Monochromator adaptiert. In der Makroprobenkammer Spiegelung von Laserlicht (180°) und Streulicht (90°) zur optimalen Anregungs- und Streulichtausbeute; Einkopplung des Streulichts in den Monochromator über eine Sammellinse und variable Monochromatoreintrittsspalte.
- Detektoren:
 1. Photomultiplier (Sekundärelektronenvervielfacher) für sequentielle Meßtechnik mit Galliumarsenid-Photokathode, Typ R 943-03 der Fa. Hamamatsu, mittels Peltierkühlung auf -20°C gekühlt.
 2. Optischer Vielkanaldetektor (OSMA-System IRY/700 S mit Controller ST(110/64) für Simultanmessung. Peltiergekühlte, micro-channelplate intensivierte 1024-Diode-Array-Anordnung mit 700 nutzbaren Kanälen.

Die Eigenschaften der beiden LRS-Detektorsysteme sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.
- Meß- und Steuerungssystem der Fa. Spectradata, Mikrocomputer MAC 80A (128 kbyte Speicherkapazität, CP/M-Betriebssystem, 8"-Floppy-Disk-Doppellaufwerk, Voll-Graphic-Terminal, Digitalplotter und Matrixdrucker zur Datenausgabe).

Steuerung des Spektrometers im sequentiellen und simultanen Meßbetrieb sowie Daten- und Spektreenauswertung über eine zum Computersystem gehörende Anwendersoftware.

Parameter	SEV (sequentiell)	OSMA (simultan)
Detektor	GaAs-Photokathode (-20°C)	1024-Diode-Array mit MCP-Intensifier (-20°C)
Kanalzahl	—	nutzbar 700
erfaßbarer Meßbereich	beliebig zwischen 20 cm ⁻¹ und 4000 cm ⁻¹	ca. 130 cm ⁻¹ zwischen 150 cm ⁻¹ und 4000 cm ⁻¹
typische Meßdauer	Minuten - Stunden	30 msec (1 Zyklus)
Empfindlichkeit Nachweisgrenzen	für beide Detektoren ähnlich	
Auflösung	< 1 cm ⁻¹	< 1 cm ⁻¹

Tabelle 4. : Eigenschaften der beiden LRS-Detektorsysteme

- Als Anregungslichtquellen stehen zwei Laser zur Verfügung:
- 12 W Ar⁺-Laser, Typ 171 der Fa. Spectra Physics mit zwei Hauptlinien bei 514.5 nm und 488.0 nm.
- 0.75 W Kr⁺-Laser, Typ 2020-11 desselben Herstellers mit einer Hauptlinie bei 647.1 nm.
- Im "Single-Line"-Betrieb liefern die Laser folgende Leistungen:

488.0 nm: 4.70 W

514.5 nm: 5.20 W

647.1 nm: 0.60 W

Beide Laser sind über einen Prismenvormonochromator (Anaspec, 80% Transmission) zur Ausblendung von Laser-Plasmalinien optisch an das Raman-Spektrometer angepaßt und können wahlweise betrieben werden. Der Gesamtaufbau der Anlage ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

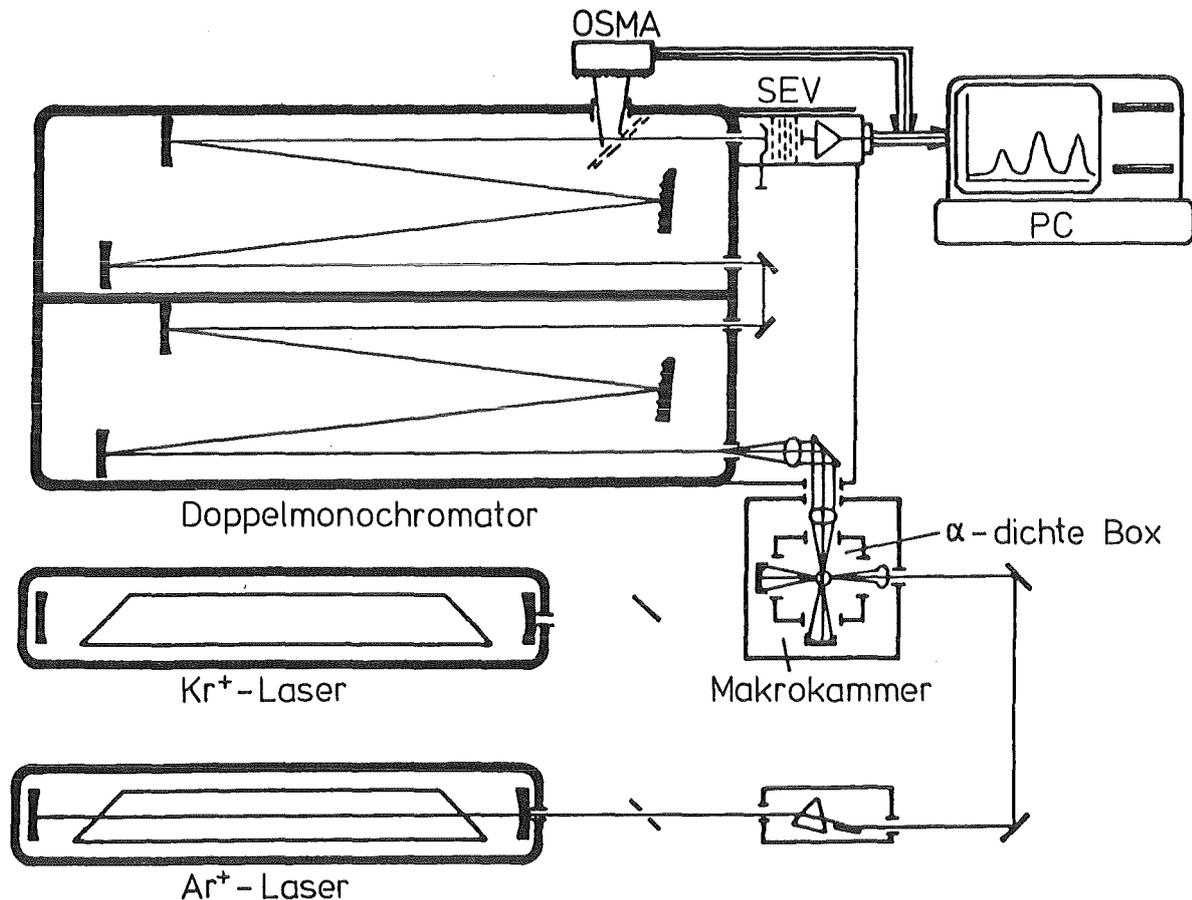


Abbildung 6. : Schematischer Gesamtaufbau des Raman-Spektrometers

5.2. Vorrichtungen zur Ramanmessung plutoniumhaltiger Lösungen

5.2.1. Messung von Einzelproben in der Makroprobenkammer

Die plutoniumhaltigen Proben befinden sich in einer würfelförmigen Meßbox mit 10 cm Kantenlänge. Die Box weist vier Quarzglasfenster auf und wird über einen

verschraubbaren, abgedichteten Deckel von oben in zentraler Position mit der Meßprobe beschickt (Abbildung 7.). Anstatt der üblichen Küvettenhalterung wird die dichte Meßbox über eine Steckverbindung in die Makroprobenkammer eingesetzt. Zur Optimierung des Meßsignals ist eine XYZ-Justiermöglichkeit vorhanden. Als Küvetten dienten einseitig verschmolzene Glasröhrchen mit 3 mm Innen- bzw. 6 mm Außendurchmesser, die mit maximal 300 μ l Lösung gefüllt wurden. Verschlössen wurden diese Küvetten mit dicht sitzenden Kappen aus Polyurethan. Diese verschlossenen Küvetten wurden aus der Handschuhbox über Foliensacktechnik ausgeschleust und in einem Isotopenabzug kontaminationsfrei in die Meßbox eingesetzt.

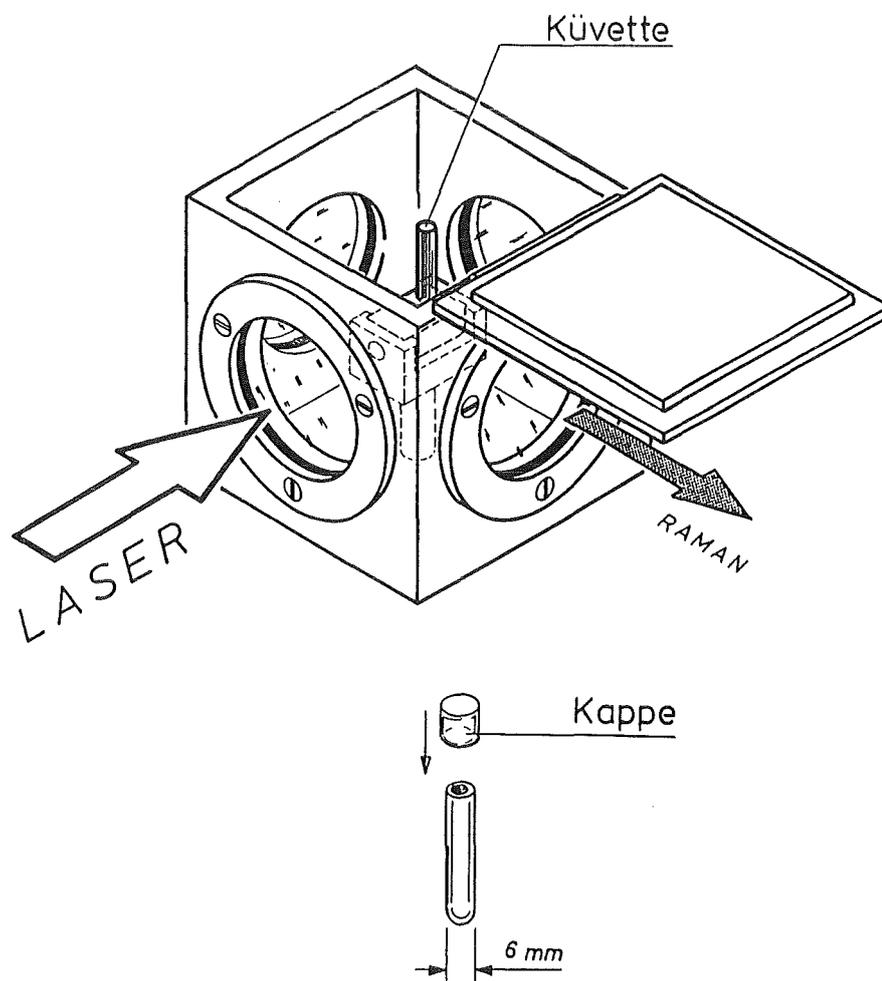


Abbildung 7. : Die α -dichte Meßbox

5.2.2. Meßtechnik für Raman-Messungen in der Handschuhbox

Das Raman-Spektrometer wurde mittels Lichtleitertechnik an eine in einer Handschuhbox befindliche Apparatur adaptiert. Um Aussagen über die Effektivität verschiedener Lichtleiter und Kopplungsgeometrien zu erhalten, wurden die Adaptionsversuche im inaktiven Bereich zuerst an 10 mm Standardküvetten der Fa. Hellma durchgeführt. Gemessen wurden die symmetrische Streckschwingung des Nitrations bei 1050 cm^{-1} (67), die symmetrische und die antisymmetrische Streckschwingung des CCl_4 bei 465 cm^{-1} bzw. 319 cm^{-1} (68). Weiterhin wurde die symmetrische Streckschwingung des UO_2^{2+} -Ions in Salpetersäure bei 870 cm^{-1} (28) untersucht.

5.2.3. Test verschiedener Lichtleiter zur effektiven Leitung des Laserlichts

Es wurden drei unterschiedliche Einstrahlgeometrien mit der 514.5 nm Linie des Ar^+ -Lasers untersucht, bei denen stets die Sammlung des Raman-Streulichts in 90° -Richtung zum Laserstrahl erfolgte:

- Laserlichtleitung über eine Monomodefaser mit $4\text{ }\mu\text{m}$ Kerndurchmesser. Laserleistung am Faserende: 400 mW .
- Laserlichtleitung über eine Multimodefaser mit $100\text{ }\mu\text{m}$ Kerndurchmesser. Laserleistung am Faserende: 400 mW .
Hersteller beider Fasern war die Fa. Newport.
- Direkte Einstrahlung des Laserstrahls über ein System mit Spiegeln und Prismen. Laserleistung vor der Probe: 400 mW .

Das Laserlicht wurde mit Hilfe einer Mikroskopoptik in die Fasern eingekoppelt. Zu diesem Zweck wurde die Faser in 180° -Anordnung zum Mikroskoptubus in einer speziellen Kopplungsapparatur fixiert. Die Befestigungseinrichtung für die Faser ist mit einer XY-Justiervorrichtung versehen, um das aus dem Tubus austretende fokussierte Laserlicht quantitativ in die Faser einkoppeln zu können.

Ein Teil der Messungen zum Test der unterschiedlichen Lasereinstrahlgeometrien wurde in der Makroprobenkammer (direkte Einkopplung des Raman-Streulichts

durch die Spektrometersammeloptik in den Monochromator) durchgeführt. Der andere Teil der Messungen erfolgte außerhalb der Makroprobenkammer mit Lichtleiterstreulichtsammmlung in einer optischen Mikrobank. Die Sammlung des Raman-Streulichts erfolgte dabei unter 90°-Geometrie durch einen Flüssiglichtleiter mit 3 mm Durchmesser der Fa. Schölly Faseroptik. Das Lichtleiterende wurde in der Makroprobenkammer des Spektrometers an der Stelle positioniert, an der sich bei Standardmessungen die Probe befindet.

Folgende Laserkopplungsgeometrien wurden untersucht:

1. Standardmeßbedingungen (Makroprobenkammer)

Küvette in der Makroprobenkammer des Raman-Spektrometers, Lasereinstrahlung direkt, Einkopplung des Streulichts in den Monochromator direkt über Sammellinse. Spiegelung von Laserlicht (180°) und Streulicht (90°).

2. Streulichtsammmlung mit Lichtleiter

Küvette in der optischen Mikrobank, Mikrobank außerhalb der Makroprobenkammer, Lasereinstrahlung direkt über Spiegel und Prismen, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Flüssiglichtleiter mit 3 mm Durchmesser.

3. Laseranregung über Multimodelichtleiter

Küvette in der optischen Mikrobank, Mikrobank in der Makroprobenkammer, Lasereinstrahlung über Multimodefaser mit 100 μm Kerndurchmesser, Einkopplung des Streulichts in den Monochromator direkt über Sammellinse.

4. Laseranregung über Multimodelichtleiter und Streulichtsammmlung mit Lichtleiter

Küvette in der optischen Mikrobank, Mikrobank außerhalb der Makroprobenkammer, Lasereinstrahlung über Multimodefaser mit 100 μm Kerndurchmesser, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Flüssiglichtleiter mit 3 mm Durchmesser.

5. Laseranregung über Monomodelichtleiter

Küvette in der optischen Mikrobank, Lasereinstrahlung über Monomodefaser mit 4 μm Kerndurchmesser, Einkopplung des Streulichts direkt über Sammellinse.

5.2.4. Test verschiedener Lichtleiter zur Leitung des Raman-Streulichts

Die Effektivität der einzelnen Lichtleiter wurde mit folgender Meßgeometrie untersucht:

Küvette in der optischen Mikrobank, Mikrobank außerhalb der Makroprobenkammer, konstante Lasereinstrahlgeometrie über Spiegel und Prismen. Unmittelbar vor der Küvette Fokussierung des Laserstrahls mit einer f-60-Linse. Die Sammlung des Streulichts erfolgte mit allen Lichtleitern in 90°-Anordnung zum anregenden Laserstrahl. Das Lichtleiterende wurde in der Makroprobenkammer wieder jeweils an der Stelle positioniert, an der sich bei Standardmessungen die Probe befindet.

Hersteller sämtlicher getesteter Lichtleiter war die Fa. Schölly Fiberoptik. Zum Einsatz kamen:

- Flüssiglichtleiter mit 3 mm Durchmesser
- Flüssiglichtleiter mit 5 mm Durchmesser
- Flüssiglichtleiter mit 8 mm Durchmesser
- Glasfaserbündellichtleiter mit 5 mm Durchmesser
- Einfachquerschnittswandler (Glasfasern)
Ein Ende mit rundem Querschnitt (3.5 mm Durchmesser) zur Streulichtsammlung an der Küvette, ein Ende spaltförmig 10 x 1 mm zur verbesserten Einkopplung des Streulichts in den Monochromatorspalt.
- Zweifachquerschnittswandler (Glasfasern)
Beide Enden des Lichtleiters spaltförmig je 9 x 1 mm.
- Dreifachquerschnittswandler (Glasfasern)
Ein Ende spaltförmig 18 x 1.5 mm zur Einkopplung des Streulichts in den Monochromatorspalt, das andere Ende besteht aus zwei unabhängig voneinander beweglichen Teilen, mit je einem Spalt 9 x 1.5 mm zur Streulichtsammlung zweimal in 90°-Geometrie.

Als Vergleichswert für die Qualität des Ramanstreulichttransfers diene eine Standardmessung in der Makroprobenkammer mit direkter Einkopplung des Streulichts in den Monochromator.

5.3. Spektralphotometrische Messungen an plutoniumhaltigen Lösungen

5.3.1. Aufnahme von Absorptionsspektren

Zur Aufnahme von Gesamtspektren Pu(IV)- und Pu(VI)-haltiger Lösungen wurde ein Einstrahl-UV/VIS/NIR-Photometer Typ PMQ II der Fa. Zeiss benutzt, das an eine Handschuhbox adaptiert war. Das PMQ II erfaßt einen Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2500 nm. Die Messungen erfolgten in Makroküvetten (10 x 10 mm) der Fa. Ratiolab durch schrittweisen, manuellen Monochromatorvorschub. An jedem Meßpunkt mußte mittels einer Vergleichslösung der Nullpunkt neu eingestellt werden.

5.3.2. Meßtechnik für photometrische Messungen in der Handschuhbox

Zur Anwendung kam ein Lichtleiterphotometer der Fa. Oriel, Typ 3090. Das Gerät ist mit einer Xenonbogenlampe als Lichtquelle und einem Hamamatsu Photomultiplier Typ R 928 als Detektor ausgestattet. Die Einstellung der jeweils erforderlichen Absorptionswellenlänge erfolgt über Interferenzfilter (mehrperiodische Bandpaßfilter nach Fabry Perot, Halbwertsbreiten ≈ 10 nm). Die Lichtquelle arbeitet gepulst, was Messungen auch in Anwesenheit von Tages- und Kunstlicht erlaubt. Das Photometer ist bereits vom Hersteller mit der notwendigen Lichtleiteradaption versehen. Die Lichtleitung erfolgt durch konfektionierte Glasfaserbündellichtleiter mit 4 mm Faserbündeldurchmesser. Die orientierenden Kopplungsversuche wurden an 10 mm-Quarzküvetten der Fa. Hellma durchgeführt. Die Lichtleiter waren in 180°-Geometrie in einer Spannvorrichtung befestigt.

Die Boxenadaption wurde dabei wie folgt simuliert:

Führung eines 2 m langen Bündellichtleiters von der Kopplungseinrichtung der Lichtquelle an eine 15 mm dicke Plexiglasscheibe, auf der Rückseite der Plexiglasscheibe Führung eines 1 m langen Bündellichtleiters zur Küvette, von der Küvette in 180°-Geometrie mit einem 1 m langen Bündellichtleiter zur Plexiglasscheibe, von der Plexiglasscheibe Führung eines 2 m langen Bündellichtleiters zur Kopplungseinrichtung des Detektors. Es wurden keine Linsen benutzt.

Zum Test des lichtleiteradaptierten Systems und zu seiner Eichung wurden Messungen an U(VI)- und an ruthenhaltigen Lösungen durchgeführt. U(VI) zeigt ein

ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 413 nm. Gemessen wurde mit einem Interferenzfilter (410 nm) der Fa. Oriol. Eine Eichgerade mit 10 Meßpunkten von 1 - 10 mg U(VI)/ml in 1 M HNO₃ wurde erstellt.

Zum Blindwertabgleich wurde 1 M HNO₃ gemessen und die Digitalanzeige am Photometer auf Durchlässigkeit 100 gestellt. Zur optimalen Nutzung des Skalenbereichs des Photometers wurde die Digitalanzeige mit einer Lösung, die 20 mg/ml U(VI) enthielt, auf Anzeigenwert 0 kalibriert.

Die Auswertung erfolgte durch Auftragen von $\log(I_0/I)$ über der Konzentration, wobei I_0 den Wert 100 für die reine Säure darstellt und I den bei der jeweiligen Konzentration abgelesenen Wert an der Digitalanzeige.

Ru(NO)-Spezies zeigen Absorption über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums ohne ausgeprägte Maxima (Abb. 5). Zur Prüfung, ob bei ruthenhaltigen Lösungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Ruthenkonzentration und der Extinktion besteht, wurde unter Verwendung eines Interferenzfilters (470 nm, Lage der Pu(IV)-Hauptabsorptionsbande, siehe Abb. 8) eine Ruthenverdünnungsreihe gemessen. Hier wurde zum Blindwertabgleich 2 M HNO₃ benutzt. Ruthenkonzentrationen zwischen 0.83 mg/ml und 4.16 mg/ml in 2 M HNO₃ wurden gemessen. Zur vollen Skalenbereichsnutzung wurde die Photometeranzeige mit einer Lösung, die 5 mg/ml Ruthen enthielt, auf Durchlässigkeitswert 0 kalibriert. Die Auswertung erfolgte wie oben beschrieben.

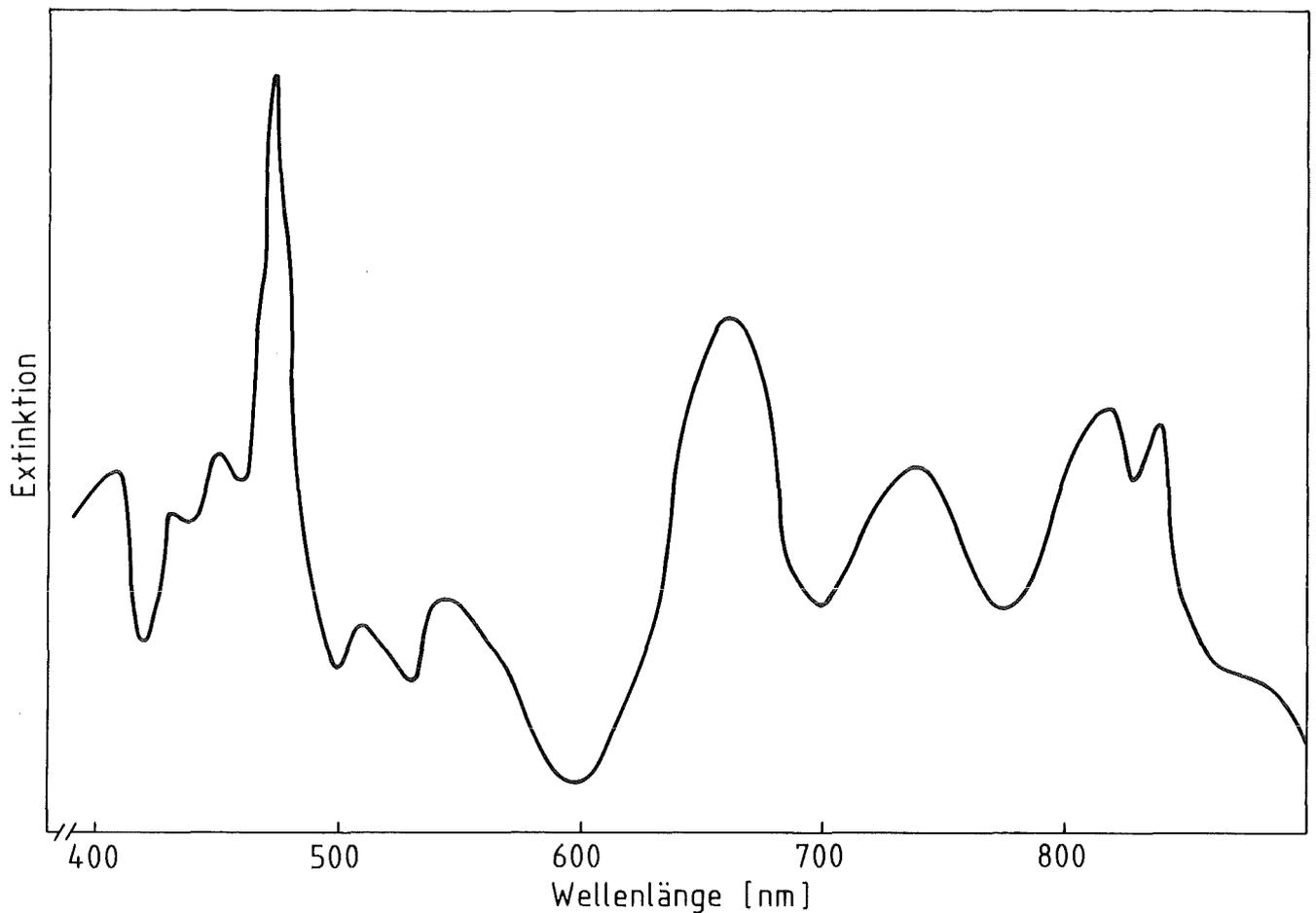


Abbildung 8. : Absorptionsspektrum von Pu(IV)

5.4. Die Versuchsanordnung in der Handschuhbox

Für die geplanten kinetischen Experimente wurde eine geeignete Glasapparatur in einer Handschuhbox aufgebaut (Abb. 9), die folgende Anforderungen erfüllt:

- kleines Reaktionsgefäß zur Minimierung der eingesetzten Plutoniummengen
- konstante Temperaturbedingungen (keine Gradienten in der Apparatur), Temperatur regel- und kontrollierbar
- Möglichkeit zur pH-Messung
- LRS und Spektralphotometrie direkt mit Lichtleitern an die Apparatur ankopplbar

- Zugabe von Reagenzien muß auch während eines laufenden Versuches möglich sein.

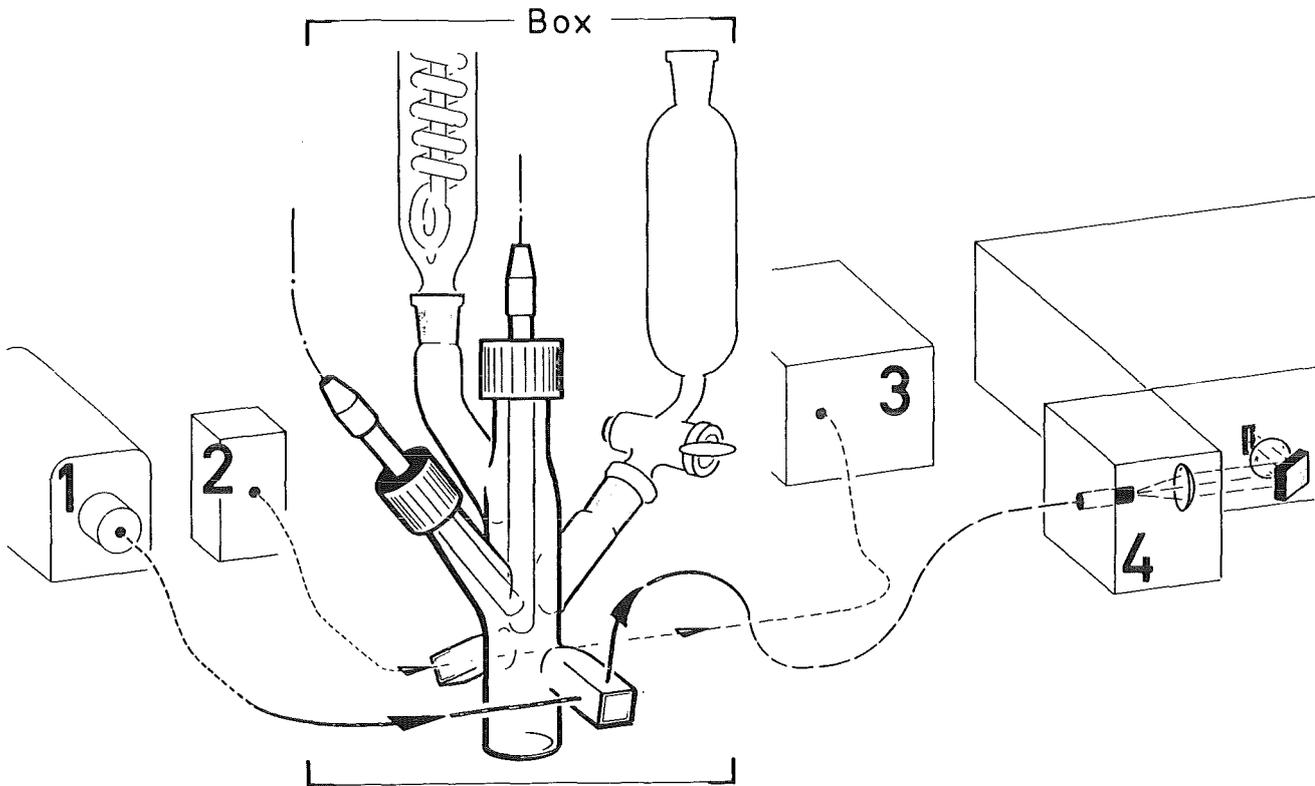


Abbildung 9. : Die Versuchsapparatur in der Handschuhbox

Die Apparatur faßt 25 ml, wird mit einem Siliconölbad, gesteuert durch ein Kontaktthermometer, beheizt und ist mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehen. Außerdem sind Durchführungen vorhanden, um entweder eine pH-Elektrode oder einen Teflontemperaturfühler direkt in die Lösung eintauchen zu lassen. Hersteller der pH-Elektrode, des Temperaturfühlers und des dazugehörenden Meßgeräts war die Fa. Radiometer, Kopenhagen. Die Durchführung der Anschlußkabel dieser beiden Komponenten erfolgt durch abgeschirmte Steckverbindungen in der Boxenwand.

Für die Lichtleiteradaption der LRS und des Filterphotometers sind seitlich am Glaskolben zwei Pyrexküvetten 10 x 10 mm der Fa. Hellma angeschmolzen. Durch Einspritzversuche gefärbter Lösungen konnte gezeigt werden, daß durch intensives Rühren mit einem Magnetrührer die vollständige und schnelle Durchmi-

schung der Flüssigkeit auch in diesen seitlichen Küvettenansätzen gewährleistet ist.

In der Abbildung ist eine mögliche Lichtleiterkopplung an diese Küvetten schematisch angedeutet. Sie zeigt die 180°-Geometrie des Filterphotometers von der Lichtquelle [2] zum Detektor [3] sowie die Kopplung des Lasers mittels Multimodefaser zur Küvette [1] und die Sammlung des Streulichts und dessen Leitung zum optischen System in der Makroprobenkammer [4] unter 90°-Geometrie mit Hilfe des Zweifachquerschnittswandlers. Die Einkopplung des Streulichts in den Monochromatorspalt ist schematisch angedeutet.

Nach Aufbau der Apparatur in der zu diesem Zeitpunkt noch nicht aktiv betriebenen Handschuhbox wurden die Multimodefaser und der optische Zweifachquerschnittswandler dicht gegen α -Strahlen in je einen Flansch eingeklebt und so mittels dieser Flansche durch die Boxenwand geleitet. Alternativ zur Lasereinstrahlung mit der Multimodefaser wurde in die Boxenwand ein Quarzglasfenster mit 5 cm Durchmesser eingeklebt, um den Laserstrahl mittels Spiegeln und Prismen durch dieses Quarzfenster zur Apparatur zu leiten.

Die Bündellichtleiter für das Photometer wurden über ein in der Boxenwand befindliches Kopplungselement mit eingeklebten, 2 mm dicken Plexiglasscheiben durch die Boxenwand gekoppelt.

Vor der endgültigen Boxenabdichtung wurde die Lichtleiteradaption direkt an der Apparatur an U(VI)-haltigen Lösungen getestet, da alle bisherigen Versuche nur in Küvetten durchgeführt worden waren. Es wurden Eichgeraden photometrisch und ramanspektrometrisch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60° C aufgenommen, um evtl. auftretende Temperatureffekte zu erfassen.

5.5. Chemikalien und Reagenzien

Für die Plutoniumexperimente stand eine bereits fertige Pu(IV)-Stammlösung mit 13.5 mg/ml Pu(IV) in 6 M HNO₃ zur Verfügung. Die Lösung war aus einem NBS-945 Pu-Metall-Standard hergestellt.

Später hergestellte Pu(IV)-Stammlösungen wurden aus NBS-949- bzw. Euratom-Metallstandards von je etwa 0.5 g angesetzt. Auch diese Lösungen wurden auf 13.5 mg/ml Pu(IV) in 6 M HNO₃ eingestellt. Sämtliche Metallstandards sind zer-

tifiziert und unterscheiden sich nur gering in der Isotopenzusammensetzung. Sie enthalten alle über 95 % ^{239}Pu .

Als Beispiel sei die Isotopenzusammensetzung des NBS-949-Standards aufgeführt:

0.004 % ^{238}Pu
97.121 % ^{239}Pu
2.804 % ^{240}Pu
0.065 % ^{241}Pu
0.006 % ^{242}Pu

Das zur Pu(VI)-Darstellung verwendete AgO war ein Produkt der Fa. Ames Chemical Works Inc., das Ruthensalz $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ stammte von Ventron, alle anderen sonst verwendeten Chemikalien (p.a.- oder suprapur-Qualität) stammten von den Firmen Merck oder Fluka. Für Verdünnungen wurde ausschließlich in einer Quarzdestille bidestilliertes Wasser benutzt.

5.6. Vorbereitungen und Eichmessungen

5.6.1. Herstellung salpetersaurer Pu(IV)-Lösungen

Das Plutoniummetall (etwa 0.5 g) wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit in HNO_3 (43) mit 1 ml $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ in Lösung gebracht. Nach ca. 2 Stunden war der Lösungsvorgang abgeschlossen. Es entstand eine tiefblaue Lösung von Pu(III)-chlorid. Zu dieser Lösung wurden ca. 5 ml 6 M HNO_3 gegeben. Es erfolgte sofort ein Farbumschlag von blau nach braun, was eindeutig die Bildung von Pu(IV) anzeigt (43). Unter vorsichtigem Erwärmen wurde das Chlorid abgeraucht. Der Rückstand wurde dann wieder in 6 M HNO_3 aufgenommen. Spektralphotometrisch konnte gezeigt werden, daß reines Pu(IV) vorliegt. Die genaue Anionenzusammensetzung der Lösungen wurde mittels Ionenchromatographie bestimmt. Die Plutoniumkonzentration wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse überprüft und stimmte mit dem erwarteten Wert überein.

5.6.2. Herstellung von Pu(VI)

Es wurden mehrere Herstellungsmethoden untersucht.

1. Herstellung nach der AgO-Methode (69 - 73)
20 ml einer $5.5 \cdot 10^{-2}$ molaren Pu(IV)-Lösung in 2 M HNO₃ wurden mit einem Überschuß an AgO versetzt und 15 min bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurde das überschüssige AgO durch Erhitzen der Lösung auf ca. 80°C zersetzt.
2. Herstellung von Pu(VI) durch Pu(IV)-Oxidation mit Ce(IV) (42, 73)
10 ml einer 2 M salpetersauren Lösung mit $1.45 \cdot 10^{-2}$ M Pu(IV) und $3 \cdot 10^{-2}$ M Ce(IV) (als Sulfat) wurden 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen.
3. Herstellung von Pu(VI) durch Disproportionierung von Pu(IV) (44, 73)
10 ml einer $2 \cdot 10^{-2}$ molaren Pu(IV)-Lösung in 2 M HNO₃ wurden 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit wurden regelmäßig Proben zur Ausbeuteprüfung entnommen.

5.6.3. Herstellung von Einzelmeßproben für LRS und Photometrie

Die Präparation der plutoniumhaltigen Einzelmeßproben für die Photometrie mit dem PMQ II und Raman-Spektroskopie erfolgte in einer Handschuhbox. Diese Box ist ebenso wie die Box mit dem angekoppelten PMQ II-Photometer an eine Boxenstraße mit Probentransportsystem angeschlossen.

Die Überführung der mit den Raman-Meßproben gefüllten Glasröhrchen erfolgte wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben mit der üblichen Foliensacktechnik. Die Umladung der Proben in die kleine Meßbox erfolgte im Abzug nach vorsichtigem Öffnen der zugeschweißten Folie.

5.6.4. Aufnahme einer Pu(VI)-Eichgeraden in Anwesenheit von U(VI)

13 Pu(VI)-Proben im Konzentrationsbereich von 0.16 - 6.4 mg/ml ($6.7 \cdot 10^{-4}$ M - $2.7 \cdot 10^{-2}$ M) wurden mit 2 mg/ml U(VI) intern standardisiert und sowohl mit dem SEV- als auch mit dem OSMA-System des Laser-Raman-Spektrometers gemessen. Die Proben wurden mit der Linie bei 514.5 nm des Ar⁺-Lasers mit 1000 mW Laserleistung angeregt. Bei den sequentiellen Multiplermessungen wurde der Wellenzahlbereich 1150 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} erfaßt, die Spaltbreite am Monochromator betrug $1000 \mu\text{m}$ (7.7 Wellenzahlen) bei Schrittkrementen von 1 cm^{-1} , die Integrationszeiten betragen 0.2 s für Pu-Konzentrationen oberhalb 1 mg/ml und 0.5 s für Proben mit kleinerer Konzentration. In diesem Fall wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses drei Scans gemittelt. Die Dauer der Multiplermessung lag zwischen 5 und 30 min.

Bei den OSMA-Messungen wurde der Wellenzahlbereich 900 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} mit den Banden von U(VI) und Pu(VI) erfaßt. Zur Verbesserung der Meßstatistik erfolgten die Messungen im "Multiscan"-Betrieb mit jeweils 70 Meßzyklen. Die Gesamtzeit einer Messung betrug einschließlich Zyklussteuerung etwa 10 min pro Probe. Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit dieser Raman-Messungen wurden 4 Pu-Proben je sechsmal gemessen und die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Durch Diskussion auftretender Fehler bei der Aufstellung einer Eichgeraden wird unter anderem die Nachweisgrenze abgeschätzt. Zur Überprüfung der zeitlichen Stabilität der Pu(VI)-haltigen Lösungen wurden 4 Pu-Proben unterschiedlicher Konzentration in 2 M HNO₃ über einen Zeitraum von 25 Tagen regelmäßig gemessen.

5.7. Messungen Pu(IV)- und Pu(VI)-haltiger Lösungen in der Handschuhbox

Für diese Messungen wurden zahlreiche Eichfunktionen direkt an der lichtleitergekoppelten Apparatur aufgenommen. Dazu wurden in der Apparatur Verdünnungsreihen angesetzt und diese ramanspektrometrisch und photometrisch erfaßt und statistisch ausgewertet.

Bei der Aufnahme der photometrischen Eichgeraden kamen verschiedene Interferenzfilter zum Einsatz. Die Photometrie erlaubt die Erfassung von Pu(VI) und Pu(IV) in An- und Abwesenheit von Ruthen. Pu(VI) läßt sich über sein intensives Absorptionsmaximum bei 831 nm bestimmen (siehe Abb. 10). Ruthen zeigt in

diesem Bereich nur sehr wenig Absorption, so daß keine Störung durch Ru(III) auftritt. Die Bestimmung von Pu(IV) erfolgte über sein Absorptionsmaximum bei 474 nm in ruthenfreien Lösungen. Die Bestimmung von Pu(IV) in Anwesenheit von Ruthen erfolgt über die Bande bei 662 nm.

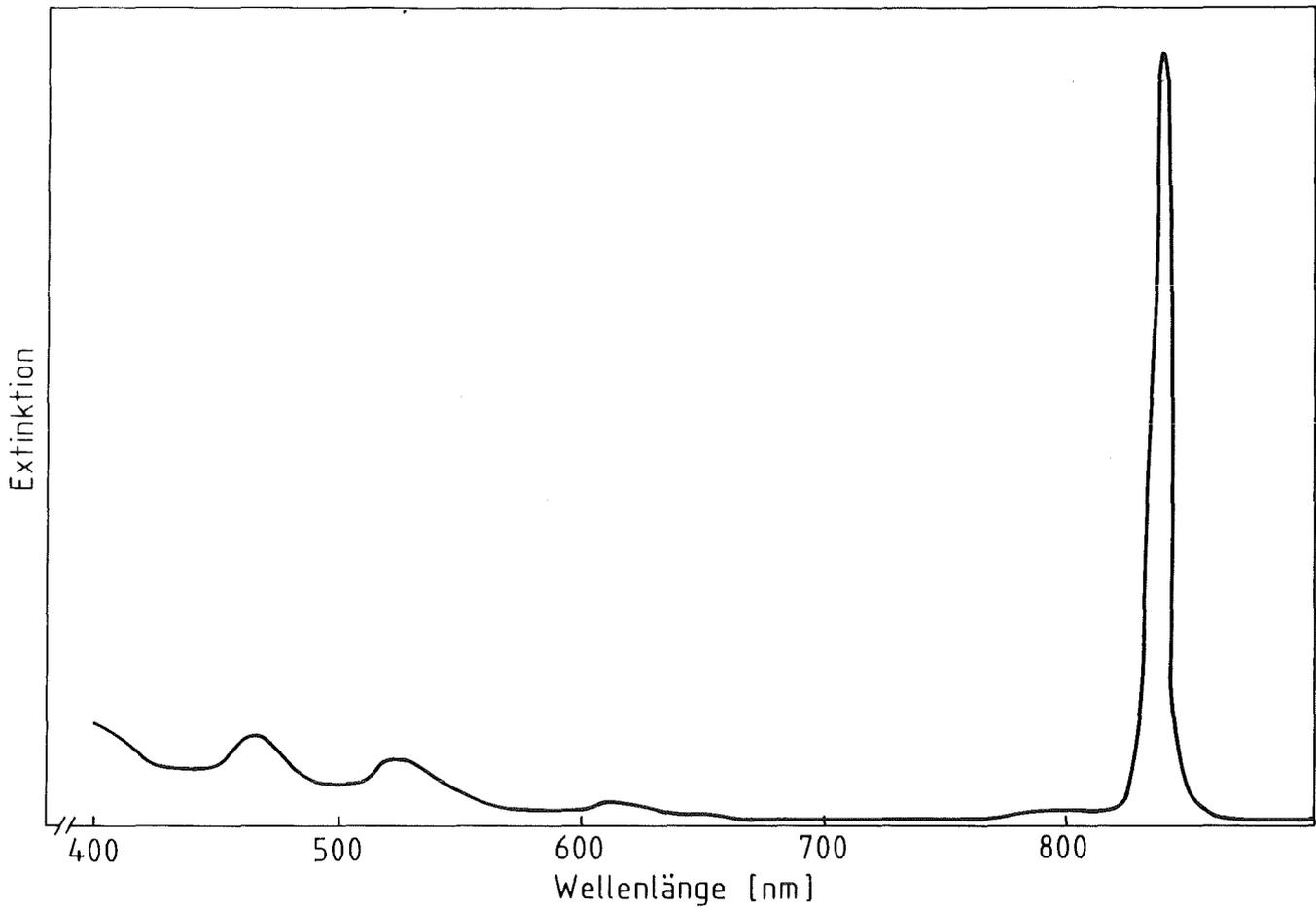


Abbildung 10. : Absorptionsspektrum von Pu(VI)

Bei sämtlichen folgenden Eichgeraden lagen die erfaßten Plutoniumkonzentrationen zwischen 0.87 mg/ml und 7 mg/ml ($3.6 \cdot 10^{-3}$ M bis $2.9 \cdot 10^{-2}$ M)

1. Eichgerade "a" (LRS)
Lasereinstrahlung (514.5 nm) über Multimodefaser, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Zweifachquerschnittswandler. Pu(VI) in 2 M HNO₃.
2. Eichgerade "b" (LRS)
Lasereinstrahlung (514.5 nm) über Spiegel und Prismen, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Zweifachquerschnittswandler. Pu(VI) in 2 M HNO₃ mit 6 mg/ml Ru(III).
3. Eichgerade "c" (LRS)
Lasereinstrahlung (514.5 nm) über Spiegel und Prismen, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Zweifachquerschnittswandler. Pu(VI) in 0.5 M HNO₃ mit 6 mg/ml Ru(III).
4. Eichgerade "d" (Photometrie)
Pu(VI) in 2 M HNO₃,
Skaleneinstellung am Photometer:
2 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
11.1 mg/ml Pu(VI) in 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
Interferenzfilter 830 nm
5. Eichgerade "e" (Photometrie)
Pu(VI) mit 6 mg/ml Ru(III) in 2 M HNO₃,
Skaleneinstellung am Photometer:
2 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
11.1 mg/ml Pu(VI), 6 mg/ml Ru(III) in 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
Interferenzfilter 830 nm
6. Eichgerade "f" (Photometrie)
Pu(VI) mit 6 mg/ml Ru(III) in 0.5 HNO₃,
Skaleneinstellung am Photometer:
0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
11.1 mg/ml Pu(VI), 6 mg/ml Ru(III) in 0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
Interferenzfilter 830 nm

7. Eichgerade "g" (Photometrie)
 Pu(IV) in 2 M HNO₃,
 Skaleneinstellung am Photometer:
 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
 8 mg/ml Pu(IV) in 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
 Interferenzfilter 470 nm

8. Eichgerade "h" (Photometrie)
 Pu(IV) in 0.5 M HNO₃,
 Skaleneinstellung am Photometer:
 0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
 8 mg/ml Pu(IV) in 0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
 Interferenzfilter 470 nm

9. Eichgerade "i" (Photometrie)
 Pu(IV) mit 6 mg/ml Ru(III) in 2 M HNO₃,
 Skaleneinstellung am Photometer:
 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
 8 mg/ml Pu(IV), 6 mg/ml Ru(III) in 2 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
 Interferenzfilter 660 nm

10. Eichgerade "j" (Photometrie)
 Pu(IV) mit 6mg/ml Ru(III) in 0.5 M HNO₃,
 Skaleneinstellung am Photometer:
 0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 100
 8 mg/ml Pu(IV), 6 mg/ml Ru(III) in 0.5 M HNO₃ Durchlässigkeit 0
 Interferenzfilter 660 nm

Bei den Plutoniumlösungen, die aus Euratom-Metallstandards hergestellt wurden, mußte eine weitere Raman-Eichgerade aufgenommen werden, weil diese Proben ein anderes Untergrundverhalten im Raman-Spektrum zeigten als die früher hergestellte NBS-Probe.

11. Eichgerade "k" (LRS) für Euratom-Standards
 Lasereinstrahlung (514.5 nm) über Spiegel und Prismen, Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts mittels Zweifachquerschnittswandler. Pu(VI) in 2 M HNO₃

Zur Überprüfung der Fluoridabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von Pu(IV) (474 nm und 662 nm) wurden vier Pu(IV)-Lösungen mit den Fluoridkonzentrationen: 0, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $3 \cdot 10^{-2}$ M unter Benutzung der Eichgeraden "g" und "i" photometrisch untersucht.

Alle Lösungen wurden aus 6 M salpetersaurer Pu-Stammlösung hergestellt. Durch geeignete Neutralisationen und Verdünnungen wurde ein konstanter Nitratgehalt von 3.5 M eingestellt, der bei allen Versuchen beibehalten wurde.

5.8. Kinetische Experimente zur Pu-Ru-Wechselwirkung

5.8.1. Wahl des Raman-Detektor-Systems

Die Experimente werden mit dem Photomultiplier-System als Raman-Detektor durchgeführt. OSMA-Messungen hätten keinen zeitlichen Vorteil gebracht, da der zu erfassende Wellenzahlbereich von den nutzbaren Kanälen des OSMA-Detektors nicht auf einmal erfaßt werden kann. Man hätte bei OSMA-Messungen eine Fenstertechnik anwenden müssen, was die erforderliche Meßzeit wesentlich verlängert hätte. Auch das beim OSMA-System schlechtere Peak/Untergrund-Verhältnis war ein Grund, dieses System bei den kinetischen Untersuchungen nicht einzusetzen.

5.8.2. Messungen an der Boxenapparatur

Bei sämtlichen Messungen in der Box wurden die Proben mit der 514.5 nm-Linie des Ar^+ -Lasers angeregt. Die Lasereinstrahlung in die Apparatur erfolgte direkt über Spiegel und Prismen gemäß Kapitel 5.4. in der Handschuhbox. Sammlung und Leitung des Streulichts zum Monochromator durch den Zweifachquerschnittswandler. Ruthenfreie Proben wurden mit 2000 mW Laserleistung, ruthenhaltige Proben mit 1000 mW Laserleistung angeregt. Das Spektrometer arbeitete im sequentiellen Multiplierbetrieb, erfaßt wurde ein Wellenzahlbereich von 900 cm^{-1} bis 550 cm^{-1} . Die Spaltbreiten am Monochromator betragen $1000 \mu\text{m}$

(7.7 Wellenzahlen) bei Schrittkrementen von 1 cm^{-1} . Die Integrationszeiten betragen 0.2 s. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden drei aufeinanderfolgende Scans ausgeführt. Die Dauer einer Multiplermessung lag bei etwa 8 min.

Pu(IV) wurde photometrisch in der Versuchsanordnung bestimmt, bei ruthenfreien Lösungen über die Absorptionsbande bei 474 nm (Interferenzfilter 470 nm) bzw. über die Absorptionsbande bei 662 nm (Interferenzfilter 660 nm) bei ruthenhaltigen Lösungen.

Die durchgeführten Messungen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	Ru(III)-Konzentration [mg/ml]	HNO ₃ -Konzentration [M]	F ⁻ -Konzentration [M]	Temperatur [°C]
7	0	2	3.5×10^{-2}	75
6.2	6	2	3.1×10^{-2}	75
6.2	6	2	3.1×10^{-2}	83
6.2	6	2	3.1×10^{-2}	105
7	0	0.5	3.5×10^{-2}	27
7	0	0.5	3.5×10^{-2}	47
7	0	0.5	3.5×10^{-2}	59
7	0	0.5	3.5×10^{-2}	73
7	0	0.5	3.5×10^{-2}	80

Tabelle 5. : Reaktionsparameter der Handschuhbox-Experimente

5.8.3. Messungen in der gegen α -Strahlen dichten Meßbox

Die Untersuchungen bei Siedetemperatur der Lösungen wurden durch Einzelprobenmessungen durchgeführt. Die Versuche sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Es wurden 12 ml der jeweils untersuchten Probe in einer Handschuhbox im Erlenmeyerkolben am Rückfluß gekocht (Siedetemperatur 108°C). Über einen Versuchszeitraum von 6 Stunden wurden periodisch Proben entnommen, und zwar nach 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h und 6 h. Jeweils ca. 200 μ l der plutoniumhaltigen Lösung wurden in ein Probenröhrchen eingefüllt, dieses mit einer Polyurethankappe dicht verschlossen und mittels Foliensacktechnik aus der Handschuhbox ausgeschleust. Die Raman-Messungen erfolgten dann mit der in Kapitel 5.2.1. (Seite 27) beschriebenen Meßbox direkt in der Makroprobenkammer.

Die meisten Proben wurden wieder mit der Linie bei 514.5 nm des Ar⁺-Lasers angeregt (ruthenfreie Proben mit 1000 mW Laserleistung, ruthenhaltige Proben mit 500 mW Laserleistung). Einige ruthenhaltige Proben wurden auch mit der 647.1 nm-Linie des Kr⁺-Lasers mit 500 mW Laserleistung angeregt. Erfasster Wellenzahlbereich, Spaltbreiten und Schrittinkremente und auch Meßzeiten waren gleich wie bei den Messungen in der Handschuhbox. Einziger Unterschied bei Anregung mit der 647.1 nm-Linie war hier die größere Spaltbreite am Monochromator von 2000 μ m (8.5 Wellenzahlen).

Zur Gesamtbilanzierung wurden bei jeder Meßreihe auch drei Proben entnommen (nach 15 min, 3 h und 6 h), die in der Handschuhbox in Makroküvetten (10 x 10 mm) mit dem Oriel-Lichtleiterphotometer gemessen wurden. In ruthenfreien Lösungen wurde das Pu(IV) mit dem 470 nm Interferenzfilter gemessen, ruthenhaltige Lösungen mit dem 660 nm Interferenzfilter.

Alternativ zur Raman-Spektroskopie wurde bei diesen Proben mit einem Interferenzfilter (830 nm) der Pu(VI)-Gehalt der Lösungen auch photometrisch bestimmt, um zwei voneinander unabhängige Meßmethoden vergleichen zu können.

Die gemessenen Proben wiesen unterschiedliche Ruthengehalte auf. Für jeden Ruthengehalt wurde mit dem jeweils verwendeten Interferenzfilter mit reiner, salpetersaurer Ru(III)-Lösung ein Ruthenblindwert bestimmt und die gemessene Extinktion mit diesem Wert korrigiert.

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	HNO ₃ -Konzentration [M]	Ru(III)-Konzentration [mg/ml]	F ⁻ -Konzentration [M]
7	0	2	0	3.5×10^{-2}
7	0	2	1	3.5×10^{-2}
7	0	2	3	3.5×10^{-2}
7	0	2	6	3.5×10^{-2}
3.5	0	2	3	1.8×10^{-2}
5	0	2	3	2.5×10^{-2}
5	0	6	3	2.5×10^{-2}
5	0	2	0	0
5	0	2	3	0
5	0	2	0	2.0×10^{-2}
5	0	2	3	2.0×10^{-2}
5	0	2	0	3.0×10^{-2}
5	0	2	3	3.0×10^{-2}
5	0	2	0	4.0×10^{-2}
5	0	2	3	4.0×10^{-2}
5	0	2	3	2.0×10^{-2}
5	1.5	2	3	2.0×10^{-2}
5	0	1	3	2.0×10^{-2}
5	0	2	3	2.0×10^{-2}

Tabelle 6. : Reaktionsparameter der Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation in der Siedehitze

Die Untersuchungen fluoridfreier Proben bei niedrigeren Temperaturen erfolgten ebenfalls durch Einzelprobenmessung in Glasprobenröhrchen mit der kleinen, gegen α -Strahlen dichten Meßbox. Die verschlossenen Probenröhrchen wurden für einen bestimmten Zeitraum in ein Wasserbad vorgegebener Temperatur gelegt.

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7 dargestellt.

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	Ru(III)-Konzentration [mg/ml]	Temperatur [°C]	Säurekonzentration [M]	Versuchsdauer [h]
7	0	50	2	5
7	3	50	2	5
7	0	60	2	1.5
7	3	60	2	1.5
7	3	70	2	2
7	0	70	2	2
5	0	70	2	5
5	3	70	2	5
7	0	70	1	5
7	3	70	1	5
7	3	70	2	5
7	0	70	2	5

Tabelle 7. : Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation fluoridfreier Proben

5.8.4. Auswertung der Raman-Spektren Pu(VI)-haltiger Lösungen

Sämtliche Spektren wurden zunächst auf Diskette abgespeichert, später am Bildschirm ausgewertet und über den Matrixdrucker ausgedruckt. Die in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden am Digitalplotter gezeichnet.

Im Falle der Pu(VI)-Eichspektren in Anwesenheit von U(VI) wurden die untergrundkorrigierten Peakhöhen H_U und H_{Pu} der U(VI)- bzw. Pu(VI)-Banden ermittelt. Durch Auftragen von $R_H = (H_{Pu}/H_U)$ über der Konzentration C_{Pu} erhält man eine Pu(VI)-Eichgerade. Mittels linearer Regression wurden die "beste" Eichgerade und deren Korrelationskoeffizient bestimmt.

Die Pu(VI)-Eichproben für die kinetischen Experimente enthielten kein Uran. Hier wurde eine Bande des Lösungsmittels zur Standardisierung verwendet. Problemlos benutzt werden konnte die NO_3^- -Deformationsbande bei 720 cm^{-1} (67), da in allen Lösungen ein konstanter Nitratgehalt vorhanden war und da eine Bande der nicht dissoziierten Salpetersäure bei 690 cm^{-1} (67) erst bei Säurestärken größer 5 M auftritt und somit bei diesen Messungen nicht stört. Es wurden die untergrundkorrigierten Peakhöhen H_{Pu} und $H_{NO_3^-}$ ermittelt. Auch hier erhielt man durch Auftragen von $R_H = (H_{Pu}/H_{NO_3^-})$ eine Pu(VI)-Eichgerade, die mittels linearer Regression ausgewertet wurde.

In sämtlichen Pu(VI)-haltigen Lösungen wurde auf diese Weise das Peakhöhenverhältnis bestimmt und die Pu(VI)-Konzentration der Eichgeraden entnommen.

In ruthenhaltigen Lösungen wurde auch die der Ru-N-Schwingung zugeordnete Bande bei 622 cm^{-1} ausgewertet. Die untergrundkorrigierte Peakhöhe dieser Bande wurde ebenfalls zur NO_3^- -Bande ins Verhältnis gesetzt. Man kann auf diese Weise evtl. auftretende Veränderungen an dieser Bande während der Pu-Ru-Wechselwirkung beobachten.

5.9. Ergänzende Messungen

5.9.1. Messung von Pu(IV) und Pu(VI) in Tri-n-Butylphosphat/Dodecan

Je eine Pu(IV)- und Pu(VI)-Lösung mit 8 mg/ml Pu in 5 M HNO_3 wurden im Schütteltrichter in ein Gemisch aus 80 Vol% Dodecan und 20 Vol% TBP extra-

hiert. Die Spektren der organischen Extrakte wurden dann mit dem Spektrum der reinen organischen Mischung 80 Vol% Dodecan und 20 Vol% TBP verglichen.

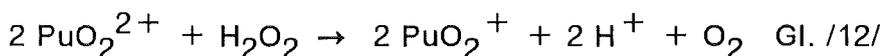
5.9.2. Messung von Pu(IV) in stark salpetersaurer Lösung

Die smaragdgrüne Färbung von Pu(IV) in stark salpetersaurer Lösung wird dem Komplex $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ zugeschrieben. Um zu überprüfen, ob dieser Komplex ein Raman-Spektrum liefert, wurde eine Lösung mit 4.5 mg/ml Pu(IV) in 11.6 M HNO_3 im Wellenzahlbereich 2000 - 500 cm^{-1} aufgenommen. Zum Vergleich wurde reine 11.6 M HNO_3 im gleichen Bereich gemessen.

5.10. Messungen an Pu(V)-haltigen Lösungen

5.10.1. Herstellung von Pu(V) in salpetersauren Lösungen

Pu(V) wurde durch Reduktion von Pu(VI) mit H_2O_2 gemäß Gleichung /12/ hergestellt.



Pu(V) ist zeitlich nicht stabil und zerfällt wie im Kapitel 3.4. diskutiert durch Disproportionierung und Reaktion mit anderen Pu-Spezies. Die Aufnahme einer Eichgeraden war daher nicht möglich.

Die Reduktion erfolgte jeweils mit der doppelten stöchiometrischen Menge H_2O_2 . Da bei den Versuchen die Temperatur der Lösung mit dem Teflontemperaturfühler genau überwacht werden mußte, wurde auf den Einsatz der pH-Elektrode verzichtet. Der pH-Wert der Proben wurde vor der H_2O_2 - Zugabe mit pH-Fix-Indikatorstäbchen (Bereich 0.3 - 2.3) der Fa. Macherey Nagel durch Zugabe verdünnter NaOH-Lösung eingestellt.

5.10.2. Messungen an Pu(V)-haltigen Lösungen in der Handschuhbox

Sämtliche Messungen wurden mit der lichtleitergekoppelten Apparatur durchgeführt. Das Ausgangsprodukt Pu(VI) wurde durch Oxidation von Pu(IV) mit AgO hergestellt. Mit diesen Messungen sollten die Reduktion Pu(VI) nach Pu(V) und die darauffolgende Disproportionierung von Pu(V) ramanpektrometrisch unter variablen Bedingungen untersucht werden. Die Proben wurden mit der 514.5 nm Linie des Ar⁺-Lasers mit 1000 mW Laserleistung angeregt. Die Lasereinstrahlung in die Apparatur erfolgte direkt über Spiegel und Prismen durch das Quarzfenster in der Boxenwand, Sammlung und Leitung des Streulichts durch den Zweifachquerschnittswandler. Das Spektrometer arbeitete im sequentiellen Meßbetrieb im Wellenzahlbereich von 870 cm⁻¹ bis 660 cm⁻¹. Die Spaltbreiten am Monochromator betragen 1000 µm (7.7 Wellenzahlen) bei Schrittkrementen von 1.5 cm⁻¹. Die Integrationszeiten betragen 0.2 s. Es wurden drei Scans gemittelt, was zu einer Gesamtmeßzeit von etwa 6 Minuten pro Messung führte. Auf photometrische Messungen wurde bei diesen Versuchen verzichtet. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Pu(VI)-Ausgangskonzentration [mg/ml]	Temperatur [°C]	pH-Wert	F ⁻ -Konzentration [M]
5	27	1.0	4.5 × 10 ⁻³
5	27	0.6	4.5 × 10 ⁻³
5	27	0.4	4.5 × 10 ⁻³
5	37	0.6	4.5 × 10 ⁻³
5	47	0.6	4.5 × 10 ⁻³
5	27	0.6	0
5	27	0.6	2.0 × 10 ⁻³

Tabelle 8. : Reaktionsparameter der Pu(V)-Experimente

5.10.3. Auswertung der Raman-Spektren Pu(V)-haltiger Lösungen

Die Pu(V)-Raman-Bande baut sich, wie auch in (56) angegeben, bei 748 cm^{-1} auf. Sie ist damit unmittelbar der NO_3^- -Deformationsbande benachbart und wird durch diese etwas gestört.

Zur Spektrenauswertung wurde eine einfache graphische Trennung der Banden durchgeführt (siehe Abb. 26) und das Peakhöhenverhältnis $R_H = (H_{\text{Pu(V)}}/H_{\text{NO}_3^-})$ berechnet. Da die Lösungen zumindest am Anfang noch Pu(VI) enthielten, wurde auch das Peakhöhenverhältnis $R_H = (H_{\text{Pu(VI)}}/H_{\text{NO}_3^-})$ bestimmt, welches durch Benutzung der Pu(VI)-Eichgeraden den Pu(VI)-Gehalt angibt. Da man bei Pu(V) grundsätzlich eine ähnliche Eichfunktion erwarten kann, wurde bei der Auswertung der Versuche auch das Pu(V)-Peakhöhenverhältnis in die Pu(VI)-Eichgerade eingesetzt, um so zumindest halbquantitative Aussagen über den Pu(V)-Gehalt machen zu können.

6. Angewandte statistische Methoden zur Auswertung der Ergebnisse

6.1. Lineare Regression

Wie viele andere Methoden auch, ist die Raman-Spektroskopie eine relative Analysetechnik, d.h. für quantitative Analysen müssen Eichfunktionen erstellt werden. Da aber auch Eichproben einen statistischen Fehler besitzen, liegen die ermittelten Eichmeßwerte nicht exakt auf einer Geraden. Die "beste" Eichgerade kann nur durch lineare Regression über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet werden (74).

Besteht bei einer Meßreihe mit n Meßpunkten $P(x_i/y_i)$ ein linearer Zusammenhang zwischen x und y , so gilt die Gleichung:

$$y = a + bx \quad \text{Gl./16/}$$

Über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate lassen sich die Konstanten a und b ermitteln.

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n} \quad \text{Gl./17/}$$

$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \quad \text{Gl./18/}$$

$$S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n} \quad \text{Gl./19/}$$

$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad \text{Gl./20/}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{Gl./21/}$$

Für die Qualität der Kalibrierung ist der Korrelationskoeffizient r das Maß. r gibt an, wie "eng" gestreut die Datenpunkte um die Regressionsgerade liegen, und berechnet sich nach:

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} \quad \text{Gl./22/}$$

Bei einer positiven Steigung soll der Wert möglichst nahe bei 1 liegen. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Eichgeraden wurden alle nach dieser Methode berechnet. Der jeweilige Korrelationskoeffizient ist bei jeder Geraden angegeben.

6.2. Statistik bei der Auswertung der Meßwerte

Bei Reproduzierbarkeitsmessungen wurden zur statistischen Auswertung die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

Grundlage ist die statistische Fehlertheorie, die von einer Gaußverteilung der Meßwerte ausgeht (75). Die Standardabweichung s liefert Aussagen über die Breite der Normalverteilung und berechnet sich nach folgender Formel:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Gl./23/}$$

wobei

x_i = Messwert der i -ten Messung

\bar{x} = Mittelwert aller x_i

N = Anzahl der Messungen

Diese Beziehung gilt streng jedoch nur für eine unendliche Zahl von Messungen. Bei einer endlichen Zahl der Meßwerte stellt das berechnete s nur einen Näherungswert dar.

Der relative Fehler berechnet sich dann allgemein nach:

$$F = \frac{s}{\bar{x}} 100 [\%] \quad \text{Gl. /24/}$$

F umfaßt die Fehler, die durch die Probenvorbereitung verursacht werden. Faktoren wie Probenentnahme, Einwaage oder Pipettierung sind bestimmend für den relativen Fehler.

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1. Lichtleiteradaption von Laser und Raman-Spektrometer

Erste eigene Untersuchungen zur Lichtleiterkopplung der LRS in 180°-Geometrie wurden mit kommerziell erhältlichen Optroden (2 parallel verlaufende Fasern, eine zur Laserleitung, eine Sammelfaser) durchgeführt, die für photometrische Messungen konzipiert sind. Dabei zeigte sich, daß die Abstände der Faserkerne dieser Optroden (ungünstige Sammelgeometrie) zu groß sind und daß ein für praktische Anwendungen der LRS zu niedriges Signal erhalten wird.

Wie bereits in Kapitel 2.4. erläutert, werden in der Literatur seit einigen Jahren spezielle 180°-Raman-Optroden beschrieben, die noch nicht kommerziell erhältlich sind und die auch nicht nachgebaut werden konnten, so daß sie hier nicht untersucht wurden.

7.1.1. Ergebnisse der Versuche zur Lasereinstrahlung

Die Ergebnisse der Versuche, die zum Teil in der Makroprobenkammer in konventioneller 90°-Geometrie und zum Teil außerhalb der Makroprobenkammer mit Sammlung des Streulichts in 90°-Geometrie durch einen Flüssiglichtleiter durchgeführt wurden, sind in den Abbildungen 11 und 12 wiedergegeben. Aufgetragen ist das jeweils erhaltene Peak/Untergrundverhältnis über der entsprechend Kapitel 5.2.3. (Seite 30) numerierten Geometrie. Untersucht wurden die symmetrische Streckschwingung von NO_3^- in 1 M HNO_3 bei 1050 cm^{-1} sowie die symmetrische und eine antisymmetrische Streckschwingung des CCl_4 bei 465 cm^{-1} und 319 cm^{-1} .

Wie bereits im Kapitel 2.4. diskutiert, sind Raman-Banden total symmetrischer Schwingungen polarisiert, d.h. eine Messung in 90°-Geometrie ergibt nur parallel zur Polarisationsrichtung des polarisierten Laserlichts maximale Peakintensität. Für die weiteren Untersuchungen war es daher wichtig zu überprüfen, ob und in welchem Ausmaß bei der Übertragung des linear polarisierten Laserlichts mit Lichtleitern der Polarisationszustand verloren geht und damit verbunden Intensitätsverluste bei polarisierten Raman-Banden auftreten.

Aus den Abbildungen 11 und 12 geht hervor, daß bei der antisymmetrischen CCl_4 -Schwingung bei 319 cm^{-1} das Peak/Untergrund-Verhältnis weitgehend unabhängig davon ist, ob der Laserstrahl direkt oder über die Multimodefaser eingestrahlt wird. Bei den Banden der symmetrischen Schwingungen von NO_3^- und CCl_4 bei 1050 cm^{-1} und 465 cm^{-1} ist beim Übergang von direkter Einstrahlung (Geometrien 1. und 2.) des Lasers zur Einstrahlung über die Multimodefaser (Geometrien 3. und 4.) ein deutlicher Verlust an Peakintensität zu erkennen, welcher auf den teilweisen Verlust der linearen Polarisation des Lasers in der Faser zurückzuführen ist.

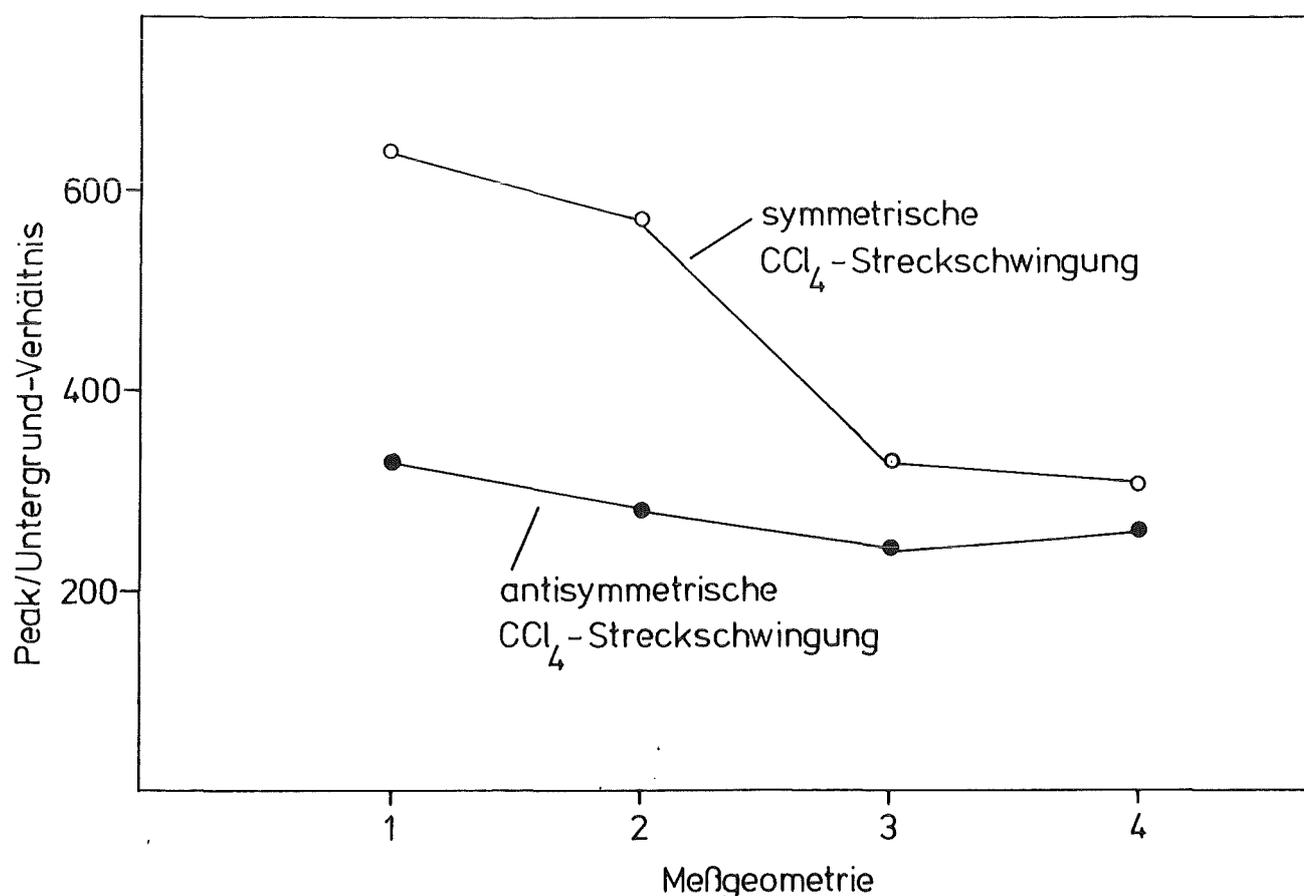


Abbildung 11. : Peak/Untergrundverhältnisse der Raman-Banden von CCl_4 (Bezüglich der Ziffern zur Meßgeometrie vgl. S. 30)

Bei den Versuchen mit der Monomodefaser war keine zeitlich konstante und reproduzierbare Bandenhöhe der polarisierten Raman-Banden zu erzielen. Als problematisch erwies sich einerseits das Einkoppeln des Lasers in die nur $4\ \mu\text{m}$ dicke Faser, andererseits können die erforderlichen Laserleistungen von

1 - 2 W eine solche Faser leicht zerstören. Weiterhin erwies sich die Faser mechanisch als sehr instabil. Sie ist jedoch vor allem wegen der geringen Strahlstabilität für eine praktische Anwendung unbrauchbar.

Ein Vergleich verschiedener Laserkopplungstechniken ist in Tabelle 9 dargestellt.

Unter Anwendung der in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Meßgeometrie Nr.4 wurde mit Laserlichtleitung durch die Multimodefaser eine Uranverdünnungsreihe gemessen. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung der Raman-Bande der NO_3^- -Deformationsschwingung bei 720 cm^{-1} als internem Standard über das Bandenhöhenverhältnis $\text{UO}_2^{2+}/\text{NO}_3^-$. Es resultierte eine lineare Eichfunktion. Bei diesen Meßbedingungen liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0.5 mg/ml U(VI) ($2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$). Durch die auftretenden Verluste an der linearen Polarisation des Lasers in der Multimodefaser ist die Nachweisgrenze damit um etwa eine Größenordnung geringer als bei direkter Lasereinstrahlung.

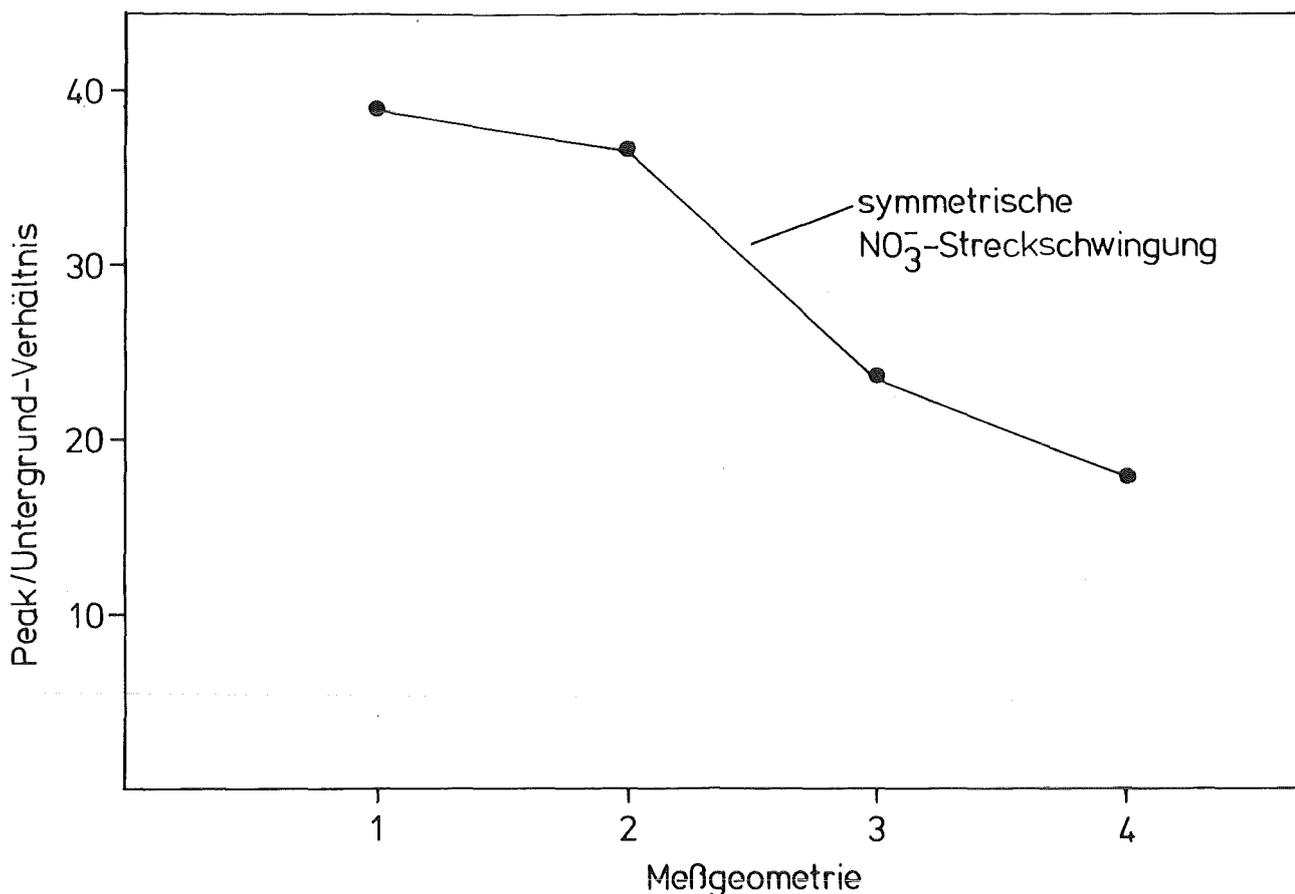


Abbildung 12. : Peak/Untergrund-Verhältnis der Raman-Bande von NO_3^- .
(Bezüglich der Ziffern zur Meßgeometrie vgl. S. 30)

Kopplungstechnik	Problematik
Monomodefaser mit 4 μm Kerndurchmesser	Keine zeitliche Stabilität von Laserleistung und Polarisationsgrad erreichbar, Gefahr der Zerstörung der Faser durch Laserleistungen von 1 - 2 Watt.
Multimodefaser mit 100 μm Kerndurchmesser	Polarisierte Raman-Banden weisen einen Intensitätsverlust bis zu 40% auf, bedingt durch teilweisen Verlust der linearen Polarisation des Lasers. Die Banden sind aber zeitlich stabil und reproduzierbar.
Direkte Einkopplung ohne Fasern durch ein Quarzglasfenster mit Hilfe von Prismen und Spiegeln	Kein Intensitätsverlust der polarisierten Raman-Banden, jedoch immer genaue Justierung von Küvette oder Apparatur in den Strahlengang erforderlich.

Tabelle 9. : Vergleich verschiedener Laserkopplungstechniken

7.1.2. Ergebnisse der Tests verschiedener Lichtleiter zur Streulichtsammlung

Die Versuche wurden außerhalb der Makroprobenkammer in einer optischen Mikrobank mit direkter Einstrahlung des Lasers über Spiegel und Prismen durchgeführt. Die Sammlung und Leitung des Streulichts erfolgte in 90°-Geometrie unter Verwendung der in Kapitel 5.2.4. beschriebenen Lichtleiter (Bündellichtleiter, Flüssiglichtleiter, optische Querschnittswandler). Das Peak/Untergrund-Verhältnis war weitgehend unabhängig vom verwendeten Lichtleiter. Untersucht wurde die symmetrische Streckschwingung von NO_3^- bei 1050 cm^{-1} . Die Raman-Ausbeuten (Photocounts) wurden mit der Raman-Intensität (Photocounts) verglichen, welche die gleiche Probe bei Standardmessung in der Makroprobenkammer ergibt.

Die so bestimmten relativen prozentualen Raman-Intensitäten sind in Tabelle 10 angegeben.

Art und Durchmesser des Lichtleiters	Relative Ramanintensität
Flüssiglichtleiter 3mmØ	21.2%
Flüssiglichtleiter 5mmØ	20.6%
Flüssiglichtleiter 8mmØ	15.7%
Bündellichtleiter 5mmØ	13.8%
Einfachquerschnittswandler	17.8%
Zweifachquerschnittswandler	30.9%
Dreifachquerschnittswandler	16.5%

Tabelle 10. : Relative Ramanintensitäten

Nach diesen Ergebnissen ist die Effektivität des Streulichtransfers mit dem optischen Zweifachquerschnittswandler am größten. Bei Standardmessungen wird das Streulicht, das vom strichförmig fokussierten Laserstrahl in der Probe ausgeht, wegen der vergleichbaren Spaltform optimal in den Monochromator eingekoppelt. Daher tritt durch Benutzung optischer Querschnittswandler mit spaltförmigen Faserenden eine wesentliche Verbesserung des Lichttransfers zum Monochromatorspalt auf.

Die bei den untersuchten Sammelfasern beobachteten Intensitätsverluste verglichen mit der Standardmessung treten hauptsächlich beim Lichttransfer vom Lichtleiterende in der Makroprobenkammer zum Monochromator auf und sind umso größer, je ungünstiger die Streulichteinkopplung in das Spektrometer gelingt. Bei den Flüssiglichtleitern und dem Glasfaserbündellichtleiter verläßt das Raman-Streulicht das Lichtleiterende mit rundem Querschnitt. Je größer der Lichtleiterdurchmesser ist, desto schlechter läßt sich das Licht in den Monochromatorspalt einkoppeln. Der schlechtere Transferwert des Bündellichtleiters verglichen zum Flüssiglichtleiter gleichen Durchmessers ist auf die schlechtere Transmission der Glasfaserlichtleiter zurückzuführen.

7.1.3. Zusammenfassung der Versuche zur Lichtleiterkopplung der LRS

Die beste Methode zur Lasereinstrahlung unter Erhalt der linearen Polarisation des Laserlichts ist die direkte Einstrahlung in die Probe mit Hilfe von Spiegeln und Prismen durch ein Quarzglasfenster in der Boxenwand. Alternativ dazu ist die Laser-einstrahlung über die Multimodefaser noch geeignet. Bei dieser Technik nimmt man zwar Intensitätsverluste in Kauf, jedoch liefert sie ebenso wie die direkte Einstrahlung des Lasers reproduzierbare Ergebnisse. Die Tauglichkeit der Multimodefaser zur Lasereinstrahlung für Raman-Messungen in der Handschuhbox wird durch Aufnahme einer Pu(VI)-Eichgeraden demonstriert (siehe Kapitel 10). Als unbrauchbar zur Lasereinstrahlung erwies sich dagegen die Monomodefaser, vor allem aus Stabilitätsgründen.

Zur Sammlung und Leitung des Raman-Streulichts hat sich der optische Zweifachquerschnittswandler als effektivster Lichtleiter erwiesen, der deshalb auch in Verbindung mit der direkten Lasereinstrahlung für die Versuche in der Handschuhbox an den plutoniumhaltigen Lösungen eingesetzt wurde.

Die Anwendung der direkten Einkopplung des Lasers erfordert die direkte Nachbarschaft der Box zum LRS-System, um den Lichtweg möglichst klein zu halten. Dazu wurde die Box auf dem Spektrometertisch mit Hilfe eines speziellen Schienensystems montiert. Dieses System erlaubt die problemlose Entfernung der Box vom Tisch mittels eines Wagens, der direkt an das Schienensystem angekoppelt werden kann. Für "remote"-Anwendungen ist dieses System wegen der direkten Lasereinstrahlung nicht geeignet. Für die später geplante Adaption der LRS an die über 20 m vom Spektrometer entfernte Versuchsanordnung besteht diese Möglichkeit natürlich nicht, so daß hier die Laserkopplung mit Lichtleitern erfolgen muß. Dies sollte grundsätzlich mit den in (34 - 37) beschriebenen speziellen Raman-Optroden möglich sein, die für diese Untersuchungen jedoch noch nicht verfügbar waren.

7.2. Lichtleiteradaption des Filterphotometers

Der in Kapitel 5.3.2. beschriebene Versuchsaufbau wurde zunächst darauf untersucht, ob die an den Plexiglasscheiben auftretenden Lichtverluste noch die Aufnahme ausreichend großer Meßwerte an der Skala des Photometerdisplays zu-

lassen. Bei diesem Experiment wurde das Interferenzfilter 470 nm verwendet, welches zur Pu(IV)-Bestimmung in ruthenfreien Lösungen benutzt wird.

Mit diesem Filter und ohne weitere Dämpfung erreichte den Detektor noch zuviel Lichtintensität, so daß bereits die Sicherheitsabschaltung des Photomultipliers ansprach. Durch Verwendung eines Graufilters mit Dämpfungsfaktor 10^3 zusätzlich zum Interferenzfilter konnte diese Sicherheitsabschaltung unterdrückt werden. Die Kopplung des Photometers mit Lichtleitern selbst durch eine 10 mm dicke Plexiglaswand ist somit problemlos ohne Verwendung zusätzlicher Sammellinsen möglich.

Mit dem 410 nm Interferenzfilter wurde dann mit dieser Kopplungsanordnung eine Uranverdünnungsreihe gemessen. Die Auftragung von $\log(I_0/I)$ über der Konzentration ergab einen linearen Zusammenhang (Abbildung 13).

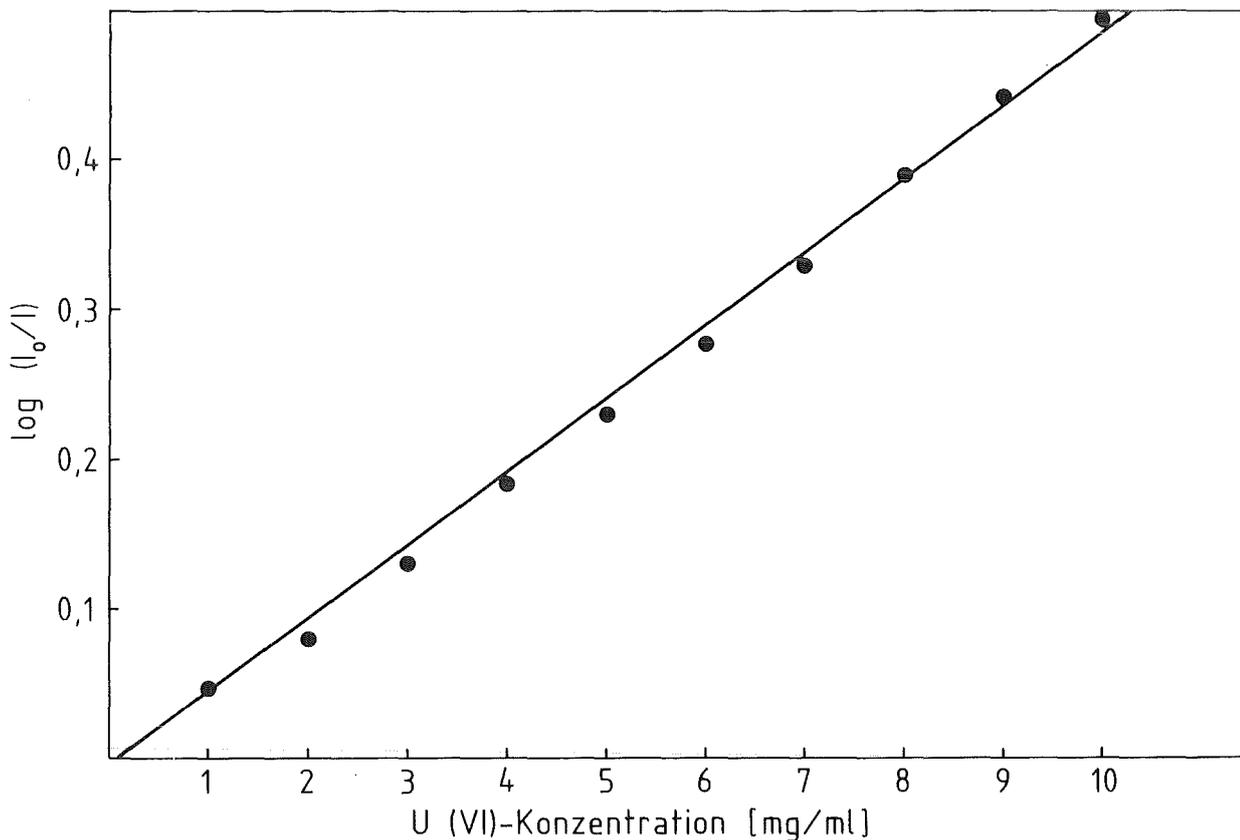


Abbildung 13. : Photometrische Eichgerade von U(VI)

Für Ruthenuntergrundkorrekturen wurde dann mit dem 470 nm Interferenzfilter die Ruthenverdünnungsreihe gemessen. Auch hier ergab die Auftragung von $\log(I_0/I)$ einen linearen Zusammenhang.

Ruthen zeigt, obwohl das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich keine Maxima aufweist, einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Extinktion. Somit sind Untergrundkorrekturen für Ruthen in plutoniumhaltigen Lösungen bei bekanntem Ruthengehalt möglich.

Um evtl. bestehende Temperatureinflüsse feststellen zu können, wurde die Uranverdünnungsreihe neben der Messung bei Raumtemperatur auch noch bei 60°C gemessen. Die Eichgerade bei 60°C war mit der Eichgeraden bei Raumtemperatur identisch (maximale Abweichung der einzelnen Meßpunkte $\leq 2\%$), so daß keine Temperatureffekte bei den photometrischen Messungen zu berücksichtigen sind.

7.3. Vorbereitungen und Eichmessungen

7.3.1. Herstellung von Pu(VI)

Die Oxidationsversuche wurden an einer bereits vorhandenen Pu(IV)-Stammlösung durchgeführt. Analytische Untersuchungen an dieser Lösung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Ionenchromatographie ergaben einen Pu-Gehalt von 13.5 mg/ml ($5.6 \cdot 10^{-2}$ M) und einen Fluoridgehalt von 1.3 mg/ml ($6.8 \cdot 10^{-2}$ M) in 6 M HNO₃.

Nach (8) bildet sich in Anwesenheit von F⁻ in einer Pu(IV)-haltigen Lösung der Komplex PuF³⁺ aus, so daß bei dem in der Stammlösung vorhandenen stöchiometrischen Überschuß an Fluorid das gesamte Pu(IV) als PuF³⁺-Komplex vorliegen müßte.

Zur Darstellung von Pu(VI) aus dieser Stammlösung kommen neben der schwierig durchzuführenden elektrolytischen Oxidation hauptsächlich die in Kapitel 5.6.2. beschriebenen Methoden zur Pu(VI)-Darstellung in Frage. Insbesondere die Oxidation mit AgO und Ce(IV) sind in einer Handschuhbox einfach durchzuführen. Die Oxidation durch Disproportionierung und anschließende Nitratoxidation (vgl. Gleichungen in Kapitel 3.3), deren Ablauf in Gegenwart von Ru(NO)-Komplexen in dieser Arbeit untersucht werden soll, erwies sich zur Herstellung von Pu(VI) in

hoher Ausbeute als ungeeignet. Schon bei den Vorversuchen in der Siedehitze zeigte sich, daß eine Lösung, die stöchiometrisch F^- enthält (bezogen auf den Pu(IV)-Gehalt), auch nach achtstündigem Kochen unter Rückfluß eine Pu(VI)-Ausbeute von nur 10% bis 15% enthält, während nach Crocker (44) eine F^- -freie Lösung bereits nach wesentlich kürzeren Zeiträumen 100% Pu(VI) enthalten.

Die beiden anderen untersuchten Pu(VI)-Darstellungsmethoden führen auch in fluoridhaltiger Pu(IV)-Lösung zur quantitativen Oxidation des Pu(IV) zu Pu(VI). Das Ce(IV) war jedoch nur als Sulfat verfügbar, was zu einem Produkt mit komplexem Raman-Spektrum führt, in welchem z.B. die Bande des internen Standards U(VI) von einer Sulfat-Bande (76) überlagert wird.

Als beste Methode erwies sich die AgO-Methode. Das überschüssige AgO wird durch kurzzeitiges Erhitzen auf 80°C zerstört. Die Lösung enthält danach als einziges Fremdion Ag^+ , was weder bei der Raman-Spektroskopie noch bei der Spektralphotometrie stört.

7.3.2. Aufstellung einer Pu(VI)-Eichgeraden in Anwesenheit von U(VI)

Diese Messungen wurden zur Ermittlung der analytischen Nachweisgrenze, der Reproduzierbarkeit der Messungen und der Fehlergrenzen der LRS durchgeführt. Zur Aufstellung einer Eichfunktion für Pu(VI) wurden 13 mit U(VI) intern standardisierte Pu(VI)-Proben sowohl mit dem Photomultiplier als auch mit dem OSMA-System gemessen. In Abbildung 14 ist das sequentiell aufgenommene Raman-Spektrum einer dieser Eichproben wiedergegeben, das als weitaus intensivste Bande die ν_s -Bande des Nitrations bei 1050 cm^{-1} enthält. Zur besseren Darstellung des übrigen Spektrums wurde diese Bande abgeschnitten.

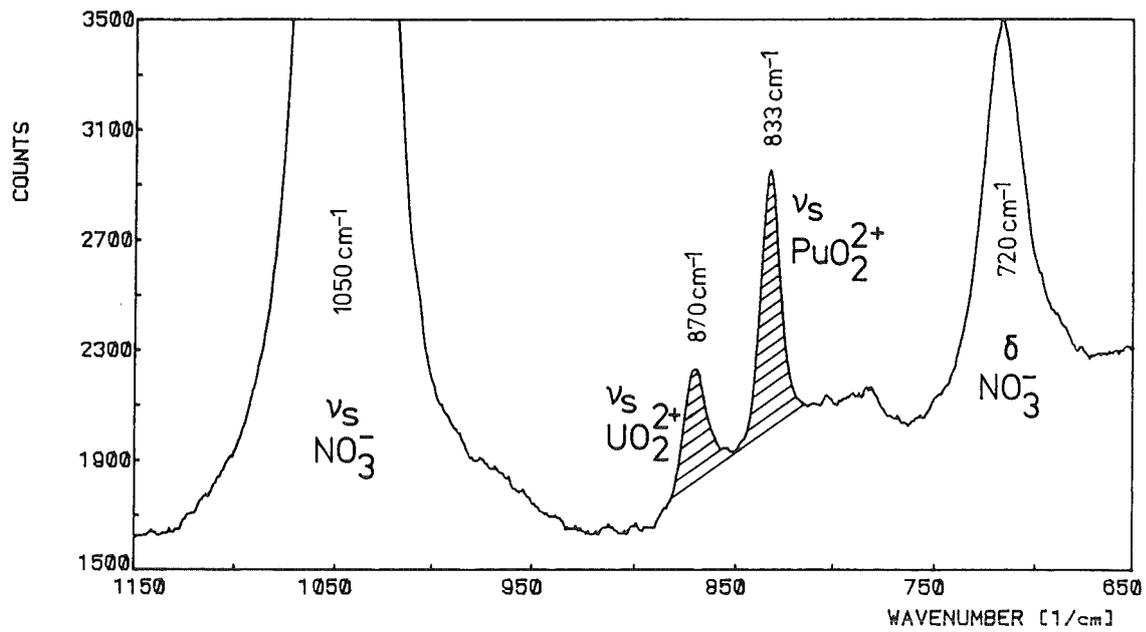


Abbildung 14. : Sequentielles Raman-Spektrum von U(VI) und Pu(VI) in HNO_3

Als weitere Nitratbande tritt die Bande der NO_3^- - Deformationsschwingung bei 720 cm^{-1} auf. Ungestört zwischen den beiden Nitratbanden sind die der symmetrischen Valenzschwingung entsprechenden Banden von Pu(VI) (833 cm^{-1}) und U(VI) (870 cm^{-1}) zu erkennen.

Abbildung 15 zeigt den mit dem OSMA-Detektor gemessenen Teilausschnitt des Raman-Spektrums, in dem auch das Verfahren zur quantitativen Auswertung über die untergrundkorrigierten Höhen der beiden Raman-Banden angedeutet ist.

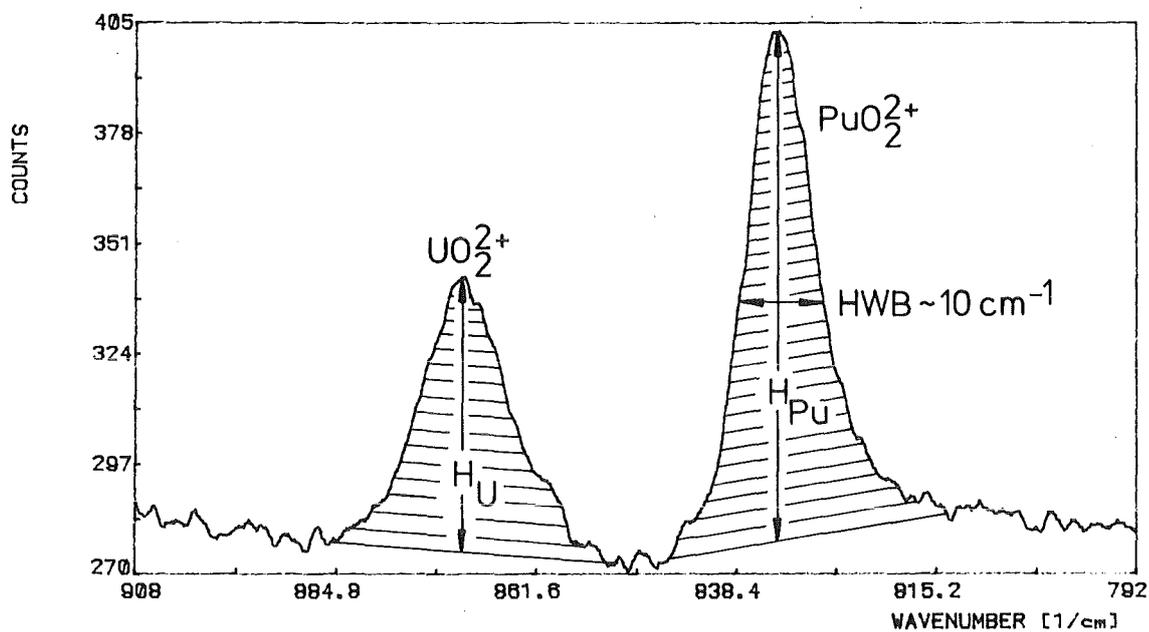


Abbildung 15. : OSMA-Spektrum von U(VI) und Pu(VI)

Aus den Spektren der 13 Plutoniumproben wurden die Peakhöhenverhältnisse entnommen und mittels linearer Regression eine Eichgerade bestimmt, die in Abbildung 16 dargestellt ist.

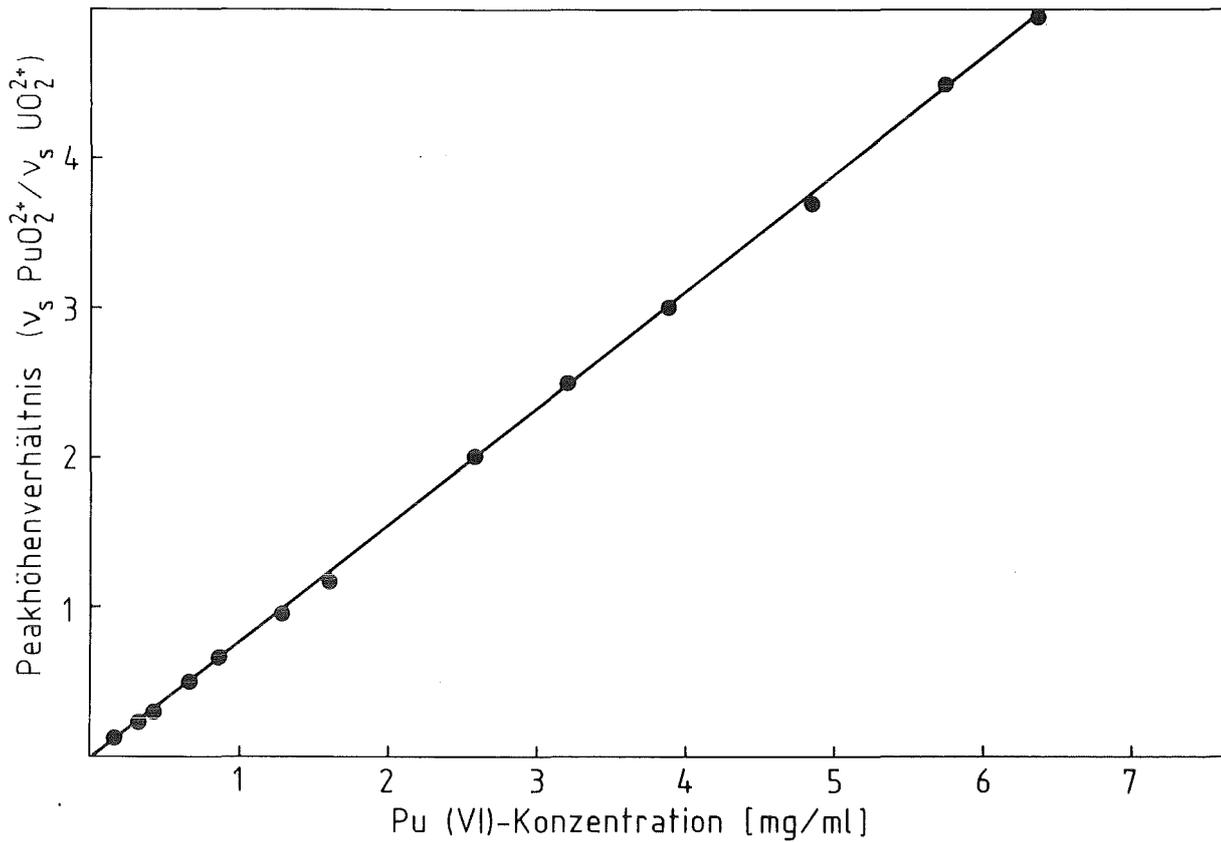


Abbildung 16. : Eichgerade von Pu(VI)

In Tabelle 11 sind die aus der Verdünnungsreihe errechneten und die mit dieser Geraden bestimmten Pu(VI)-Konzentrationswerte einander gegenübergestellt. Nach diesen Ergebnissen lassen sich für Plutoniumkonzentrationen größer etwa 0.5 mg/ml Analysenfehler von etwa 5% abschätzen, während bei sehr kleinen Konzentrationen Abweichungen bis zu 30% auftreten. Unter diesen Meßbedingungen liegt die Nachweisgrenze für Pu(VI) bei ca. 0.05 mg/ml ($2 \cdot 10^{-4}$ M), ist also etwa eine Größenordnung besser als bei der Lichtleiterkopplung.

Sollwert	Berechneter Wert	Abweichung [%]
0.16	0.21	+ 31.3
0.32	0.36	+ 12.5
0.40	0.40	±0
0.64	0.63	-1.5
0.80	0.89	+ 11.3
1.28	1.23	-3.9
1.60	1.51	-5.6
2.56	2.49	-2.7
3.20	3.19	-0.3
3.84	3.87	+ 0.8
4.80	4.74	-1.3
5.76	5.73	-0.5
6.40	6.49	+ 1.0

Tabelle 11. : Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]. Fehlergrenzen bei der Pu(VI)-Bestimmung.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit und der zeitlichen Stabilität des mit der AgO-Methode hergestellten Pu(VI) wurden vier ebenfalls mit U(VI) intern standardisierte Proben ($C_{Pu} = 0.8 \text{ mg/ml}$ bis 3.2 mg/ml) je sechsmal hintereinander und über einen Zeitraum von 25 Tagen auch insgesamt je sechsmal raman-spektrometrisch gemessen. Die Zusammenstellung der bei diesen Meßreihen erhaltenen und auf U(VI)-Bandenhöhe normierten Pu(VI)-Bandenhöhen sind in den Tabellen 12 und 13 wiedergegeben.

Meßpunkte	Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]			
	0.8	1.6	2.4	3.2
1	0.432	0.840	1.461	1.745
2	0.419	0.828	1.399	1.799
3	0.439	0.861	1.453	1.831
4	0.441	0.874	1.441	1.854
5	0.446	0.853	1.473	1.839
6	0.417	0.883	1.481	1.811
\bar{n}	0.432	0.857	1.451	1.813
s	0.012	0.021	0.029	0.039

Tabelle 12. : Pu(VI)-Raman-Signal (normiert). Reproduzierbarkeit der Raman-Messungen.

Aus den Reproduzierbarkeitsmessungen geht hervor, daß die Meßpunkte mit Analysenfehlern $< 4\%$ reproduzierbar sind. Auch bei den Messungen der zeitlichen Stabilität traten keine Fehler auf, die größer 4% waren. Die Pu(VI)-Lösungen sind über den betrachteten Zeitraum von 25 Tagen stabil und unterliegen keiner meßbaren α -Reduktion, wie sie nach der Literatur (43) zu erwarten war.

Meßzeitpunkt nach Probenherstellung [d]	Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]			
	0.8	1.6	2.4	3.2
1	0.432	0.840	1.461	1.745
5	0.436	0.832	1.379	1.868
10	0.407	0.868	1.449	1.870
15	0.421	0.899	1.434	1.717
19	0.427	0.831	1.493	1.749
25	0.440	0.874	1.433	1.807
\bar{n}	0.427	0.858	1.441	1.793
s	0.012	0.027	0.037	0.066

Tabelle 13. : Pu(VI)-Raman-Signal (normiert). Zeitliche Stabilität von Pu(VI)

7.4. Vorbereitende Messungen zum Meßbetrieb in der Handschuhbox

Für diese Messungen mußten zahlreiche Eichfunktionen direkt an der lichtleitergekoppelten Apparatur aufgenommen werden.

7.4.1. Eichgeraden a - k

Sämtliche photometrisch und ramanspektrometrisch in der Handschuhbox aufgenommenen Kalibrierfunktionen, auch die Einstrahlung des Lasers über die Multimodefaser, sind im Anhang (Kapitel 10) tabellarisch und graphisch dargestellt.

Bei den durchgeführten kinetischen Messungen am System Pu-Ru-HNO₃ ist bei der Diskussion der Ergebnisse angegeben, welche Kalibrierung jeweils zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wurde.

7.5. Kinetische Experimente zur Pu-Ru-Wechselwirkung

7.5.1. Orientierende Experimente zur Temperaturabhängigkeit

Zuerst wurden Versuche mit dem Ziel durchgeführt, den zweckmäßig zu untersuchenden Temperaturbereich zu ermitteln und zumindest qualitative Aussagen über den Einfluß der Temperatur auf das Reaktionsverhalten zu bekommen. Die in Tabelle 5 aufgeführten Versuche ergaben, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen von Crocker (44) in 2 M HNO₃ bei 75°C in An- und Abwesenheit von Ruthen sich auch nach 4 Stunden keine Oxidation von Pu(IV) nach Pu(VI) andeutet.

Bei 83°C in Anwesenheit von 6 mg/ml Ru(III) deutet sich nach 4 Stunden in 2 M HNO₃ die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation an. Das Raman-Spektrum ist quantitativ noch nicht auswertbar, der Anzeigenwert am Photometer ergibt unter Benutzung der Eichgerade "e" einen Pu(VI)-Gehalt von etwa 0.3 mg/ml Pu(VI).

Bei 105°C war die Grenze der Einsetzbarkeit der Versuchsapparatur überschritten. Durch die Lasereinstrahlung entstanden in der Meßapparatur lokal Luftblasen, die eine Raman-Messung unmöglich machten. Da wegen der am Versuchskolben angeschmolzenen Meßküvetten nur der untere Teil der Meßapparatur in das Heizbad eintaucht, bildet sich bei höheren Temperaturen ein starker Temperaturgradient zwischen Heizbad und untersuchter Lösung aus, der ebenfalls zu lokalen Überhitzungen führen kann.

Bei diesem Versuch wurde die Meßlösung bei dauernder Lasereinstrahlung insgesamt 4 Stunden auf 105°C gehalten, und erst nach Abkühlung wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum wird durch einen starken, nicht linearen Untergrund gestört; die Pu(VI)-Bande ist zwar sichtbar, aber untergrundbedingt nicht auswertbar. Die Photometermessung ergab unter Anwendung von Eichgerade "e" einen Pu(VI)-Gehalt von ca. 2.5 mg/ml. Die Lösung wurde durch die intensive Lasereinstrahlung mit Blasenbildung lokal überhitzt. Vermutlich kam es dabei zu photochemischen Prozessen und Hydrolyseprozessen, deren Pro-

dukte für den Anstieg des Untergrundes im Raman-Spektrum verantwortlich sein dürften.

Zur Vermeidung lokaler Überhitzungen wurden mit der Versuchsanordnung nur noch Experimente durchgeführt, bei denen die Temperatur maximal 80°C betrug.

Eine 0.5 M salpetersaure, ruthenfreie Pu(IV)-Lösung wurde dann im Temperaturbereich von 27°C - 80°C untersucht. Bei 27°C, 47°C und 59°C fand keine meßbare Oxidation von Pu(IV) nach Pu(VI) statt. Erst bei 73°C ergibt sich nach 4 Stunden photometrisch, daß die Lösung nur noch 6.8 mg/ml Pu(IV) enthält. 0.2 mg/ml wurden zu Pu(VI) oxidiert. Dieser sehr geringe Pu(VI)-Gehalt ist ramanspektrometrisch noch nicht auswertbar.

Bei 80°C sind nach 5 Stunden photometrisch noch 5.5 mg/ml Pu(IV) vorhanden. Das Raman-Spektrum ergibt unter Anwendung von Eichgerade c einen Pu(VI)-Gehalt von 1.65 mg/ml. Nach ca. 5.5 Stunden begann das restliche Pu(IV) zu hydrolysieren. Die Lösung verfärbte sich hellgrün und wurde trüb, dadurch waren keine weiteren Plutoniumbestimmungen mehr möglich.

Auch diese Ergebnisse korrelieren nicht mit den Ergebnissen, die Crocker (44) bei dieser HNO₃-Konzentration erhielt. Die von ihm verwendeten Lösungen waren vermutlich fluoridfrei. Die Anwesenheit von Fluorid in unserer Lösung trägt durch Bildung des PuF³⁺-Komplexes offenbar zum wesentlich trägeren Reaktionsverhalten der Pu(IV)-Lösung bei.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Reaktion bei Temperaturen unter 100°C unter den gegebenen Bedingungen nicht verfolgbar ist. Daher wurden die weiteren Experimente bei Siedetemperatur durchgeführt, bei der die Reaktion in einem Zeitraum von einigen Stunden bereits zu einem großen Teil abläuft. Damit war eine quantitative Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nicht möglich. Wegen dieser starken Temperaturabhängigkeit kann auf eine hohe Aktivierungsenergie geschlossen werden, ein Resultat, das auch Crocker (44) erhalten hat. Wegen der bereits beschriebenen Probleme mit der Meßapparatur in der Handschuhbox bei höheren Temperaturen wurden die Untersuchungen, die im folgenden beschrieben werden, in einer Rückflußapparatur bei periodischer Probenahme durchgeführt.

7.5.2. Untersuchung des Einflusses der Reaktionspartner auf die Pu(VI)-Bildung

Bei diesen Experimenten, die alle bei Siedetemperatur (108°C) durchgeführt wurden, sind bei festgehaltener Konzentration der übrigen Reaktionsteilnehmer die einzelnen Reaktanten (Ru(III), Pu(IV), F⁻, HNO₃ sowie das Produkt Pu(VI)) unter sonst konstanten Bedingungen variiert worden. Die Ergebnisse wurden in Konzentrations-Zeit-Diagrammen dargestellt und soweit möglich einer kinetischen Deutung unterzogen.

7.5.2.1. Darstellung und Interpretation der Ergebnisse

Wegen des komplexen Ablaufs der Pu(IV)-Oxidation in HNO₃, der durch die zusätzliche Beteiligung von Ru(NO)-Komplexen weiter kompliziert werden dürfte, ist die Gültigkeit einer einfachen Geschwindigkeitsgleichung nicht zu erwarten. Der untersuchte Reaktionsablauf kann allenfalls in Teilbereichen durch einfache Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze mit eindeutigen Reaktionsordnungen für die beteiligten Reaktionspartner beschrieben werden. Dies trifft bei solchen komplexen Reaktionen noch am besten am Reaktionsbeginn zu.

Nach der von van't Hoff eingeführten Methode der Anfangsgeschwindigkeiten (77) spielen am Anfang einer komplexen Reaktion Zwischen- und Endprodukte noch keine Rolle und üben somit keinen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung am Beginn einer Reaktion muß man in mindestens zwei Experimenten mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen eines Reaktionspartners, z.B. A₀ und A₀', und konstanten Konzentrationen B₀ und C₀ die Reaktionsgeschwindigkeiten messen und durch die Differenzenquotienten (Δx/Δt) und (Δx/Δt)' annähern:

$$(\Delta x/\Delta t) = k A_0^{nA} B_0^{nB} C_0^{nC} \quad \text{Gl./25/}$$

$$(\Delta x/\Delta t)' = k A_0'^{nA'} B_0^{nB} C_0^{nC} \quad \text{Gl./26/}$$

Durch Kombination der beiden logarithmierten Gleichungen erhält man dann durch Auflösen nach n_A die Reaktionsordnung:

$$n_A = \frac{\log(\Delta x/\Delta t) - \log(\Delta x/\Delta t)'}{\log A_0 - \log A_0'} \quad \text{Gl./27/}$$

Diese Methode wurde zur Berechnung der zu Reaktionsbeginn herrschenden Reaktionsordnung der untersuchten Reaktionsteilnehmer herangezogen. Die so bestimmten Reaktionsordnungen sind jedoch aufgrund des komplexen Charakters der Reaktionen nur als Abschätzung zu sehen.

Weiterhin wurde auch der Quotient

$$Q_t = \frac{Pu(VI)_t}{Pu(IV)_0 - Pu(IV)_t} \quad \text{Gl./28/}$$

mit $Pu(IV)_0$ = Pu(IV)-Ausgangskonzentration

$Pu(IV)_t$ = Pu(IV)-Konzentration zur Zeit t

$Pu(VI)_t$ = Pu(VI)-Konzentration zur Zeit t

berechnet.

Q_t stellt das Konzentrationsverhältnis aus Produkt Pu(VI) und bereits umgesetzten Reaktanten Pu(IV) dar. Eine Abweichung vom Wert 1 weist auf das Vorliegen eines komplexen Reaktionsablaufs hin (78).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde kein Reaktionsmechanismus für die untersuchten Reaktionen aufgestellt.

7.5.2.2. Einfluß von Ruthen auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation

Der Einfluß von Ruthen auf den Reaktionsablauf wurde unter Verwendung der fluoridhaltigen Stammlösung in 2 M HNO₃ untersucht (vgl. Tabelle 6). Die bei diesen Experimenten für das gebildete Pu(VI) mittels LRS erhaltenen Konzentrations-Zeit-Daten sind in Abbildung 17 graphisch dargestellt. Die Konzentrationswerte wurden mit Hilfe der Eichgeraden "b" ermittelt. In Tabelle 14 sind die

Meßwerte aufgeführt, die sowohl ramanspektrometrisch als auch photometrisch durch Einzelprobenmessung ermittelt wurden.

Zur Korrektur der Photometerwerte für Ruthen wurden für die unterschiedlichen Ruthengehalte photometrisch Blindwerte ermittelt und die gemessenen Plutoniumwerte mit diesen Werten korrigiert. Die photometrischen Pu(IV)- und Pu(VI)-Werte wurden den Eichgeraden "d", "e", "g" und "i" entnommen.

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Raman	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 470nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_t
7mg/ml Pu(IV)	15min	0.7	0.66	6.22	-	6.88	0.846
0mg/ml Ru(III)	3h	1.4	1.50	5.35	-	6.85	0.909
2 M HNO_3	6h	1.7	1.65	5.52	-	7.17	1.115
7mg/ml Pu(IV)	15min	1.0	1.01	-	5.68	6.69	0.833
1mg/ml Ru(III)	3h	2.4	2.23	-	5.05	7.28	1.144
2 M HNO_3	6h	3.5	3.67	-	3.78	7.45	1.140
7mg/ml Pu(IV)	15min	1.5	1.36	-	5.46	6.82	0.883
3mg/ml Ru(III)	3h	3.5	3.66	-	3.35	7.01	1.003
2 M HNO_3	6h	5.6	6.13	-	1.26	7.39	1.068
7mg/ml Pu(IV)	15min	2.2	2.08	-	5.04	7.12	1.061
6mg/ml Ru(III)	3h	5.7	5.58	-	1.91	7.49	1.096
2 M HNO_3	6h	6.6	6.43	-	0.61	7.04	1.006

Tabelle 14. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

Nach diesen Ergebnissen sind sowohl die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion als auch die nach der Versuchszeit von 6 Stunden erreichten Ausbeuten an Pu(VI) von der Ruthenkonzentration abhängig. Folgende Umsätze wurden erreicht:

ohne Ruthen	25%
1 mg/ml Ruthen	50%
3 mg/ml Ruthen	80%
6 mg/ml Ruthen	95%

Auch die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion nehmen mit steigender Ruthenkonzentration signifikant zu.

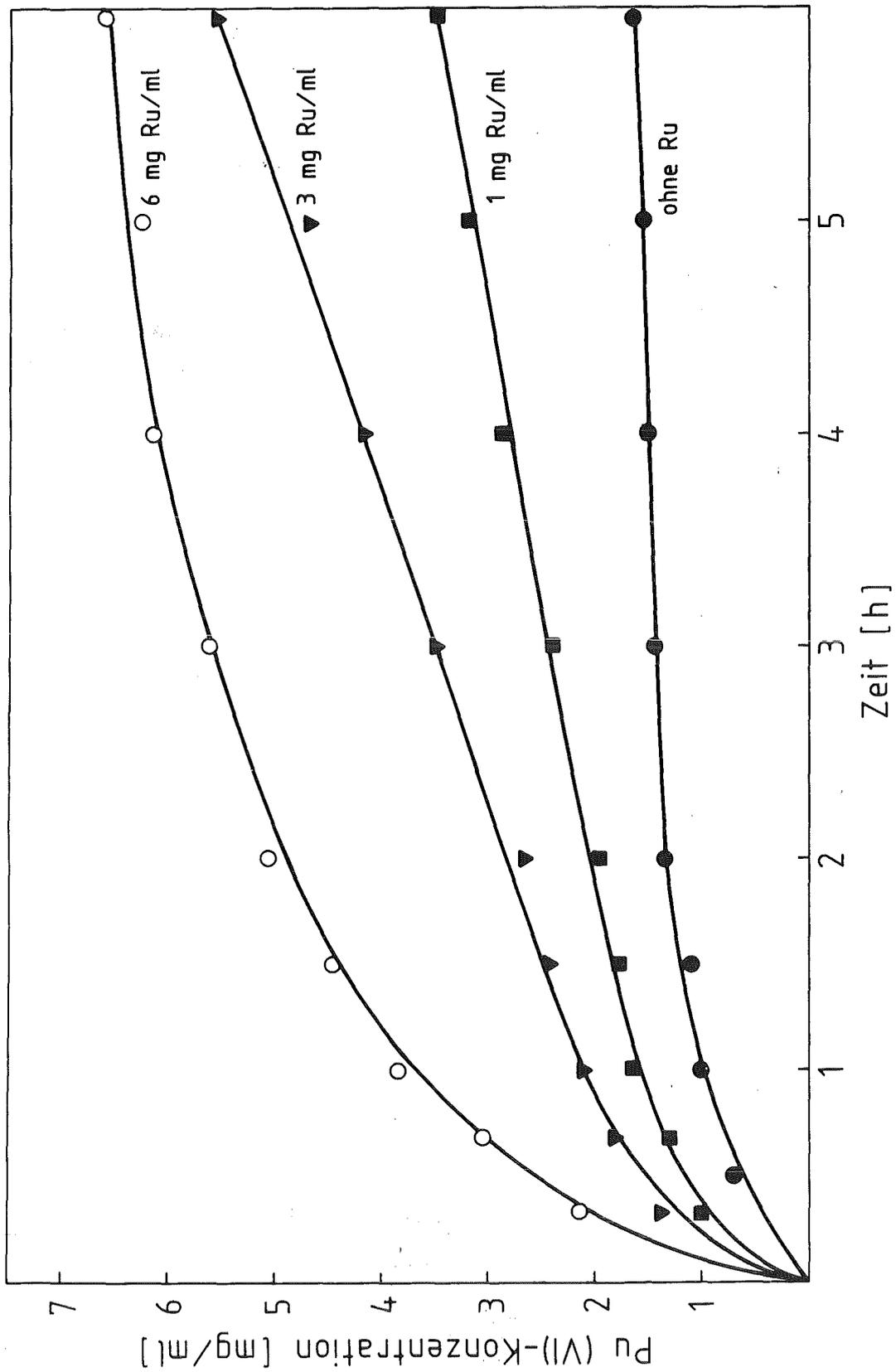


Abbildung 17. : Einfluß von Ruthen auf die Pu(IV)-Oxidation

Nach 3 Stunden bzw. 6 Stunden Versuchsdauer liegen die berechneten Q_t -Werte bei etwa 1, woraus geschlossen werden kann, daß nur Pu(IV) und Pu(VI) in diesen Lösungen vorliegen.

Nach 15 Minuten Meßzeit ergeben sich in drei von vier Fällen Werte von unter 1, was auf die gleichzeitige Anwesenheit geringer Mengen anderer Pu-Spezies hinweist. Dies erscheint durch den im Kapitel 3.3. beschriebenen, sehr komplexen Oxidationsvorgang möglich, jedoch konnte ein experimenteller Nachweis solcher anderer Spezies mit den eingesetzten analytischen Methoden nicht geführt werden.

In den Raman-Spektren des Pu-Ru- HNO_3 -Systems tritt auch die Raman-Bande der Ru-N-Schwingung bei ca. 622 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 18).

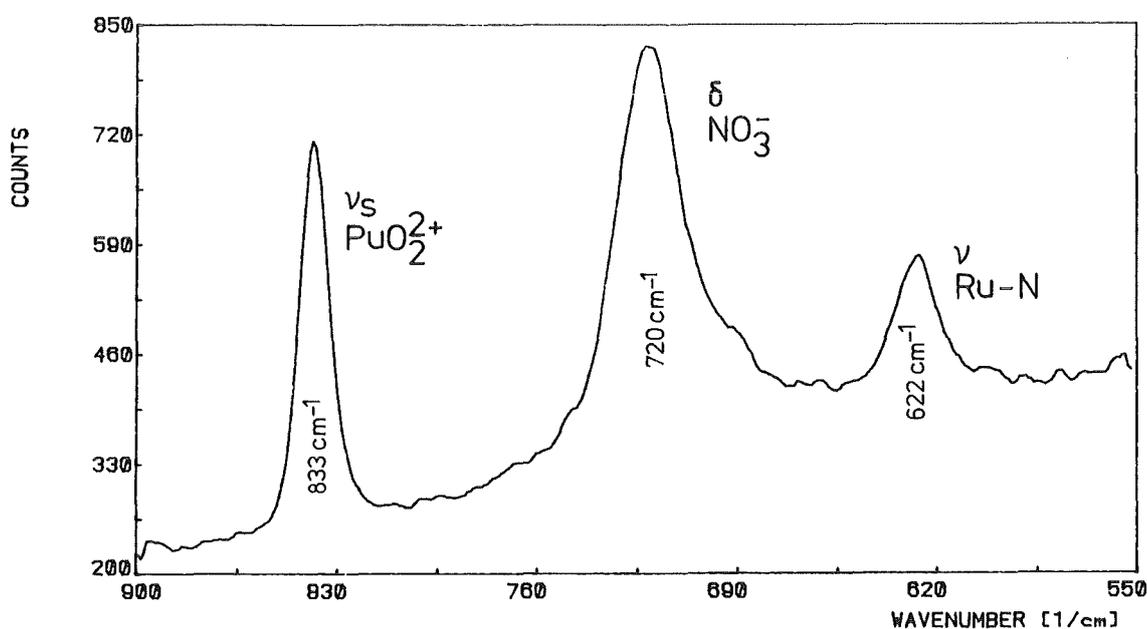


Abbildung 18. : Raman-Spektrum von Pu(VI) und Ru(NO) in HNO_3

Bei sämtlichen Oxidationsversuchen in Anwesenheit von Ruthen hat sich gezeigt, daß Lage und Intensität dieser Bande während des gesamten Versuchsablaufs über 6 Stunden hinweg unverändert bleiben. Daraus kann geschlossen werden, daß die in der Literatur (58) als sehr stabil beschriebene Ru-NO-Bindung nicht an der untersuchten Pu-Ru-Wechselwirkung beteiligt ist.

7.5.2.3. Reaktionsordnung von Ruthen bei der Pu-Ru-Wechselwirkung

Wendet man die Methode der Anfangsgeschwindigkeit auf das Reaktionssystem mit den unterschiedlichen Ruthenkonzentrationen an, so betragen die Werte für $(\Delta x/\Delta t)$ nach 15 Minuten:

LRS	Photometrie	Ru(III)-Konzentration
1.0 mg/ml	1.01 mg/ml	1.0 mg/ml
1.5 mg/ml	1.23 mg/ml	3.0 mg/ml
2.2 mg/ml	2.08 mg/ml	6.0 mg/ml

Setzt man die Meßwerte und A_0 -Werte nach Gleichung /27/ ins Verhältnis, so erhält man mit den ramanspektrometrisch ermittelten Ergebnissen Reaktionsordnungen von 0.36, 0.44 und 0.55 mit $\bar{n} = 0.45$. Die photometrisch erhaltenen Ergebnisse führen zu Reaktionsordnungen von 0.27, 0.40 und 0.61 mit $\bar{n} = 0.43$. Nach diesen Ergebnissen wäre die Geschwindigkeit der Pu(IV)-Oxidation zu Beginn der Reaktion proportional $[\text{Ru}]^{0.45}$, also etwa proportional der Wurzel aus der Ruthenkonzentration.

7.5.2.4. Einfluß der Pu(IV)-Konzentration auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation

Mit der fluoridhaltigen Stammlösung wurden unter Konstanthaltung der Fluorid- und Ruthenkonzentration (3 mg/ml) Experimente unter Variation der Pu(IV)-Ausgangskonzentration durchgeführt (vgl. Tabelle 6). Die mit diesen Versuchen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Konzentrationswerte wurden durch Einsetzen in Eichgerade "b" erhalten.

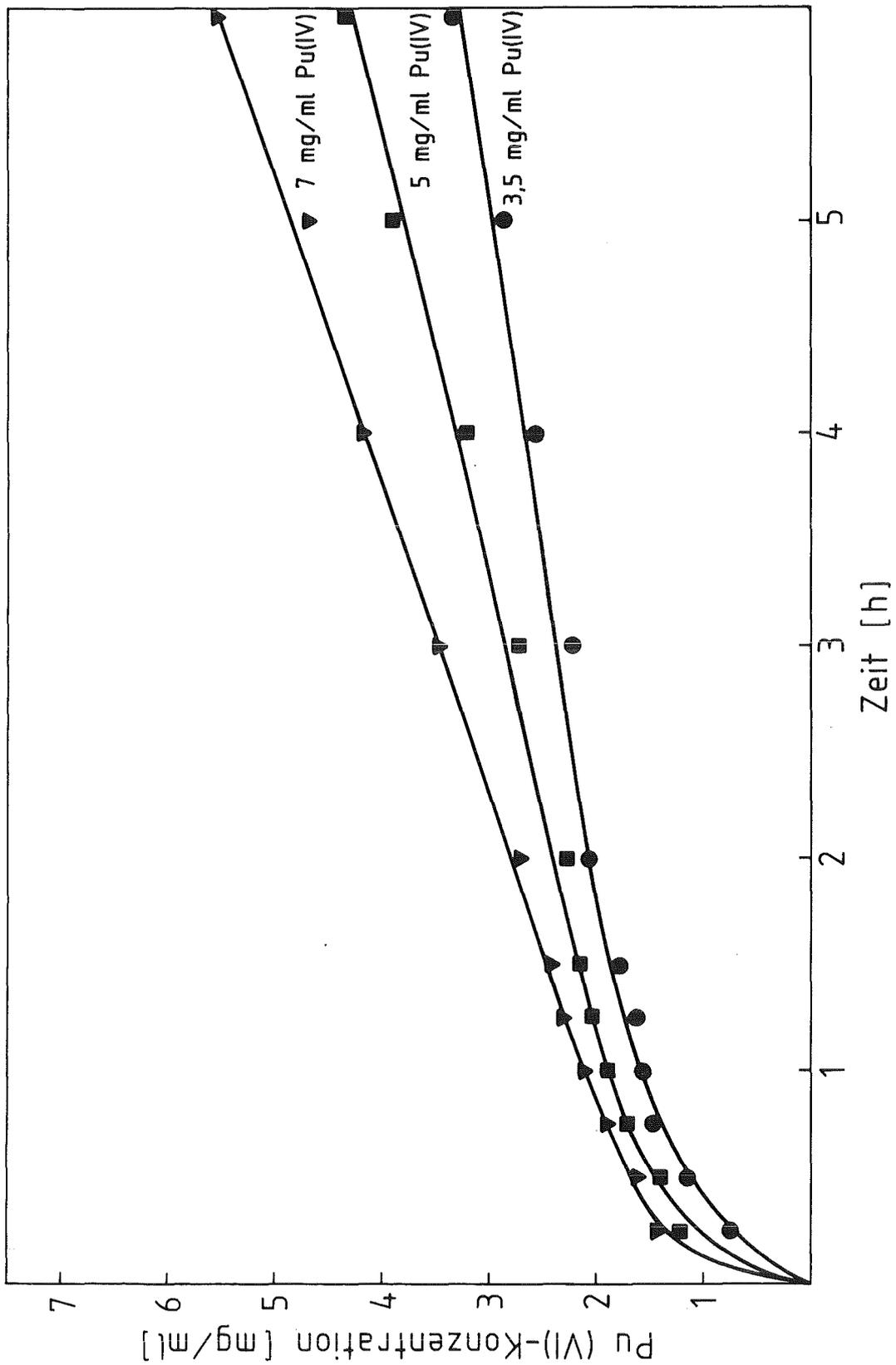


Abbildung 19. : Einfluß der Pu(IV)-Konzentration auf die Pu(IV)-Oxidation

Nach 6 Stunden Versuchsdauer wurden folgende Pu(VI)-Ausbeuten erreicht:

3.5 mg/ml Pu(IV)	97%
5.0 mg/ml Pu(IV)	87%
7.0 mg/ml Pu(IV)	80%

Der Gesamtumsatz sinkt mit steigender Pu(IV)-Konzentration, weil das Ru-Pu-Verhältnis ungünstiger wird.

Auch bei den Versuchen zur Pu(IV)-Abhängigkeit wurde der Quotient Q_t berechnet (Tabelle 15). Hier tritt ebenfalls der Effekt auf, daß der Quotient zu Beginn der Reaktion einen Wert unter 1 aufweist, wodurch indiziert wird, daß in der Anfangsphase der Reaktion neben dem Edukt Pu(IV) und dem Produkt Pu(VI) noch andere Pu-Spezies vorliegen dürften.

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Raman	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_t
3.5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	1.16	0.83	2.56	3.39	0.883
	3h	2.22	2.07	1.36	3.43	0.967
	6h	3.41	3.33	0.47	3.80	1.099
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	1.23	1.09	3.68	4.77	0.826
	3h	2.71	2.82	2.35	5.17	1.064
	6h	4.37	4.47	0.68	5.15	1.035
7mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	1.50	1.36	5.46	6.82	0.883
	3h	3.50	3.66	3.35	7.01	1.003
	6h	5.60	6.13	1.26	7.39	1.068

Tabelle 15. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

7.5.2.5. Reaktionsordnung von Pu(IV) bei der Pu-Ru-Wechselwirkung

Bei der Berechnung nach Gleichung /27/ wurden wieder die Konzentrationswerte berücksichtigt, die nach 15 Minuten vorhanden waren (siehe Tabelle 15). Es ergibt sich auch hier eine Reaktionsordnung von ≈ 0.5 . Zum Reaktionsbeginn ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wurzel der Pu(IV)-Konzentration proportional.

Crocker (44) fand in ruthenfreien Lösungen eine Pu(IV)-Abhängigkeit 3. Ordnung. Man kann daraus folgern, daß die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation in Anwesenheit von Ruthen auf einem anderen Reaktionsmechanismus beruht als in ruthenfreien Lösungen.

7.5.2.6. Einfluß der Fluoridkonzentration auf die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation

Vor Durchführung dieser Experimente wurde in Vorversuchen zunächst geklärt, ob F^- die photometrische Pu(IV)-Bestimmung beeinflusst. Nach (8) weisen die Extinktionskoeffizienten von Pu(IV) (474 nm und 662 nm) eine Fluoridabhängigkeit auf.

Dazu wurden vier Meßlösungen mit jeweils 5 mg/ml Pu(IV) in 2 M HNO_3 mit unterschiedlichen Fluoridgehalten photometrisch unter Benutzung der Eichgeraden "g" und "i" untersucht. Die photometrischen Meßwerte zeigten Streuungen von nur etwa 2%, so daß der Einfluß von Fluorid bei den in dieser Arbeit untersuchten Fluoridkonzentrationen nur gering ist und die vorhandenen Kalibrierfunktionen auch für die Untersuchung der Fluoridabhängigkeit benutzt werden können.

Nach (8) müßte der F^- -Einfluß größer sein. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß bei den Messungen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Oriel-Filterphotometer kein schmalbandiges Extinktionsmaximum (≈ 2 nm Halbwertsbreite) wie in (8) gemessen wurde, sondern daß die Interferenzfilter eher integrale Breiten der Absorptionsbanden mit Halbwertsbreiten von etwa 10 nm erfassen.

Zur Untersuchung der Fluoridabhängigkeit wurden zuerst fluoridfreie Lösungen in der Siedehitze untersucht. Beide Lösungen enthielten 5 mg/ml Pu(IV) in 2 M HNO_3 , eine Lösung enthielt zusätzlich 3 mg/ml Ru(III) (Tabelle 6). Die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 20 dargestellt. Die Konzentrationswerte in Abbildung 20 und Tabelle 16 sind den Eichgeraden "d", "e", "g", "h" und "k" entnommen.

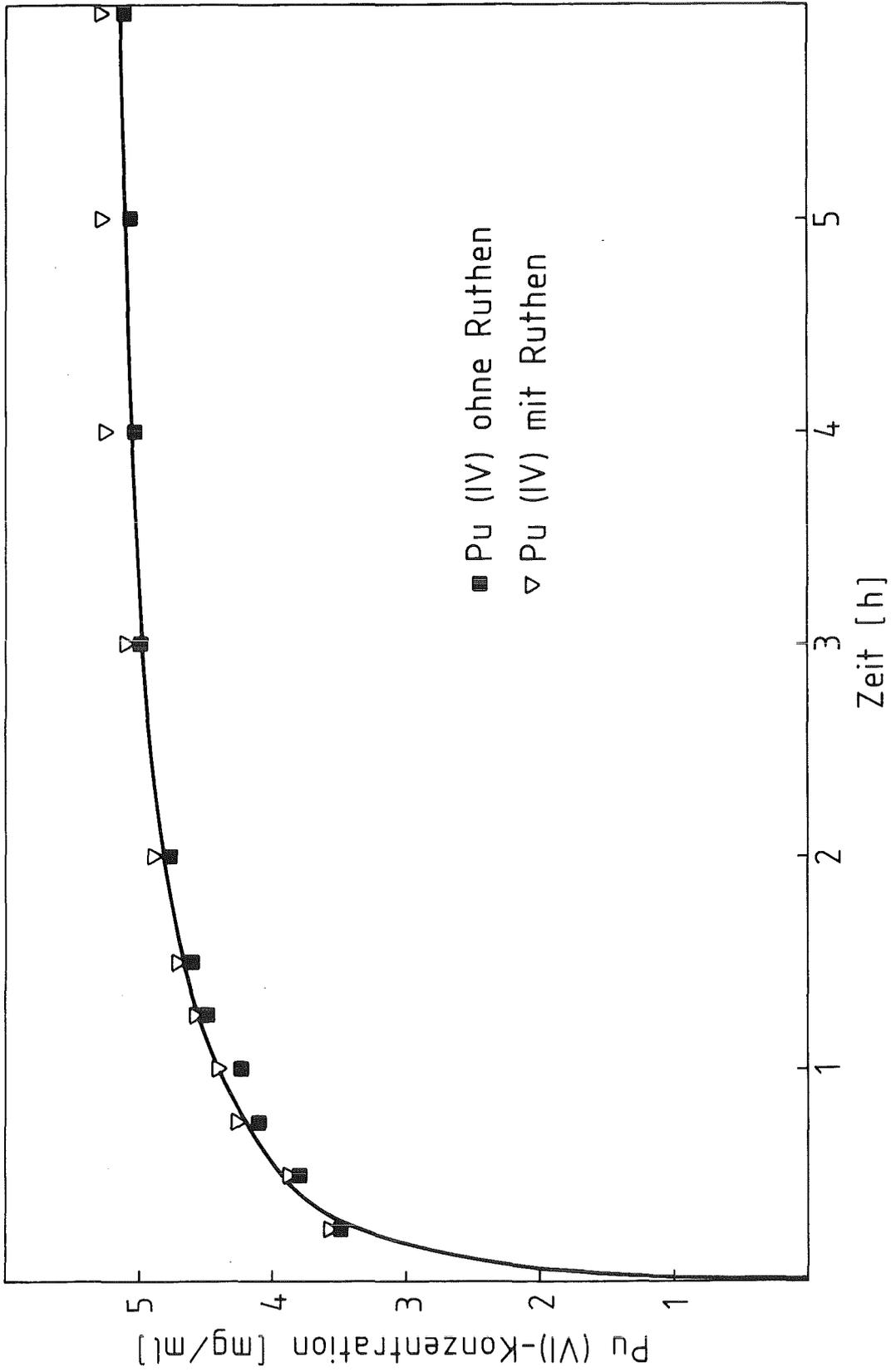


Abbildung 20. : Einfluß von Ruthen auf fluoridfreie Lösungen

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Rel. an	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 470nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_t
5mg/ml Pu(IV) 0mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 fluoridfrei	15min	3.32	3.40	1.71	-	5.11	1.033
	3h	5.00	5.33	0.20	-	5.53	1.110
	6h	5.13	5.51	0	-	5.51	1.102
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 fluoridfrei	15min	3.54	3.61	-	1.46	5.07	1.020
	3h	5.15	5.20	-	0.16	5.36	1.074
	6h	5.32	5.57	-	0	5.57	1.114

Tabelle 16. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

Es zeigt sich, daß die fluoridfreien Lösungen wesentlich leichter oxidiert werden als die zuvor untersuchten fluoridhaltigen Lösungen. Außerdem ist aus Abbildung 20 zu erkennen, daß in Abwesenheit von Fluorid der Reaktionsverlauf durch Ru praktisch nicht beeinflußt wird, da die beiden Konzentrations-Zeit-Kurven über den ganzen Bereich nur innerhalb der üblichen Fehlergrenzen von ca. 4% voneinander abweichen. Bereits nach 4 Stunden wird quantitativer Umsatz von Pu(IV) nach Pu(VI) beobachtet. Diese Resultate stimmen mit den von Crocker (44) gefundenen Werten überein.

Zur quantitativen Erfassung des Fluorideinflusses wurden danach in der Siedehitze Experimente durchgeführt, bei denen das stöchiometrische $F^-/Pu(IV)$ -Verhältnis zwischen 0.5 und 2 variiert wurde. Dabei wurden sowohl ruthenfreie als auch ruthenhaltige Lösungen untersucht. Die Versuche sind in Tabelle 6 aufgeführt. Es wurde für jedes $F^-/Pu(IV)$ -Verhältnis ein Konzentrations-Zeit-Diagramm aufgenommen (Abbildungen 21 und 22), wobei die Konzentrationen für diese Diagramme und für die in Tabelle 17 angegebenen Konzentrationswerte wiederum den Kalibrierfunktionen "d", "e", "g", "h" und "k" entnommen wurden.

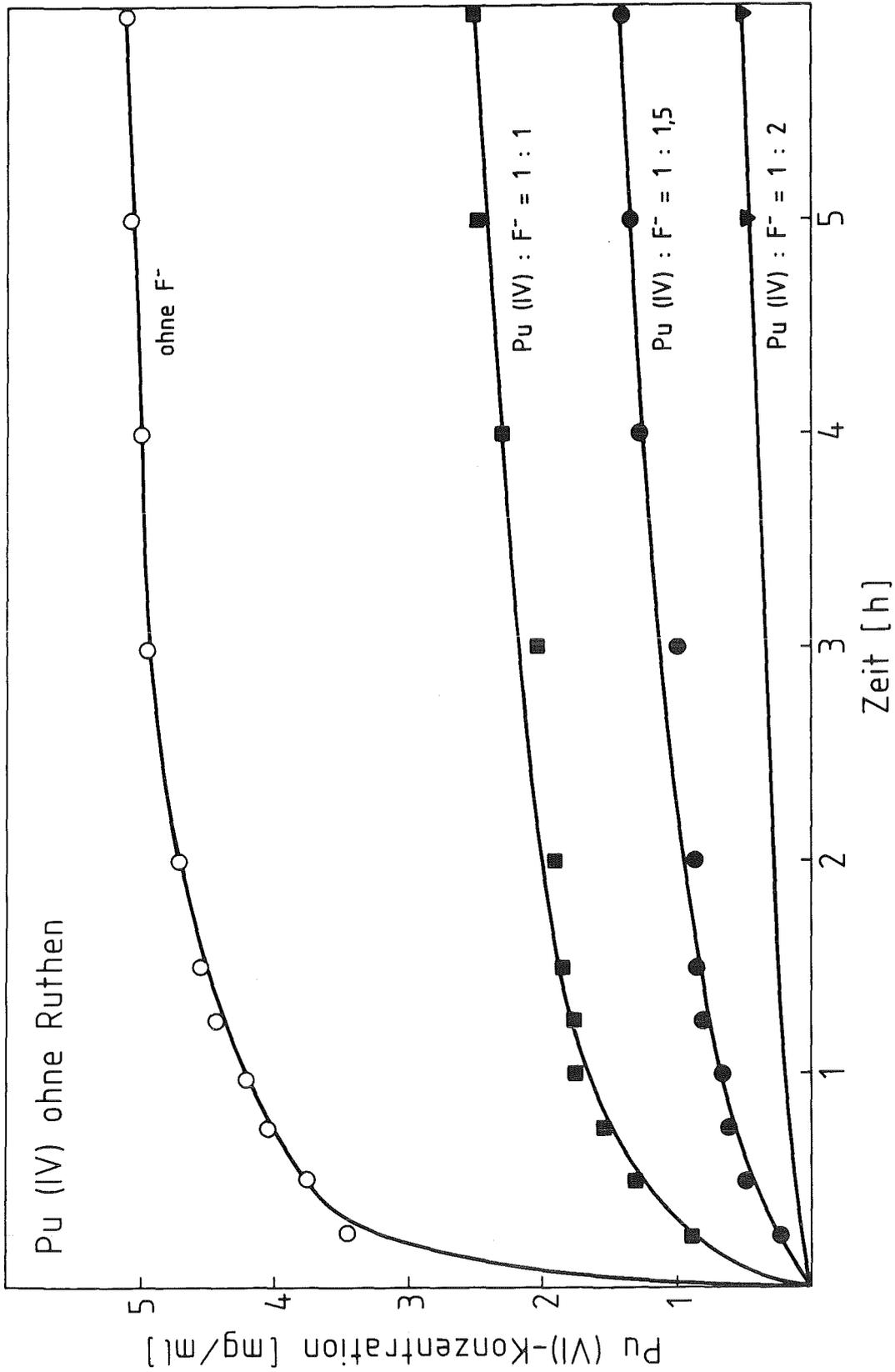


Abbildung 21. : Einfluß von Fluorid auf ruthenfreie Lösungen

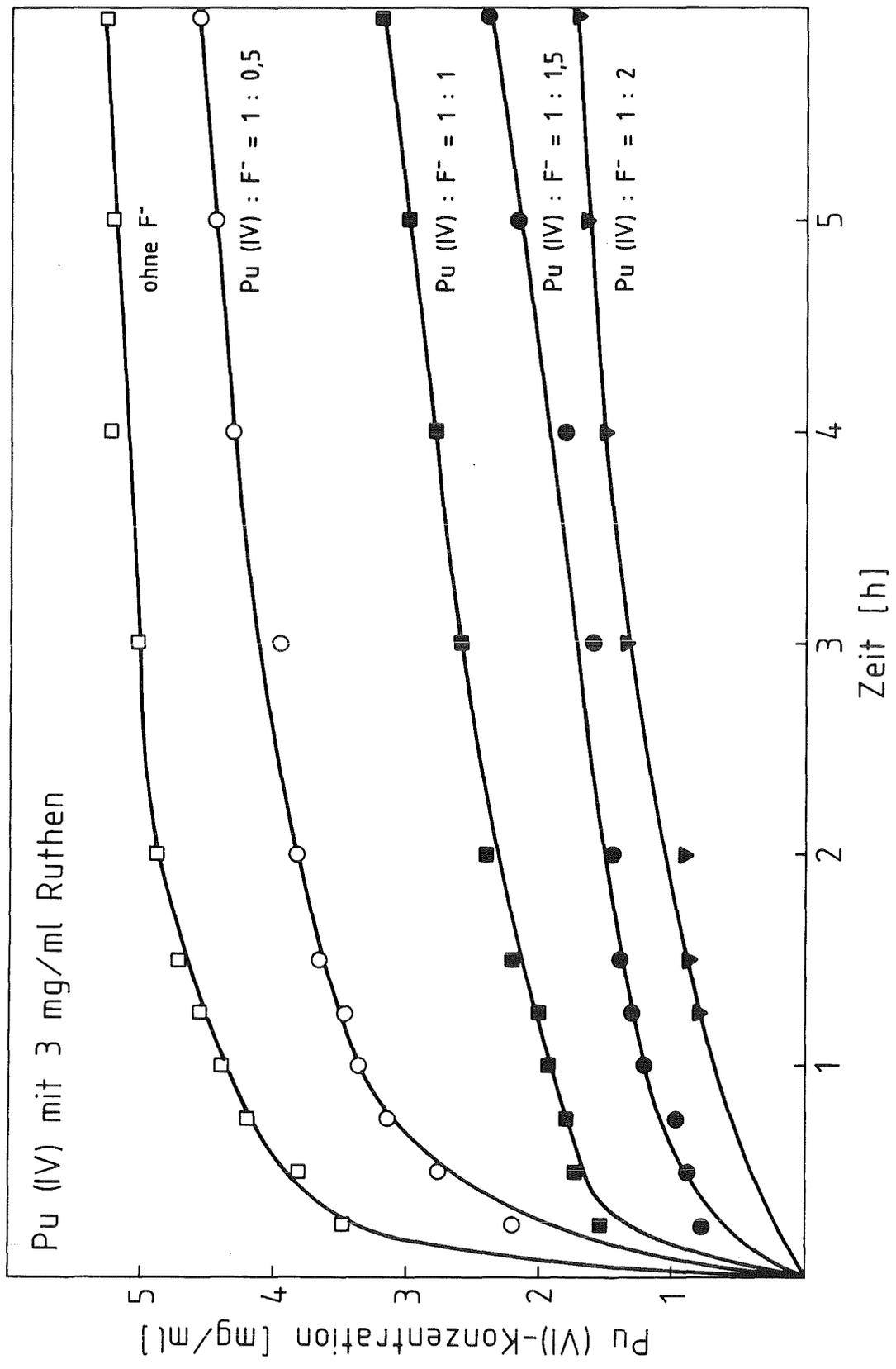


Abbildung 22. : Einfluß von Fluorid auf ruthenhaltige Lösungen

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Raman	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 470nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_f
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 0.5:1	15min	2.25	2.38	-	2.75	5.13	1.057
	3h	4.00	3.83	-	1.30	5.13	1.035
	6h	4.60	4.81	-	0.39	5.20	1.043
5mg/ml Pu(IV) 0mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 1:1	15min	0.89	0.95	4.21	-	5.16	1.203
	3h	2.05	2.33	2.53	-	4.86	0.943
	6h	2.50	2.81	2.42	-	5.23	1.089
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 1:1	15min	1.55	1.51	-	3.38	4.89	0.932
	3h	2.62	2.73	-	2.46	5.19	1.075
	6h	3.20	3.37	-	1.93	5.30	1.098
5mg/ml Pu(IV) 0mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 1.5:1	15min	0	0.20	4.62	-	4.82	0.526
	3h	1.00	1.11	3.74	-	4.85	0.881
	6h	1.42	1.59	3.59	-	5.18	1.128
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 1.5:1	15min	0.75	0.68	-	4.11	4.79	0.764
	3h	1.60	1.49	-	3.62	5.11	1.080
	6h	2.41	2.70	-	2.54	5.24	1.098
5mg/ml Pu(IV) 0mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 2:1	15min	0	0.15	4.75	-	4.90	0.600
	3h	0	0.23	4.68	-	4.91	0.719
	6h	0.51	0.62	4.60	-	5.22	1.550
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3 F:Pu = 2:1	15min	0	0.29	-	4.77	5.06	1.261
	3h	1.30	1.21	-	3.68	4.89	0.917
	6h	1.70	1.93	-	3.33	5.26	1.156

Tabelle 17. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

Die in den Experimenten mit und ohne Ruthen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 18 einander gegenübergestellt:

$F^-/Pu(IV)$ -Verhältnis	ohne Ruthen	mit 3mg/ml Ru(III)
0	100%	100%
0.5	-	92%
1.0	50%	64%
1.5	28%	48%
2.0	10%	34%

Tabelle 18. : Pu(IV) \rightarrow Pu(VI) Umsatz nach 6 h

Es zeigt sich, daß sich wie vermutet die Geschwindigkeit der Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation mit steigendem Fluoridgehalt verlangsamt. Das Pu(IV) ist offenbar durch die Komplexbildung zum PuF^{3+} weitgehend gegen Oxidation geschützt. Durch die Anwesenheit von Ruthen wird dieser die Oxidation hemmende Effekt teilweise wieder aufgehoben, wie die Umsätze zeigen, die in Anwesenheit von 3 mg/ml Ru(III) erzielt werden.

Man kann den Konzentrations-Zeit-Diagrammen auch entnehmen, daß in Anwesenheit von Ruthen die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion deutlich höher ist als in ruthenfreien Lösungen.

7.5.2.7. Reaktionsordnung von Fluorid bei der Pu-Ru-Wechselwirkung

Aus den Anfangsgeschwindigkeiten der Experimente mit ruthenhaltigen Lösungen und den $F^-/Pu(IV)$ -Verhältnissen 0.5 und 1 (siehe Tabelle 17) wurde mit Gleichung /27/ eine Reaktionsordnung von ≈ -0.6 angenähert. Die negative Reaktionsordnung drückt aus, daß mit steigender Fluoridkonzentration die Oxidationsgeschwindigkeit abnimmt. Die Reaktionsordnung scheint sich zwischen einer umgekehrten Wurzelabhängigkeit und umgekehrter Proportionalität zu bewegen.

In den Raman-Spektren fluoridhaltiger Pu(IV)-Lösungen erscheint eine Raman-Bande bei ca. 320 cm^{-1} , die mit steigender Fluoridkonzentration anwächst. Da diese Bande nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pu(IV) und F^- erscheint, muß sie einer Schwingung des sehr stabilen PuF^{3+} -Komplexes zugeordnet werden.

7.5.2.8. Temperaturabhängigkeit der Pu(IV)-Oxidation in F-freien Lösungen

Die Versuche mit fluoridfreien Lösungen wurden bei Temperaturen von 50°C bis 70°C in 1 M und 2 M HNO_3 mit und ohne Ruthenzusatz durchgeführt (siehe Tabelle 7). Es ergaben sich nach vier Stunden zwar Umsätze von bis zu 30%, die jedoch nur innerhalb der üblichen Fehlergrenzen von der Säurekonzentration und der An- und Abwesenheit von Ruthen abhängig waren. Die Pu(VI)-Bildungsrate ist zu Beginn der Reaktion zu gering, um auswertbare Meßdaten zu erhalten, so daß bei diesen Temperaturen keine Reaktionsordnungen bestimmt werden konnten. Aus dem beobachteten Reaktionsverhalten kann jedoch auf eine starke Temperaturabhängigkeit der Pu(IV)-Oxidation in fluoridfreien Lösungen geschlossen werden, was auch für fluoridhaltige Lösungen gilt.

7.5.2.9. Zusammenfassung der Untersuchung des Fluorideinflusses

Als bedeutsamstes Ergebnis dieser Experimente ist die Tatsache zu nennen, daß Ruthen in fluoridfreien Lösungen offenbar keinen beschleunigenden Effekt auf die Pu(IV)-Oxidation hat. Erst in Gegenwart des mit Pu(IV) starke Komplexe des Typs PuF^{3+} bildenden Fluorids tritt die von Lloyd beobachtete verstärkte Pu(IV)-Oxidation ein. Aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse kann daher vermutet werden, daß bei den Experimenten von Lloyd (7) auch ein starker Komplexbildner in der Pu(IV)-Lösung vorhanden gewesen sein muß, da die Pu(IV)-Oxidation in rein salpetersauren Lösungen durch Zusatz von Ruthen nicht nachweisbar erhöht wird.

7.5.2.10. Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Pu(IV)-Oxidation

Zur Prüfung des HNO_3 -Einflusses wurden drei Pu(IV)-Lösungen mit einem stöchiometrischen $\text{F}^-/\text{Pu(IV)}$ -Verhältnis von 1 und 3 mg/ml Ru(III) in 1 M, 2 M und 6 M HNO_3 nach der üblichen Methode mit periodischem Probeziehen 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Konzentrations-Zeit-Diagramme für die 1 M und 2 M Lösungen sind in Abbildung 23 dargestellt. Danach steigen sowohl Anfangsgeschwindigkeit als auch Umsatz mit abnehmender Säurekonzentration. Dieser Befund stimmt auch mit den Ergebnissen von Crocker (44) an fluoridfreien Lösungen überein. Folgende Umsätze wurden erreicht:

1 M HNO_3	78%
2 M HNO_3	63%
6 M HNO_3	15%

Da für 1 M HNO_3 keine speziellen Kalibrierfunktionen vorhanden waren, wurden bei der Photometrie die erstellten Eichfunktionen für 0.5 M HNO_3 benutzt. Die vorhandenen Kalibrierfunktionen von 2 M HNO_3 und 0.5 M HNO_3 unterscheiden sich maximal um 5% bei den einzelnen Meßwerten, so daß bei Anwendung der 0.5 M-Eichfunktion bei 1 M HNO_3 kein großer systematischer Fehler entstehen dürfte.

Der Umsatzwert bei der 6 M HNO_3 wurde aus dem Peakhöhenverhältnis der Pu(VI)-Bande zur Bande der symmetrischen Streckschwingung von NO_3^- bei 1050 cm^{-1} abgeschätzt.

Die Messung in 2 M HNO_3 diente gleichzeitig als Test der Reproduzierbarkeit der Versuche. Ein identischer Versuch wurde bereits in Kapitel 7.5.2.4. beschrieben. Im Vergleich zur früher untersuchten Probe mit identischer Zusammensetzung ergab sich beim Endumsatz ein Unterschied von 1% und bei den Einzelwerten maximale Abweichungen von 4%. Die Versuche sind im Rahmen der üblichen Fehlergrenzen reproduzierbar.

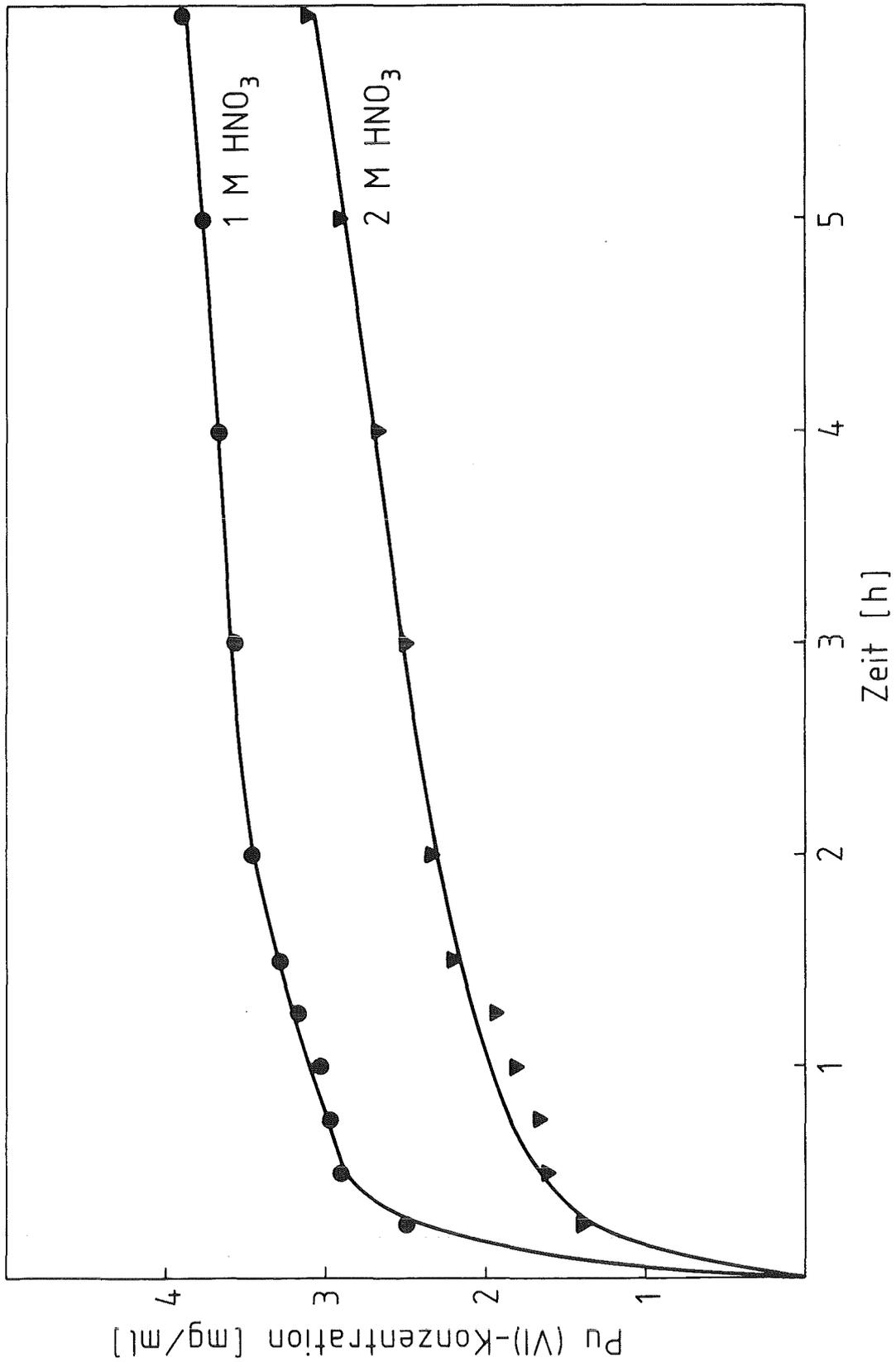


Abbildung 23. : Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Pu(IV)-Oxidation

7.5.2.11. Reaktionsordnung von Salpetersäure bei der Pu-Ru-Wechselwirkung

Über die van't Hoff'sche Methode ergab sich mit den Meßwerten der 1 M und 2 M Lösungen nach 15 Minuten (Tabelle 19) eine Reaktionsordnung von ≈ -0.7 . Es ergibt sich also ein ähnlicher Befund wie bei der Fluoridabhängigkeit. Mit steigender Säurekonzentration sinkt die Oxidationsgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit bewegt sich ebenfalls zwischen umgekehrter Wurzelabhängigkeit und umgekehrter Proportionalität.

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Raman	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_t
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	1.40	1.50	3.45	4.95	0.967
	3h	2.50	2.70	2.58	5.28	1.116
	6h	3.16	3.30	2.08	5.38	1.130
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 1 M HNO_3	15min	2.50	2.39	2.79	5.18	1.081
	3h	3.53	3.78	1.10	4.88	0.969
	6h	3.89	4.00	1.23	5.23	1.061

Tabelle 19. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

Nach Crocker (44) ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch stark von der Nitratsalzkonzentration abhängig. Vergleiche mit seinen Ergebnissen konnten nicht vorgenommen werden, weil die Nitratkonzentration bei sämtlichen Experimenten hier konstant gehalten wurde.

7.5.2.12. Einfluß von Pu(VI) auf die Pu(IV)-Oxidation

Zur Prüfung, ob das Reaktionsprodukt Pu(VI) das Reaktionsverhalten beeinflusst, was auf eine Gleichgewichtsreaktion hinweist, wurden in einem Experiment zu ei-

ner Lösung mit 5 mg/ml Pu(IV), 3 mg/ml Ru(III) und einem stöchiometrischem $F^-/Pu(IV)$ -Verhältnis von 1 vor Versuchsbeginn 1.5 mg/ml Pu(VI) zugesetzt.

Nach den Konzentrations-Zeit-Diagrammen in Abbildung 24 zeigt die Pu(VI)-haltige Lösung zu Beginn der Messung eine um etwa 10% verringerte Anfangsgeschwindigkeit verglichen zu einer Pu(VI)-freien Lösung. Im weiteren Verlauf gleicht sich jedoch das Reaktionsverhalten zu der zu Beginn Pu(VI)-freien Lösung immer mehr an, so daß sich nach 6 Stunden wieder der gleiche Pu(IV)-Umsatz von ca. 63% ergibt (Tabelle 20).

Zusammensetzung der Probe	Zeit der Probenentnahme	[Pu(VI)] Raman	[Pu(VI)] Photometrie 830nm	[Pu(IV)] Photometrie 660nm	Pu gesamt Photometrie	Q_t
5mg/ml Pu(IV) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	1.40	1.50	3.45	4.95	0.967
	3h	2.50	2.70	2.58	5.28	1.116
	6h	3.16	3.30	2.08	5.38	1.130
5mg/ml Pu(IV) 1.5mg/ml Pu(VI) 3mg/ml Ru(III) 2 M HNO_3	15min	2.50	2.41	4.09	6.50	1.000
	3h	4.40	4.63	1.99	6.62	1.040
	6h	4.85	5.21	1.25	6.46	0.989

Tabelle 20. : Pu-Konzentrationen in mg/ml

Ob die Unterschiede in den beiden Anfangsgeschwindigkeiten signifikant sind, konnte wegen der analytischen Unsicherheit der zum Anfang der Reaktion gemessenen Daten nicht eindeutig ermittelt werden. Damit läßt sich das Vorliegen eines meßbaren Gleichgewichts nicht sicher belegen.

7.5.2.13. Fehlerbetrachtung

Die Meßwerte (sowohl ramanspektrometrisch als auch photometrisch erhaltene) sind fehlerbehaftet. Die relativen Fehler betragen, wie im Kapitel 7.3.2. angegeben, in diesem Konzentrationsbereich etwa 5%. Dazu kommen systematische

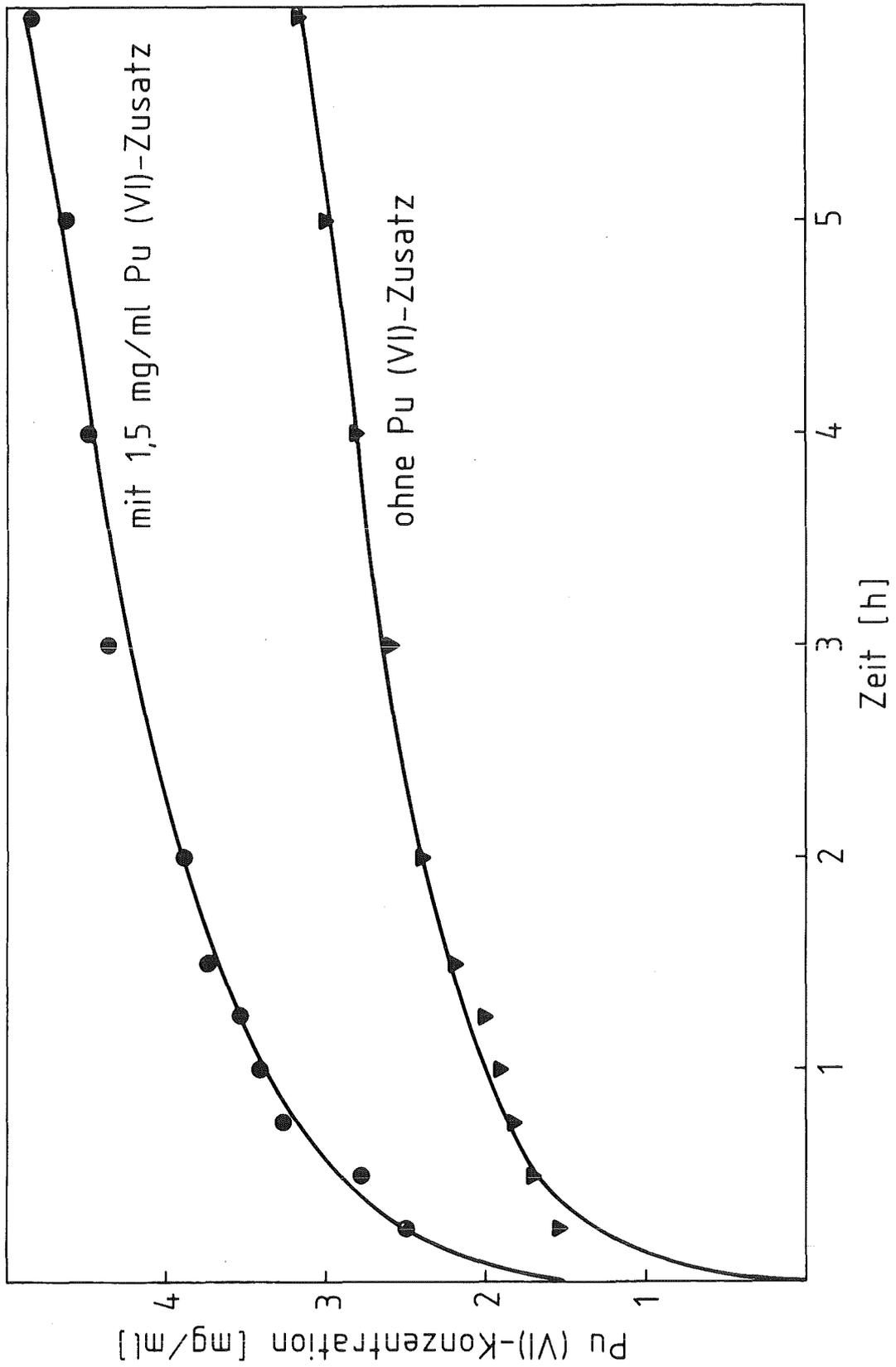


Abbildung 24. : Einfluß von Pu(VI) auf die Pu(IV)-Oxidation

Fehler durch Benutzung der Eichgeraden und durch die vereinfachte Untergrundkorrektur bei den Ramanmessungen.

Weiterhin wurden bei den Versuchen in der Siedehitze periodisch Proben entnommen. Dadurch ist eine Verdampfung geringer Anteile der heißen Versuchslösung unvermeidlich, und es entsteht eine schwache Aufkonzentrierung während des Versuchsablaufs. Da bei diesem Aufkonzentrierungsprozeß nicht nur das Plutonium, sondern in praktisch gleichem Maße auch das Nitrat leicht aufkonzentriert wird, dürfte dieser Vorgang auf das ramanspektrometrische Peakhöhenverhältnis $v_{\text{PuO}_2^{2+}}/\delta\text{NO}_3^-$ keinen großen Einfluß haben, so daß der dadurch bedingte systematische Fehler mit LRS nicht erkannt werden kann.

Bei der Photometrie kann nach 6 Stunden Sieden der durch Aufkonzentration hervorgerufene Fehler zu etwa 5% in Richtung zu hoher Konzentrationen abgeschätzt werden. Für die Ergebnisse der Versuche bei Siedetemperatur dürfte ein Gesamtfehler von 10% für jeden Meßwert realistisch sein.

Der für die Reaktionsordnung n zu erwartende Fehler ergibt sich dann durch Fehlerfortpflanzung aus der van't Hoff'schen Gleichung. An einem Beispiel aus der Reaktionsordnung von Ruthen soll dies quantitativ erläutert werden.

Unter Verwendung der Raman-Meßwerte beim Versuch:

7 mg/ml Pu(IV)
1 mg/ml Ru(III)
2 M HNO₃

ergab sich nach 15 Minuten in der Siedehitze ein Pu(VI)-Gehalt von 1.0 mg/ml.
Beim Versuch:

7 mg/ml Pu(IV)
6 mg/ml Ru(III)
2 M HNO₃

ergab sich nach 15 Minuten in der Siedehitze ein Pu(VI)-Gehalt von 2.2 mg/ml.

Verknüpft man diese Werte nach van't Hoff, so ergibt sich ein n -Wert von 0.44.

Setzt man dann die Pu(VI)-Meßwerte mit einer Fehlerbreite von 10% ein, so ergeben sich wiederum nach der van't Hoff'schen Beziehung n -Werte zwischen 0.55 und 0.33., d.h. ein realistischer Fehler von 10% in den Meßwerten ergibt durch Fehlerfortpflanzung bei der Berechnung der Reaktionsordnung einen Fehler von 25%.

Die berechneten Reaktionsordnungen sind daher wegen ihres großen Fehlers nur als näherungsweise Angaben zu sehen. Durch das komplexe Verhalten der ein-

zelenen Plutoniumspezies sind genauere kinetische Deutungen mit den in dieser Arbeit benutzten Analysemethoden nicht möglich und wurden auch nicht unternommen.

7.6. Ergänzende Messungen

Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Experimente kurz beschrieben, die nicht unmittelbar mit den kinetischen Pu-Ru-Experimenten im Zusammenhang stehen, deren Durchführung aber wegen bisher nicht existierender Angaben zu den Raman-Spektren einiger Pu-Spezies von Interesse war.

7.6.1. Messung von Pu(IV) und Pu(VI) in Tri-n-Butylphosphat/Dodecan

Mit diesem Experiment sollte untersucht werden, ob sich Pu(IV) in TBP/Dodecan durch Ausbildung der $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{TBP}$ - Komplexbindungen raman-spektrometrisch nachweisen läßt. Ein Vergleich der Raman-Spektren der organischen Phase vor und nach der Extraktion von Pu(IV) ergab jedoch keinen Unterschied, so daß sich der Pu(IV)-TBP-Komplex einer raman-spektrometrischen Bestimmung entzieht.

Im Falle des organischen Extraktes von Pu(VI) tritt die Pu(VI)-Raman-Bande bei 820 cm^{-1} auf und ist damit verglichen zur Raman-Bande in wäßriger Lösung etwas zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies weist allgemein auf eine Erhöhung der Koordination hin (20), was im organischen Komplex auch der Fall sein muß.

Die Pu(VI)-Bande wird von einer Raman-Bande der organischen Phase überlagert, so daß quantitative Bestimmungen von Pu(VI) in TBP/Dodecan erst ab einem Konzentrationsbereich von etwa 10 mg/ml möglich sind. Die Spektren der organischen Phase und von extrahiertem Pu(VI) in dieser Phase sind in Abbildung 25 dargestellt.

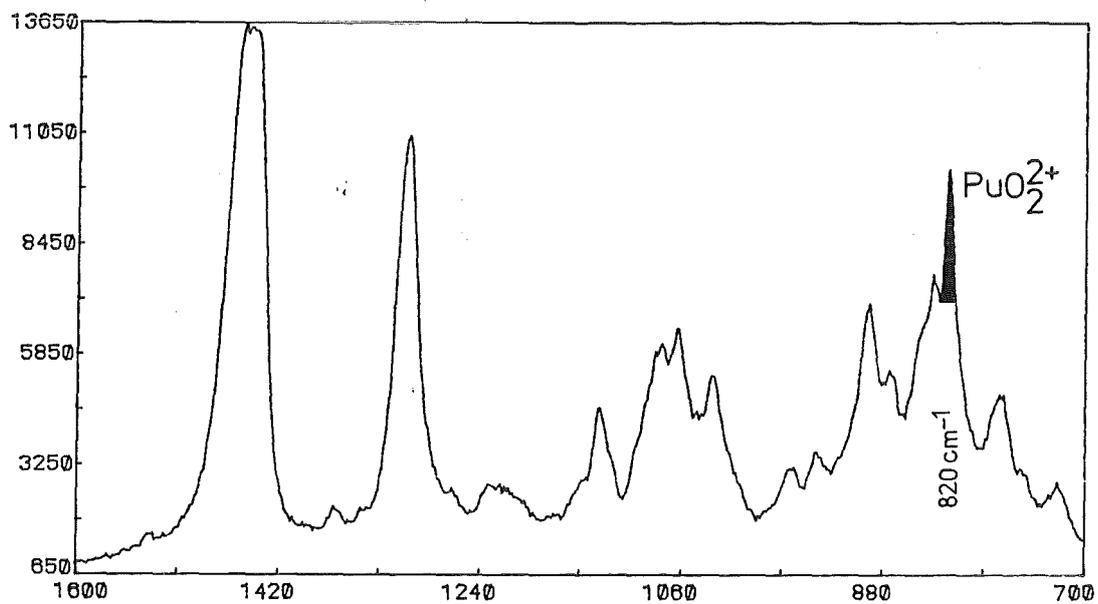
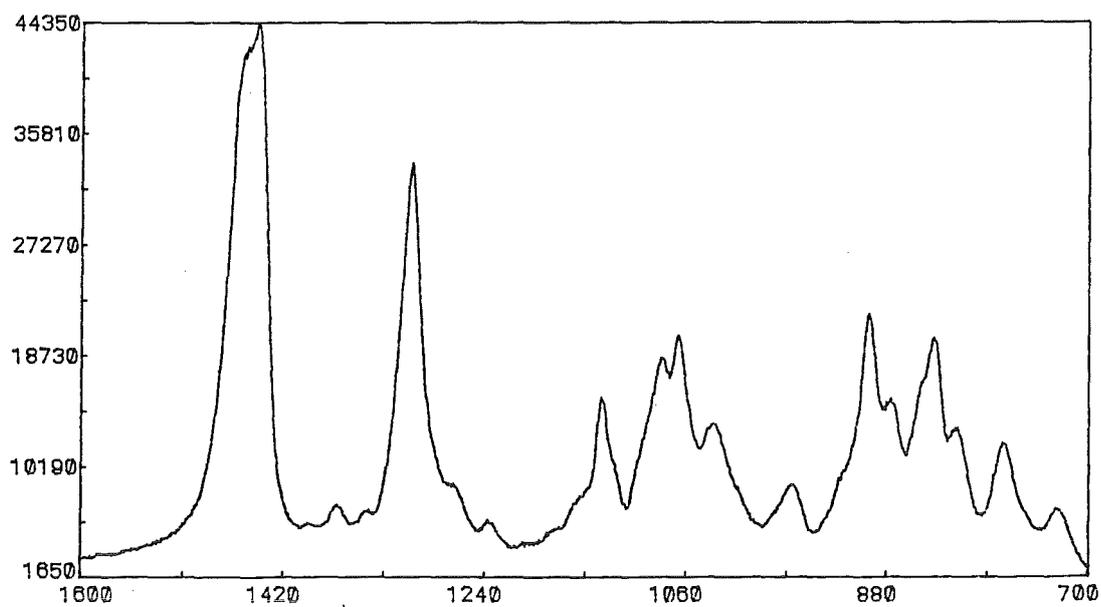


Abbildung 25. : Raman-Spektren von TBP/Dodecan und Pu(VI) in TBP/Dodecan

7.6.2. Messung von Pu(IV) in stark salpetersaurer Lösung

Zur Überprüfung, ob sich Pu(IV) als Nitrat-Komplex raman-spektrometrisch nachweisen läßt, wurde das Raman-Spektrum einer Pu(IV)-Probe in 11.6 M HNO₃ aufgenommen, in der Pu(IV) als [Pu(NO₃)₆]²⁻-Komplex vorliegt. Im Vergleich zum Spektrum der reinen 11.6 M HNO₃ zeigen sich keine Unterschiede. Pu(IV) zeigt auch in seinem nitratreichsten Komplex kein Raman-Spektrum der Komplexbindungen und entzieht sich auch hier einer raman-spektrometrischen Bestimmung.

7.7. Ergebnisse der Untersuchungen an Pu(V)-haltigen Lösungen

7.7.1. Auswertung und Fehlergrenzen

Die folgenden Experimente wurden in der Handschuhbox mit der lichtleitergekoppelten Apparatur durchgeführt. Zur Pu(VI)-Bestimmung diente die Eichgerade "k", die die Peakhöhenverhältnisse $\nu_s \text{Pu(VI)} / \delta \text{NO}_3^-$ benutzt. Da von Pu(V) bedingt durch die mangelnde zeitliche Stabilität dieser Spezies keine Eichgerade aufgenommen werden konnte, wurde für die Pu(V)-Bestimmung das Peakhöhenverhältnis $\nu_s \text{Pu(V)} / \delta \text{NO}_3^-$ ebenfalls in die Eichgerade k eingesetzt. Die Konzentrationsangaben für Pu(V) sind allenfalls als halbquantitativ korrekt anzusehen, da sich die Ramanstreuquerschnitte für Pu(V) und Pu(VI) grundsätzlich unterscheiden können und nicht bekannt sind. Eine Kontrolle der Pu(V)-Konzentration neben anderen Pu-Spezies auf photometrischem Wege war aufgrund der kleinen Extinktionskoeffizienten von Pu(V) nicht möglich.

Durch Einsetzen des Peakhöhenverhältnisses $\nu_s \text{Pu(V)} / \delta \text{NO}_3^-$ läßt sich zumindest das zeitliche Verhalten der Pu(V)-Bildung und Disproportionierung verfolgen.

Ein weiterer Fehler entsteht durch das Auswerteverfahren. Abbildung 26 zeigt ein Raman-Spektrum von Pu(VI) und Pu(V) in Salpetersäure. Die Pu(V)-Bande bei 748 cm⁻¹ wird von der Nitratdeformationsbande bei 720 cm⁻¹ überlagert. Bei der Berechnung der Peakhöhenverhältnisse wurde zuerst wie in Abbildung 26 angedeutet eine einfache graphische Trennung der Banden vorgenommen, die mit Fehlern behaftet ist. Ein Gesamtfehler von 20% erscheint bei der Pu(V)-Bestimmung als realistisch.

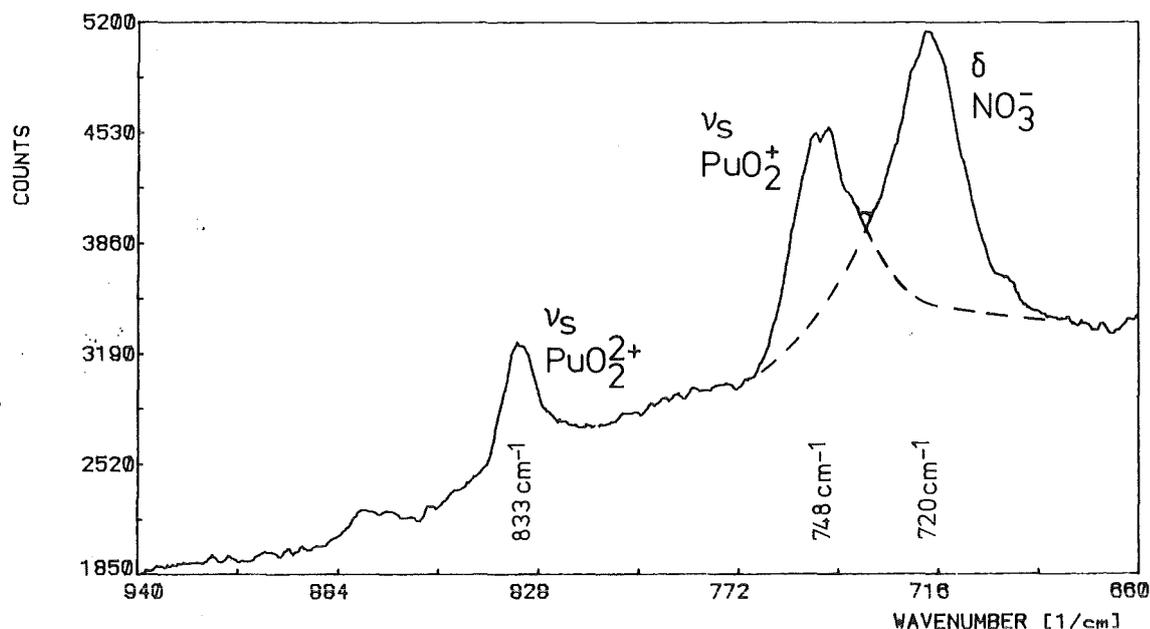


Abbildung 26. : Raman-Spektrum von Pu(V) und Pu(VI) in HNO_3

Dennoch konnten ramanspektrometrisch Konzentrations-Zeit-Diagramme aufgenommen werden, mit denen sich eindeutig Abhängigkeiten vom pH-Wert, der Temperatur und der Fluoridkonzentration zeigen lassen. Die Diagramme zeigen den typischen Verlauf von Folgereaktionen, wie sie in zahlreichen Literaturstellen, wie z.B. in (79), beschrieben werden.

Die Einflüsse der Pu(VI)-Ausgangskonzentration und der H_2O_2 -Konzentration wurden nicht untersucht.

7.7.2. Einfluß des pH-Werts auf die Pu(VI)-Reduktion

Die Pu(V)-Experimente konnten nicht im in der Literatur (80, 81) angegebenen Bereich maximaler Pu(V)-Stabilität von $pH = 3.5$ bis $pH = 4.5$ durchgeführt werden. Wie durch eigene Experimente bestätigt wurde, hydrolysiert das bei der Pu(V)-Disproportionierung entstehende Pu(IV) bei diesem pH-Wert sofort und macht durch den kolloidalen Charakter der Pu(IV)-Polymere Raman-Messungen unmöglich.

Die Versuche wurden deshalb bei pH-Werten zwischen 0.4 und 1 durchgeführt, wo diese störenden Effekte nur noch bei $pH = 1$ auftraten. Die Reduktion $Pu(VI) \rightarrow Pu(V)$ und die Folgereaktionen (vgl. Gleichungen /9/ und /10/) laufen bei

diesen Bedingungen innerhalb weniger Stunden ab. Es bot sich somit die Möglichkeit, die Konzentrationsverläufe von Pu(VI) und Pu(V) im System Pu(VI)-HNO₃-H₂O₂ in einem bequem erfaßbaren Zeitraum ramanpektrometrisch zu verfolgen.

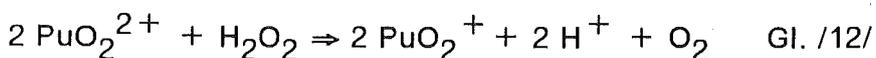
Dieser Bereich überlappt sich mit dem von Lesigne (10) beschriebenen Bereich, der die H₂O₂-Reduktion von Pu(VI) nach Pu(V) auch bei HNO₃-Konzentrationen von 0.2 M bis 1.0 M (pH = 0.7 bis 0) untersucht hat.

Allerdings sind die in dieser Arbeit bestimmten Konzentrations-Zeit-Daten mit den von Lesigne ermittelten Daten nicht direkt vergleichbar, da nicht alle Reaktionsparameter identisch waren. Die in dieser Arbeit untersuchten Lösungen wurden aus einer 6 M salpetersauren Stammlösung hergestellt und enthielten nach Einstellung der untersuchten pH-Werte weitaus größere Nitratsalzgehalte als die von Lesigne (10) untersuchten Lösungen. Außerdem wurde stets mit dem doppelten stöchiometrischen Überschuß an H₂O₂ reduziert, und die Temperatur betrug durch die dauernde Lasereinstrahlung in die Lösungen stets mindestens 27°C.

7.7.3. Ergebnisse der pH-Abhängigkeit

Abbildung 27 zeigt die Konzentrations-Zeit-Diagramme abhängig vom pH-Wert. Die Proben enthielten 5 mg/ml Pu(VI) und $1.2 \cdot 10^{-2}$ F⁻. Die Temperatur der Lösung war konstant 27°C.

Bei der Reduktion:



entsteht H⁺. Dadurch müßte sich bei Erhöhung der Säurekonzentration (gleich einer pH-Wert-Erniedrigung) die Geschwindigkeit der Reduktion bei sonst gleichen Bedingungen verlangsamen, wie dies nach der Geschwindigkeitsgleichung /13/ erwartet wird. Durch die Konzentrations-Zeit-Diagramme wird dieser Befund eindeutig bewiesen.

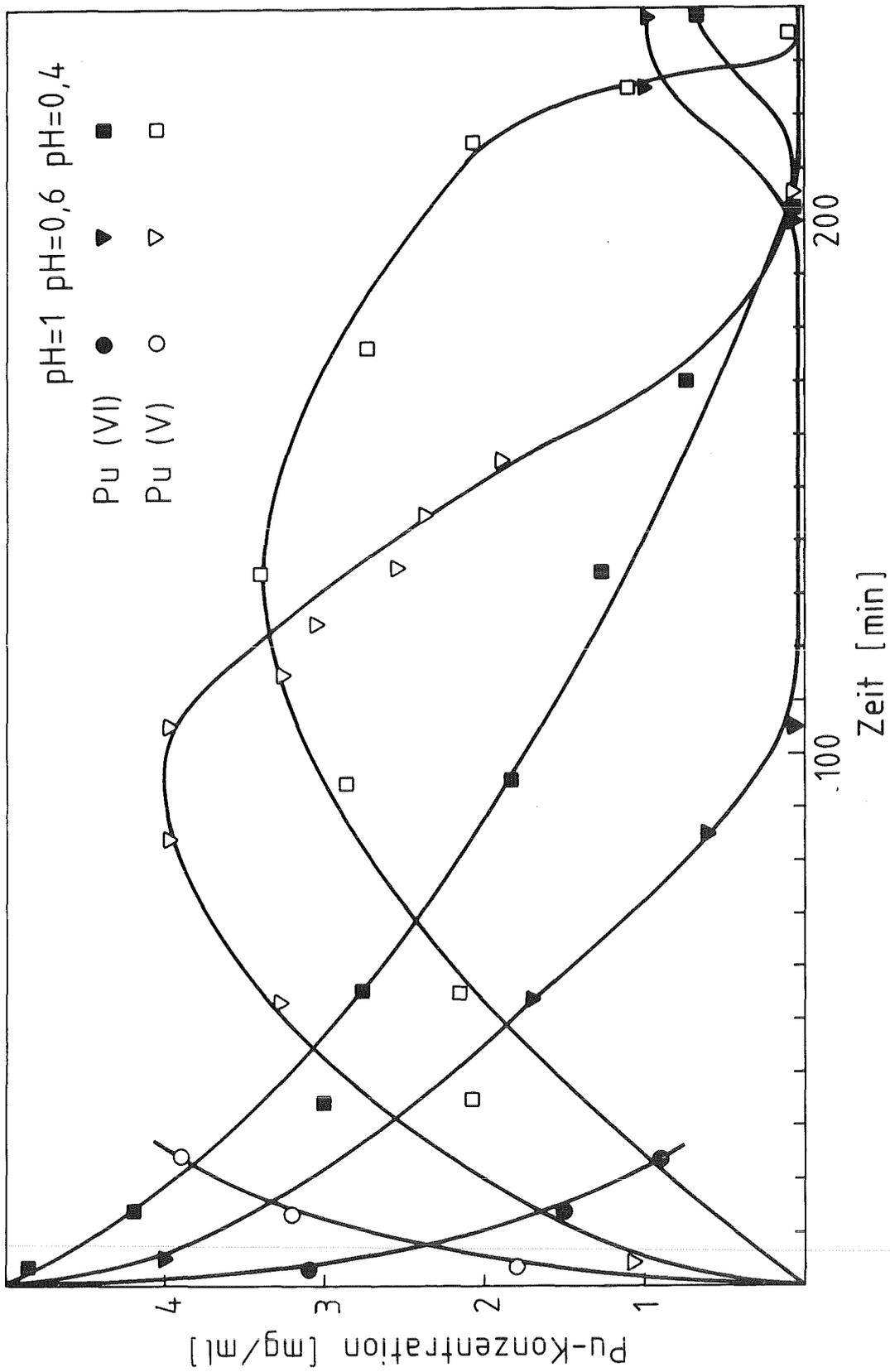
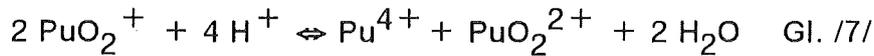


Abbildung 27. : pH-Abhängigkeit der $Pu(VI) - H_2O_2$ -Reaktion

7.7.3.1. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei pH=1

Bei pH-Wert = 1 verläuft die Reduktion am schnellsten. Allerdings setzt bei diesem pH-Wert durch die einsetzende Pu(V)-Disproportionierung nach



bereits die Hydrolyse des entstehenden Pu(IV) ein, die durch ein starkes Ansteigen des Untergrunds keine Raman-Messungen mehr ermöglicht. Die Pu(VI)-Reduktion und Pu(V)-Disproportionierung konnten daher bei pH=1 nicht bis zum Ende der Reaktionen verfolgt werden.

Durch die bei der Reduktion nach Gleichung /12/ entstehenden H^+ -Ionen ändert sich der pH-Wert der Lösung im Laufe der Reaktion. Bei den in dieser Arbeit meist eingesetzten Plutoniumkonzentrationen von 5 mg/ml ($2 \cdot 10^{-2}$ M) ändert sich der pH-Wert um 0.09 bei pH=1 und um 0.02 bei pH=0.4, so daß dieser Effekt keinen großen Einfluß aufweist und die Disproportionierungsreaktion nur unwesentlich beschleunigt.

7.7.3.2. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei pH=0.6.

Bei der Reduktion von Pu(VI) nach Pu(V) ist nach 105 Minuten ramanspektrometrisch kein Pu(VI) mehr nachweisbar. Gleichzeitig hat sich nach 105 Minuten das Maximum der Pu(V)-Konzentration gebildet. Pu(V) disproportioniert anschließend gemäß Gleichung 7. Nach ca. 210 Minuten Gesamtreaktionszeit ist das Pu(V) ramanspektrometrisch nicht mehr nachweisbar und ist disproportioniert oder hat durch die in Kapitel 3.4. angegebenen Folgereaktionen abreagiert.

Die Disproportionierung von Pu(V) wurde von Artyukhin (9) in 0.01 M bis 0.3 M Salpetersäure bei 25°C detailliert untersucht. Auch hier sind die Reaktionszeiten aufgrund nicht identischer Reaktionsbedingungen nur bedingt vergleichbar. Gemäß der Geschwindigkeitsgleichung /8/ wird die Disproportionierung mit steigender Säurekonzentration beschleunigt, wodurch die Ergebnisse von Artyukhin (9) bestätigt wurden. Bei der Disproportionierung muß sich wieder ein bestimmter Anteil an Pu(VI) bilden. Ramanspektrometrisch nachweisbar war Pu(VI) wieder nach 225 Minuten. Der Grund dafür, daß Pu(VI) erst wieder zum Schluß erscheint und nicht sofort nach Beginn der Disproportionierung, dürfte darin liegen, daß noch H_2O_2 in der Lösung vorliegt, welches das entstandene Pu(VI) wieder zu

Pu(V) reduziert, und daß dadurch Pu(VI) erst wieder in meßbaren Mengen erscheint, wenn das H_2O_2 vollständig verbraucht ist.

7.7.3.3. Diskussion des Konzentrations-Zeit-Diagramms bei $\text{pH} = 0.4$

Die Reduktion verläuft gemäß Gleichung /13/ bei höherer Säurekonzentration langsamer. Sie ist erst nach 200 Minuten abgeschlossen. Der maximale Gehalt an Pu(V) bildet sich bereits nach 135 Minuten. Nach diesem Zeitpunkt gewinnen die Disproportionierung und die Folgereaktionen die Überhand, die gemäß Gleichung 8 bei $\text{pH} = 0.4$ schneller ablaufen müßten als bei $\text{pH} = 0.6$. Dies ist aus dem Diagramm nicht ersichtlich. Bedingt wird dies durch den Vorgang, daß sich bis zur Gesamtzeit von 200 Minuten ständig Pu(V) aus noch vorhandenem Pu(VI) bildet. Erst nach dem quantitativen Umsatz des Pu(VI) tritt nach ca. 215 Minuten die Säurebeschleunigung der Pu(V)-Disproportionierung ein, wie man dem steilen Abfall der Pu(V)-Kurve in diesem Bereich entnehmen kann. Das dann wieder entstehende Pu(VI) läßt sich nach 240 Minuten ramanpektrometrisch wieder nachweisen.

Durch die Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Pu(VI)-Pu(V)-Reduktion mit anschließender Disproportionierung konnten die Ergebnisse von Lesigne (10) und Artyukhin (9) bestätigt werden, daß die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigender H^+ -Konzentration abnimmt, während die Geschwindigkeit der Disproportionierung mit steigender H^+ -Konzentration zunimmt. Durch den relativ großen Fehler, mit dem die Meßwerte behaftet sind, wurden keine quantitativen Zusammenhänge (z.B. nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten) ermittelt.

7.7.4. Einfluß der Temperatur

Die Abbildungen 28 und 29 zeigen die Konzentrations-Zeit-Diagramme in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Proben enthielten 5 mg/ml Pu(VI) und $1.2 \cdot 10^{-2}$ M Fluorid. Der pH-Wert war konstant 0.6. Untersucht wurde die Pu(VI)-Reduktion bei 27°C, 37°C und 47°C.

Bei 27°C ist analog zum Versuch $\text{pH} = 0.6$ bei der pH-Abhängigkeit die Reduktion nach ca. 105 Minuten quantitativ abgeschlossen und das Maximum der Pu(V)-

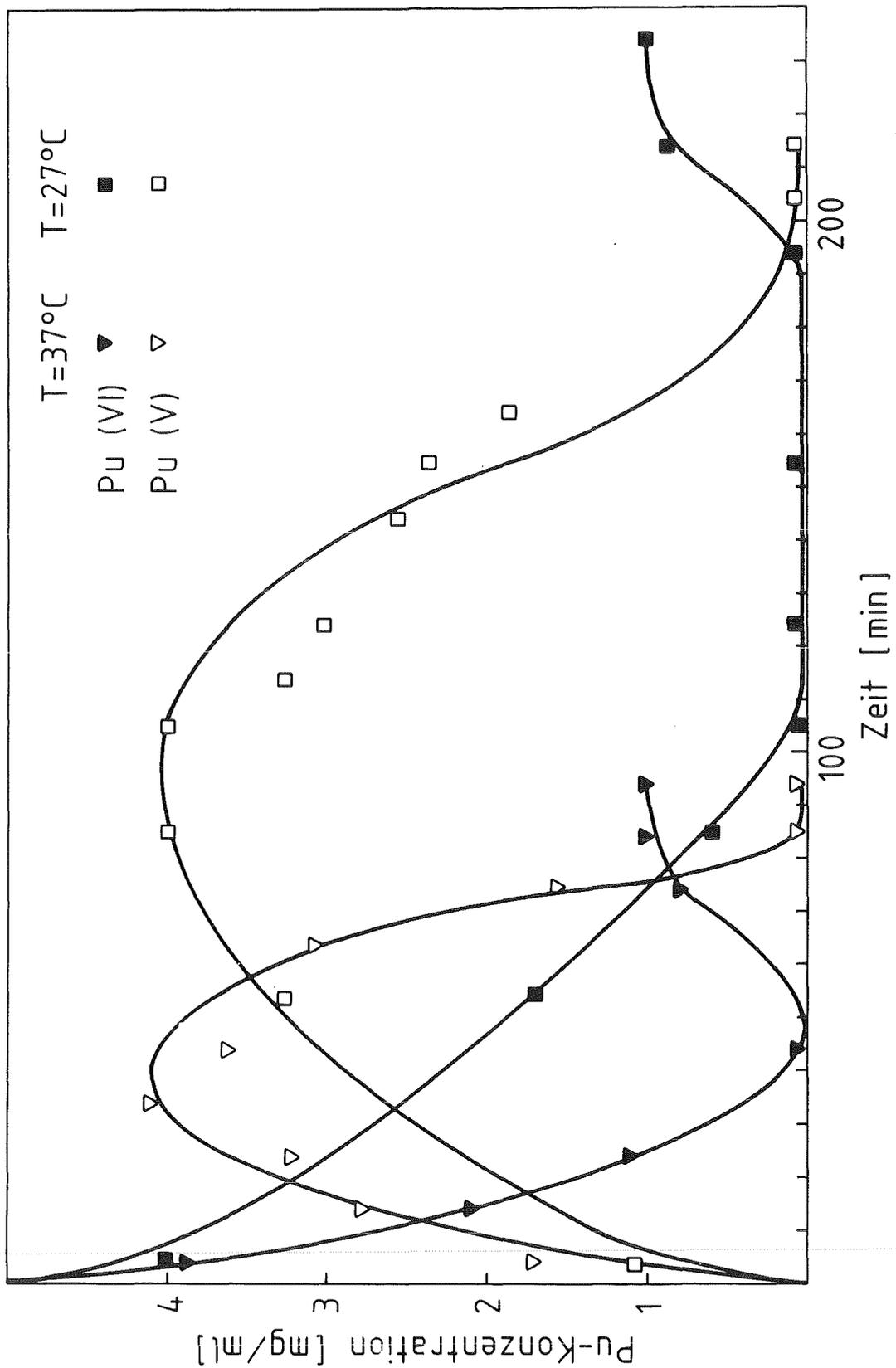


Abbildung 28. : Temperaturabhängigkeit der $Pu(VI) - H_2O_2$ -Reaktion bei 27°C und 37°C

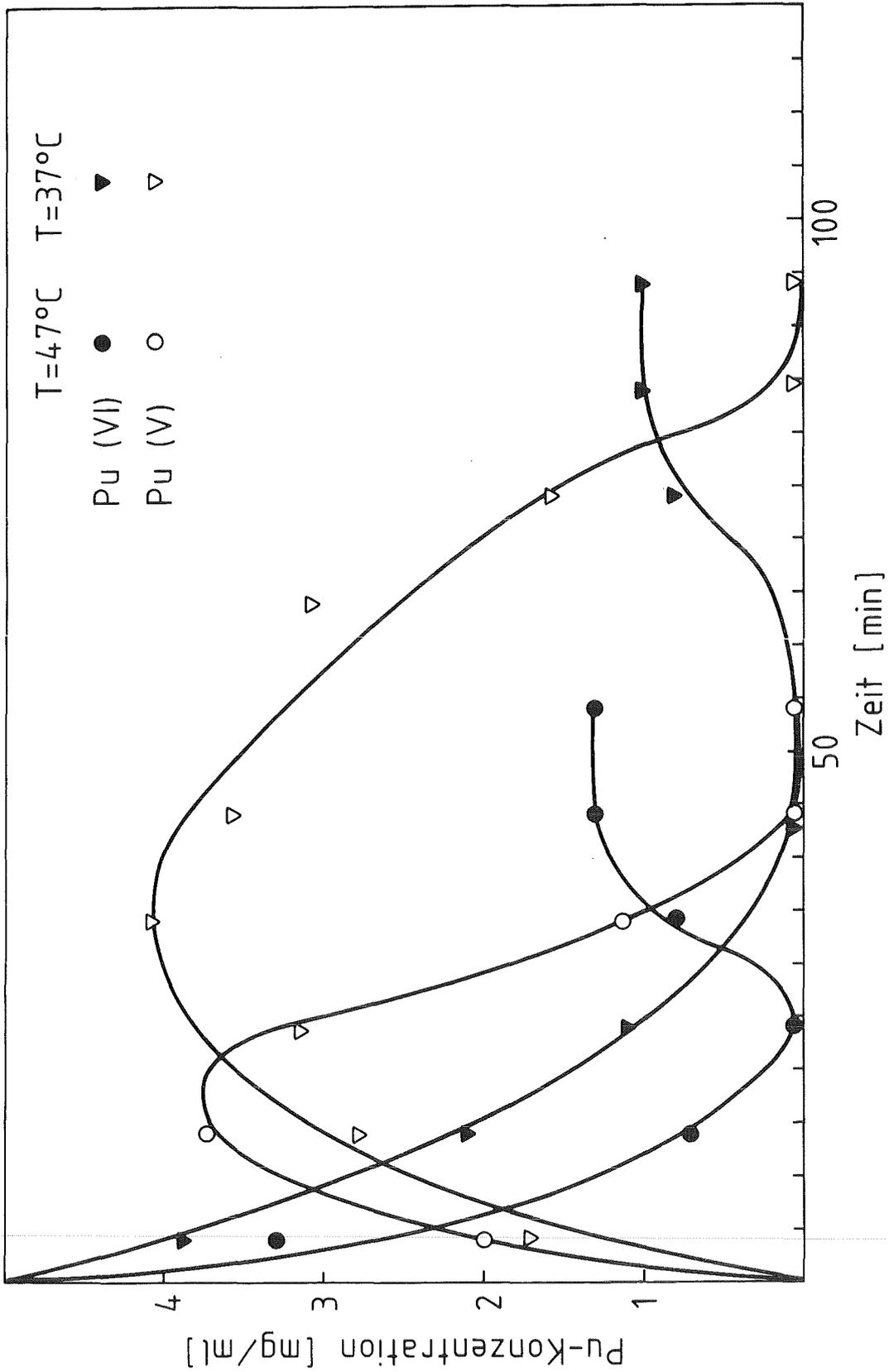


Abbildung 29. : Temperaturabhängigkeit der $\text{Pu(VI)} - \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion bei 37°C und 47°C

Konzentration erreicht. Die Disproportionierung ist nach ca. 210 Minuten beendet. Pu(VI) ist nach 225 Minuten ramanpektrometrisch wieder nachweisbar.

Bei 37°C ist die Pu(VI)-Pu(V)-Reduktion bereits nach 45 Minuten quantitativ abgelaufen. Das Maximum der Pu(V)-Konzentration bildet sich nach 35 Minuten. Die anschließende Disproportionierung bzw. die Folgereaktionen sind nach 85 Minuten beendet. Durch Disproportionierung gebildetes Pu(VI) ist bereits nach 75 Minuten wieder meßbar.

Sowohl die Reduktion als auch die Disproportionierung laufen bei 37°C etwa um den Faktor 2.4 schneller ab als bei 27°C. Dies paßt sehr gut zur allgemeinen kinetischen Regel, daß bei Erhöhung der Temperatur um 10°C sich die Reaktionsgeschwindigkeit etwa verdoppelt.

Bei 47°C ist die quantitative Pu(VI)-Pu(V)-Reduktion nach 25 Minuten erreicht. Das Konzentrationsmaximum von Pu(V) hat sich bereits nach 15 Minuten eingestellt. Die darauffolgende Pu(V)-Disproportionierung ist nach 45 Minuten abgeschlossen. Durch Disproportionierung gebildetes Pu(VI) erscheint bereits nach 35 Minuten wieder.

Hier sind Reduktion und Disproportionierung bei Erhöhung der Temperatur von 37°C auf 47°C um den Faktor 1.9 schneller, was ebenfalls zur o.g. kinetischen Deutung paßt.

Wegen der Ungenauigkeit der Pu(V)-Bestimmung wurde auf eine quantitative Interpretation (Arrhenius-Diagramm) verzichtet.

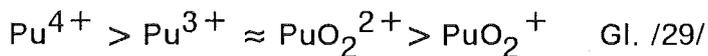
7.7.5. Einfluß der Fluoridkonzentration

Die Abbildungen 30 und 31 zeigen die Konzentrations-Zeit-Diagramme in Abhängigkeit von der Fluoridkonzentration. Durch diese Versuchsreihe sollte gezeigt werden, inwieweit ein starker Komplexbildner wie Fluorid Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reduktion und Disproportionierung aufweist. Sollte Fluorid durch Komplexbildung eine der auftretenden Pu-Spezies stabilisieren, müßten sich Unterschiede bei den Reaktionsabläufen zeigen. Drei Experimente wurden durchgeführt, und zwar mit einer fluoridfreien Lösung, mit einer Lösung mit $1.2 \cdot 10^{-2}$ M F^- und mit einer Lösung mit $2.1 \cdot 10^{-2}$ M F^- (stöchiometrisch zum Pu-Gehalt). Die Reduktionsreaktionen laufen in Zeiten zwischen 55 Minuten und 110 Minuten ab. Die entsprechenden Kurven des zeitlichen Verlaufs von Pu(VI)

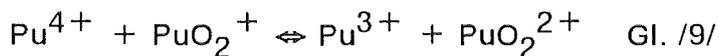
überschneiden sich mehrfach, so daß sich kein eindeutiger Einfluß von F^- aus den Kurven entnehmen läßt.

Ein deutlicher Fluorid-Einfluß tritt bei der Disproportionierungsreaktion und den Folgereaktionen auf. Mit steigender Fluoridkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Disproportionierung signifikant ab. Ist bei der fluoridfreien Lösung die Disproportionierung bereits nach 95 Minuten Gesamtzeit beendet, so dauert sie in Anwesenheit von $1,2 \cdot 10^{-2} M F^-$ ca. 230 Minuten und bei stöchiometrischem Fluoridgehalt ca. 390 Minuten.

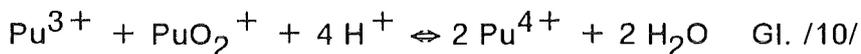
Nach (5) ist die Komplexbildungstendenz der einzelnen Pu-Spezies:



Danach dürfte Pu(V) nicht deutlich komplexiert und stabilisiert werden. Die Disproportionierung ist jedoch nicht die einzige mögliche Reaktion. Wie im Kapitel 3.4. erläutert, gibt es in Anwesenheit mehrerer Pu-Spezies auch andere Reaktionsmöglichkeiten, wie z.B.:



oder



An welcher Stelle das Fluorid bei diesen komplexen Reaktionsabläufen stabilisierend eingreift, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Pu(V) ist aber in fluoridhaltigen Lösungen zeitlich signifikant stabiler als in fluoridfreien Lösungen.

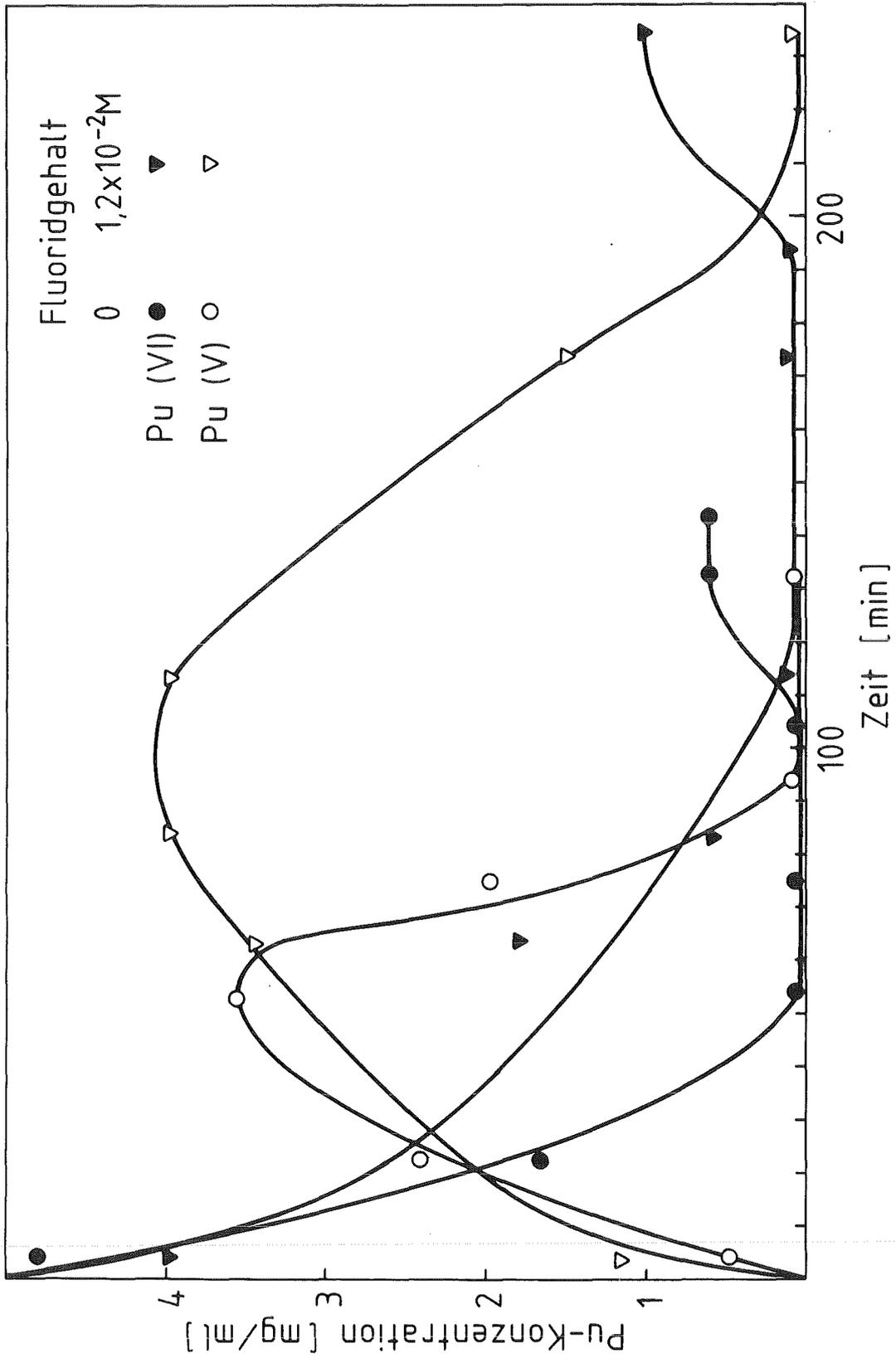


Abbildung 30. : Fluoridabhängigkeit der $Pu(VI) - H_2O_2$ -Reaktion. Fluoridfreie Lösung und $1.2 \cdot 10^{-2}$ M Fluorid.

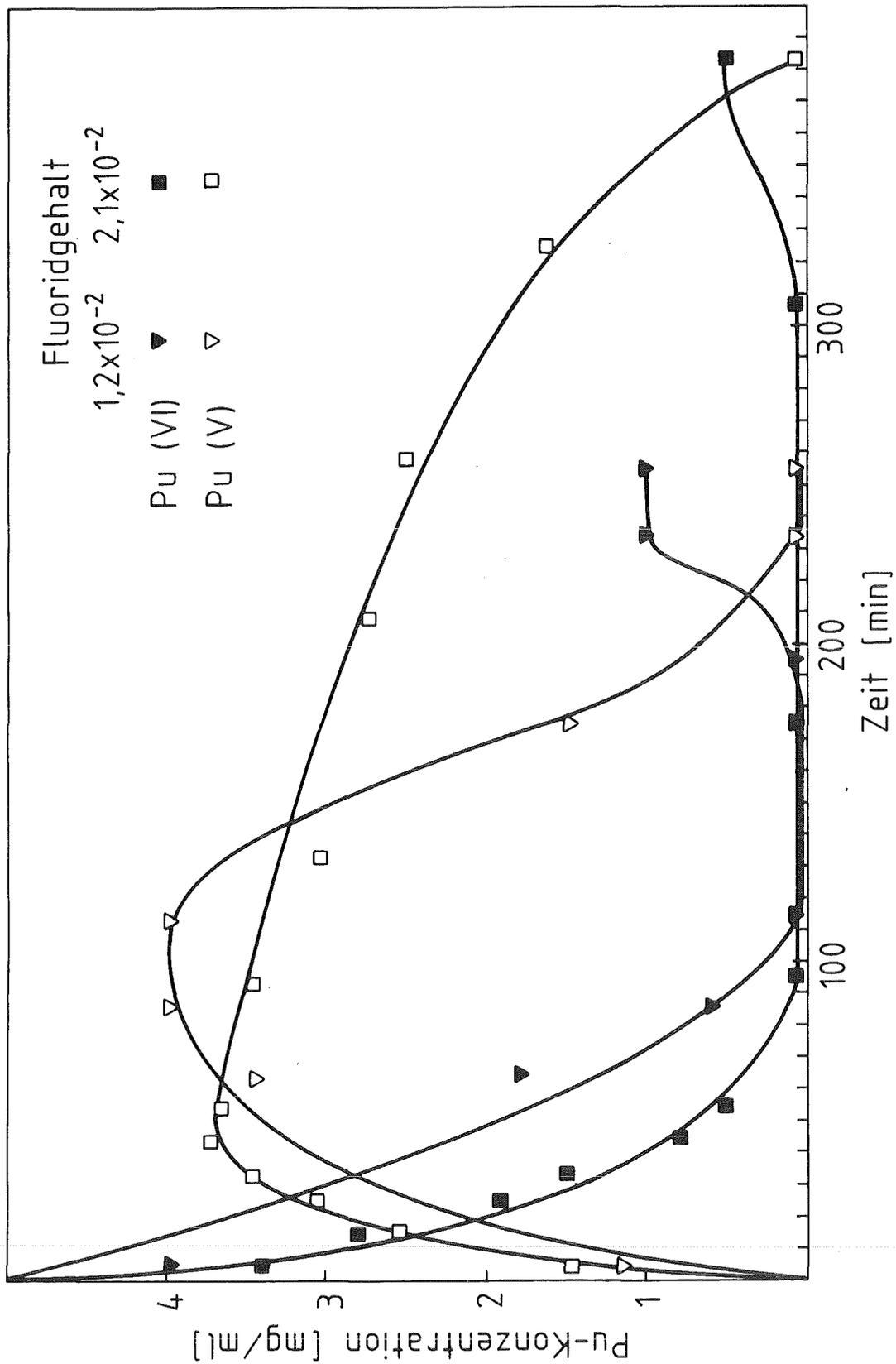


Abbildung 31. : Fluoridabhängigkeit der Pu(VI) – H₂O₂ – Reaktion. $1,2 \cdot 10^{-2}$ M und $2,1 \cdot 10^{-2}$ M Fluorid.

8. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob eine Lichtleiter-Kopplung zum Einsatz der LRS im Kernbrennstoffzyklus möglich ist und ob komplexe Reaktionssysteme wie Pu-Ru-HNO₃ oder Pu(VI)-H₂O₂ mit LRS kinetisch untersucht werden können.

Die Ankopplung der LRS konnte mit kommerziell erhältlichen Lichtleitern in 90°-Meßanordnung realisiert werden. Optimale Signalgröße und Signal/Untergrund-Verhältnisse werden jedoch nur erreicht, wenn der Laserstrahl direkt unter Erhalt der linearen Polarisierung in die Meßapparatur eingekoppelt wird.

Der bisher getestete Aufbau in der Handschuhbox hat den Nachteil, daß er für "remote-Anwendungen" nicht geeignet ist. Selbst der Einsatz einer Multimodefaser zur Laserlichtleitung macht ein ständiges Nachjustieren der beiden voneinander unabhängig in 90°-Geometrie montierten Faserköpfe notwendig.

Hier dürfte die Anwendung einer 180°-Optrode, wie sie in (34 - 37) beschrieben wird, Verbesserungen bringen. Dabei ist eine das Laserlicht leitende Zentralfaser in starrer Anordnung von mehreren Sammelfasern umgeben. Diese Optrode hat den Vorteil, daß bei der 180°-Geometrie der Polarisationszustand des Laserstrahls ohne Bedeutung ist. Derartige Lichtleiter sind kommerziell auf dem Markt nicht erhältlich und müssen als aufwendige Sonderanfertigung hergestellt werden.

Künftige Arbeiten für eine echte "in-line"-Kopplung der LRS an Prozeßströme müssen aber mit derartigen Optroden durchgeführt werden, um Verbesserungen in der Handhabbarkeit zu erzielen. In dieser Arbeit konnte mit der 90°-Anordnung jedoch prinzipiell gezeigt werden, daß eine "in-line"-Ankopplung der LRS an Prozeßströme möglich ist.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die LRS zur Bestimmung zahlreicher Spezies im Kernbrennstoffzyklus eingesetzt werden kann. In salpetersauren Lösungen sind Pu(VI), Pu(V), U(VI) und der Nitratgehalt nahezu ungestört nebeneinander nachweisbar. Außer der schwachen Interferenz der Pu(V)-Bande mit der Nitratdeformationsschwingung treten keinerlei Interferenzen der Raman-Banden auf, was einen großen Vorteil gegenüber der Spektralphotometrie ausmacht.

Die Nachweisgrenzen für Pu(VI) liegen bei Einzelprobenmessungen bei ca. 10⁻⁴ M und mit der lichtleitergekoppelten Apparatur bei etwa 10⁻³ M. Im höheren Konzentrationsbereich einer Wiederaufarbeitungsanlage liegen die relativen Fehler der LRS bei ca. 5%, was für einen Einsatz in der Prozeßanalytik ausreicht.

Der oxidierende Einfluß der Ru(NO)-Komplexe auf Pu(IV)-Spezies konnte unter variablen Reaktionsbedingungen untersucht werden. Ru(NO)-Komplexe beschleunigen die Pu(IV)-Pu(VI)-Oxidation nur in Anwesenheit eines starken Komplexbildners wie F^- . Die Reaktion wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Ru(III)-Konzentration, Pu(IV)-Ausgangskonzentration und F^- -Konzentration untersucht. Näherungsweise konnten Reaktionsordnungen dieser Abhängigkeiten zu Beginn dieser Reaktion bestimmt werden.

Ein großer Vorteil der LRS gegenüber anderen Analysenmethoden ist ihr Einsatz zur Bestimmung von Pu(V) neben anderen Pu-Spezies. Die Bildungsreaktion von Pu(V) aus Pu(VI) durch H_2O_2 und anschließende Disproportionierung von Pu(V) konnten abhängig von Temperatur, pH-Wert und F^- -Konzentration durch Aufnahme von Konzentrations-Zeit-Diagrammen untersucht werden.

Als Ergänzung zur Spektralphotometrie ist die LRS zum Einsatz in einer Wiederaufarbeitungsanlage sehr gut geeignet. Die LRS liefert durch direkte Bestimmung molekularer Spezies zusätzliche analytische Informationen.

9. Literatur

- (1) C. Keller, K. H. Huppert
Bild der Wissenschaft 14 Nr.6 124 (1977)
- (2) G. Koch
Chemiker Zeitung 101 Nr.2 64 (1977)
- (3) G. Baumgärtel, K. Huppert, E. Merz
Brennstoff aus der Asche
Verlag W.Girardet Essen 1. Auflage 3. Druck (1977)
- (4) G. Baumgärtel, L. Finsterwalder
Kerntechnik 12 Nr.8 347 (1970)
- (5) H. Schmieder, E. Kuhn
Chem.-Ing.-Tech. 44 Nr.3 104 (1972)
- (6) J. P. Hohimer SAND-78-1522 (1978)
- (7) M. H. Lloyd
Proc. Topical Meeting on the Pu Fuel Cycle, Bal Harbour, Florida,
May 2-4, 1977 P. VI. 5.
- (8) C. K. McLane in "The Transuranium Elements"
G. T. Seaborg e.a. Part I, Paper 4.8
McGraw-Hill, New York, 1949
- (9) P. I. Artyukhin
Russ. Jour. Inorg. Chem. 4 Nr.6 596 (1959)
- (10) B. Lesigne CEA-R 3168 (1967)
- (11) H. A. Szymanski (Ed.), Raman-Spectroscopy, Theory and Practice,
Plenum, New York, 1967
- (12) A. Anderson (Ed.), The Raman-Effect, Vol.1 and Vol.2,
Marcel Dekker, New York, 1973

- (13) D. A. Long, Raman-Spectroscopy,
McGraw Hill, London, 1977
- (14) B. Schrader, Raman-Spektroskopie,
Methodicum Chemicum, Band 1 S. 295
G.Thieme, Stuttgart, 1973
- (15) B. Schrader
Angew. Chem. 85 Nr.21 925 (1973)
- (16) B. Schrader in Ullmann's Enzyklopädie der Techn. Chemie
Band 5 303 (1980)
Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- (17) B. Schrader
Fresenius Z. Anal. Chem. 314 363 (1983)
- (18) J. G. Grasselli, M. K. Snavely, B. J. Bulkin
Physics Reports 65 Nr.4 231 (1980)
- (19) R. Demuth, F. Kober, Grundlagen der Spektroskopie,
Dieseterweg/Salle-Sauerländer 1. Auflage 1977
- (20) A. Fadini, F. M. Schnepel, Schwingungsspektroskopie,
Methoden und Anwendungen
G. Thieme, Stuttgart, New York, 1985
- (21) W. M. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald
Appl. Spec. 31 Nr.4 253 (1977)
- (22) D. E. Irish, H. Chen
Appl. Spec. 25 1 (1971)
- (23) D. D. Tunnicliff, A. C. Jones
Spectrochim. Acta 18 579 (1962)
- (24) B. Gilbert
Spectrochim. Acta 29A 1755 (1973)

- (25) B. Schrader, W. Niggemann, H. Belz, B. Schallert
Zeitschr. Chemie 21 249 (1981)
- (26) A. L. Marston
Nucl. Technol. 25 576 (1975)
- (27) A. G. Miller
Anal. Chem. 49 2044 (1977)
- (28) L. J. Basile, J. C. Sullivan, J. R. Ferraro, P. LaBonville
Appl. Spec. 28 142 (1974)
- (29) L. J. Basile, J. R. Ferraro, M. L. Mitchell, J. C. Sullivan
Appl. Spec. 32 535 (1978)
- (30) C. Madic, G. M. Begun, D. E. Hobart, R. L. Hahn
Inorg. Chem. 23 1914 (1984)
- (31) M. Freudenberger, Diplom-Arbeit, Universität Karlsruhe, 1984
- (32) E. Gantner, D. Steinert, M. Freudenberger, H. J. Ache
KfK-Bericht 3852, Dezember 1984
- (33) J. Römer, P. Groll, M. Persohn, B. Schuler
KfK-Bericht 3844, November 1984
- (34) S. D. Schwab, R. L. McCreery
Anal. Chem. 56 2199 (1984)
- (35) S. D. Schwab, R. L. McCreery
Appl. Spec. 41 126 (1987)
- (36) P. Plaza, N. Q. Dao, M. Jouan, H. Ferrier, H. Saisse
Appl. Optics 25 3448 (1986)
- (37) R. L. McCreery, M. Fleischmann, P. Hendra
Anal. Chem. 55 146 (1983)
- (38) I. Chabay
Anal. Chem. 54 Nr.9 1071a (1982)

- (39) G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy, A. C. Wahl
Phys. Rev. 69 366 1946
- (40) C. Keller Chemiker-Zeitung
Chemiker-Zeitung 104 77 (1980)
- (41) C. J. Rodden, Analytical Chemistry of the Manhattan Project,
National Nuclear Energy Series VIII 1
McGraw Hill Book Company, Inc. 1950
- (42) G. T. Seaborg, J. J. Katz, The Actinide Elements,
National Nuclear Energy Series IV 14A + 14B
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954
- (43) J. M. Cleveland, The Chemistry of Plutonium,
Gordon and Breach Science Publishers, New York,
London, Paris 1970
- (44) I. H. Crocker CRDC-697 (1957)
- (45) M. Kasha, G. E. Sheline
National Nuclear Energy Series IV 14B S.180
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954
- (46) M. Kasha
National Nuclear Energy Series IV 14B S.295
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954
- (47) S. W. Rabideau
J. Am. Chem. Soc. 75 798 (1953)
- (48) R. E. Connick, W. H. McVey
J. Am. Chem. Soc. 75 474 (1953)
- (49) R. E. Connick
National Nuclear Energy Series IV 14A S.271
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954
- (50) J. C. Hindman
National Nuclear Energy Series IV 14A S.339
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954

- (51) J. C. Hindman
National Nuclear Energy Series IV 14A S.311
McGraw Hill Book Company, Inc. 1954
- (52) A. Brunstad
Ind. Eng. Chem. 51 38 (1959)
- (53) R. E. Connick
J. Am. Chem. Soc. 71 1528 (1949)
- (54) C. Keller, The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie S.433 (1971)
- (55) D. Cohen
J. Inorg. Nucl. Chem. 18 215 (1961)
- (56) C. Madic, G. M. Begun, D. E. Hobart, R. L. Hahn
Inorg. Chem. 23 1914 (1984)
- (57) E. Gantner, M. Freudenberger, D. Steinert, H. J. Ache
KfK-Bericht 4219, März 1987
- (58) J. O. Bailer
Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press,
Oxford, S.1200, 1973
- (59) E. Blasius, H. J. Luxenburger, W. Neumann
Fresenius Z. Anal. Chem. 319 38 (1984)
- (60) E. Blasius, J. P. Glatz, W. Neumann
Radiochim. Acta 29 159 (1981)
- (61) E. Blasius, H. J. Luxenburger, W. Neumann
Radiochim. Acta 36 149 (1984)
- (62) E. Blasius, K. Müller, H. Wagner
Fresenius Z. Anal. Chem. 311 192 (1982)
- (63) L. Maya
J. Inorg. Nucl. Chem. 41 67 (1979)

- (64) J. R. Durig, W. A. McAllister, J. N. Willis, J. R. and E. E. Mercer
Spectrochim. Acta 22 1091 (1966)
- (65) E. E. Mercer, W. A. McAllister, J. R. Durig
Inorg. Chem. 5 Nr.11 1881 (1966)
- (66) P. Gans, A. Sabatini, L. Sacconi
Coordin. Chem. Rev. 1 187 (1966)
- (67) A. Stern, H. Mulhaupt
Chem. Rev. 60 185 (1960)
- (68) K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic
and Coordination Compounds,
John Wiley & Sons, New York, 3.Ed., 1977
- (69) M. Maurice EUR 4133e (1969)
- (70) L. Lindner, A. von Baeckmann
KfK-Bericht 701, 1967
- (71) J. Drummond, R. A. Grant
Talanta 13 477 (1966)
- (72) J. Corpel, F. Regnaud
Anal. Chim. Acta 35 508 (1966)
- (73) J. J. Katz, G. T. Seaborg, The Chemistry of the Actinide Elements
Wiley, New York, S.328, 1957
- (74) J. Hainzl, Mathematik für Naturwissenschaftler
B. G. Teubner, Stuttgart, 1974
-
- (75) K. Doerffel, Beurteilung von Analysenverfahren und
Analysenergebnissen
Springer, Berlin, 1965
- (76) D. Irish, H. Chen.
J. of Phys. Chem. 74 Nr.21 3796 (1970)

- (77) A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Kap. 3
Verlag Chemie, Weinheim, 1964
- (78) D. Margerison in "Chemical Kinetics",
C. H. Bamford, C. Tipper (Eds.), Band 1, Kap. 5
Elsevier, Amsterdam, 1969
- (79) P. W. Atkins, Physikalische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim, 1987
- (80) A. D. Gel'man, V. P. Zajceva
Soviet Radiochem. 7 48 (1965)
- (81) A. D. Gel'man, V. P. Zajceva
Radiokhimiya 7 Nr.1 56 (1965)

10. Anhang

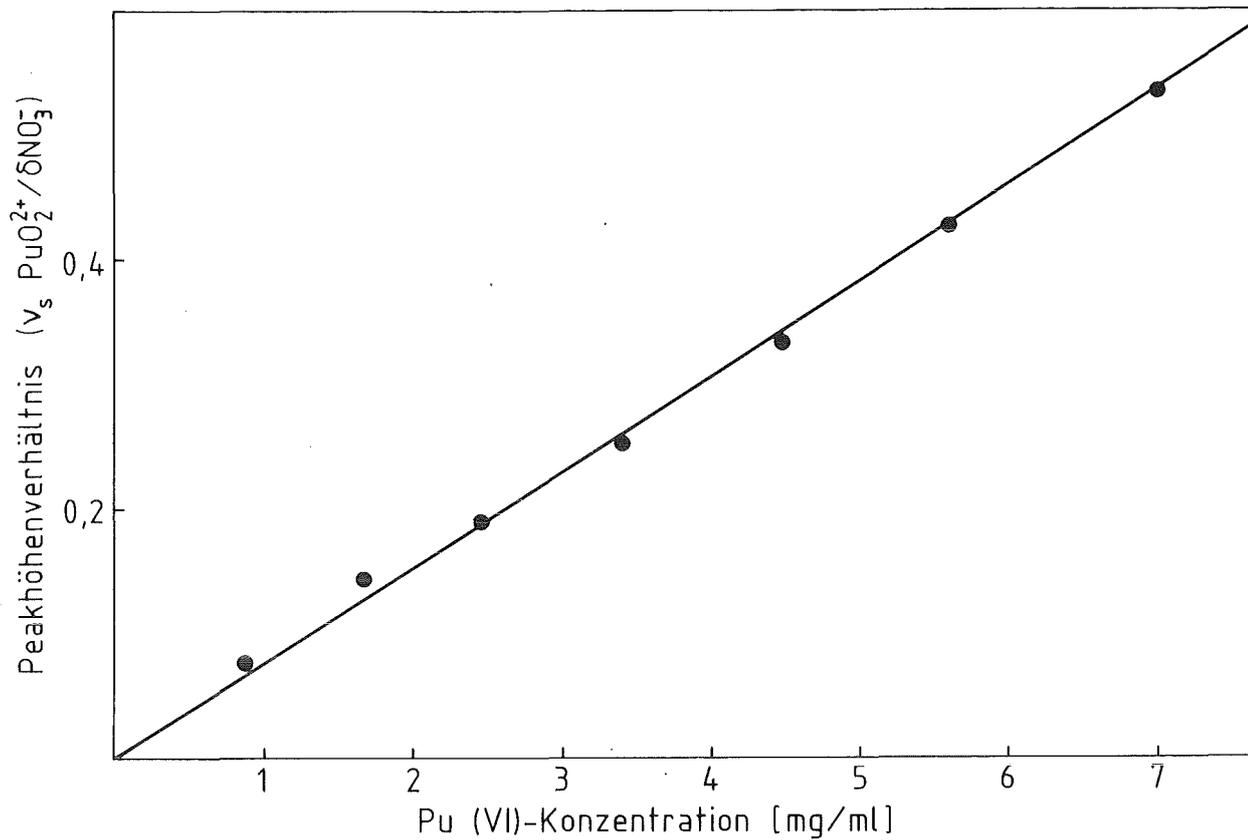


Abbildung 32. Eichgerade "a": $r = 0.9984$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	Peakhöhenverhältnis $H_{vs}(PuO_2^{2+})/H_{\delta}(NO_3^-)$
7.00	0.5340
5.60	0.4300
4.48	0.3333
3.40	0.2525
2.45	0.1901
1.67	0.1456
0.87	0.0760

Tabelle 21. : Eichgerade "a." LRS

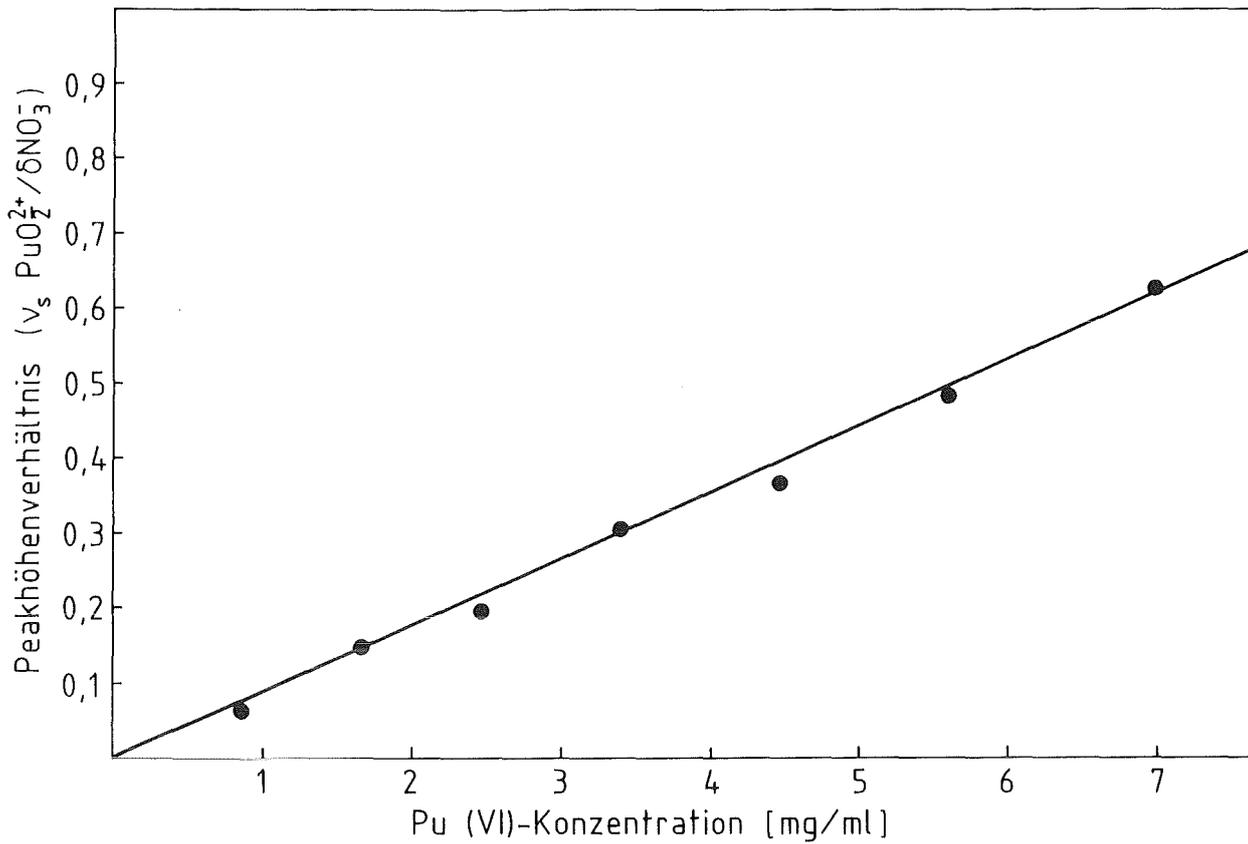


Abbildung 33. Eichgerade "b": $r = 0.9965$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	Peakhöhenverhältnis $H_{v_s}(\text{PuO}_2^{2+})/H_{\delta}(\text{NO}_3^-)$
7.00	0.6202
5.60	0.4886
4.48	0.3700
3.40	0.3235
2.45	0.1941
1.67	0.1482
0.87	0.0654

Tabelle 22. : Eichgerade "b." LRS

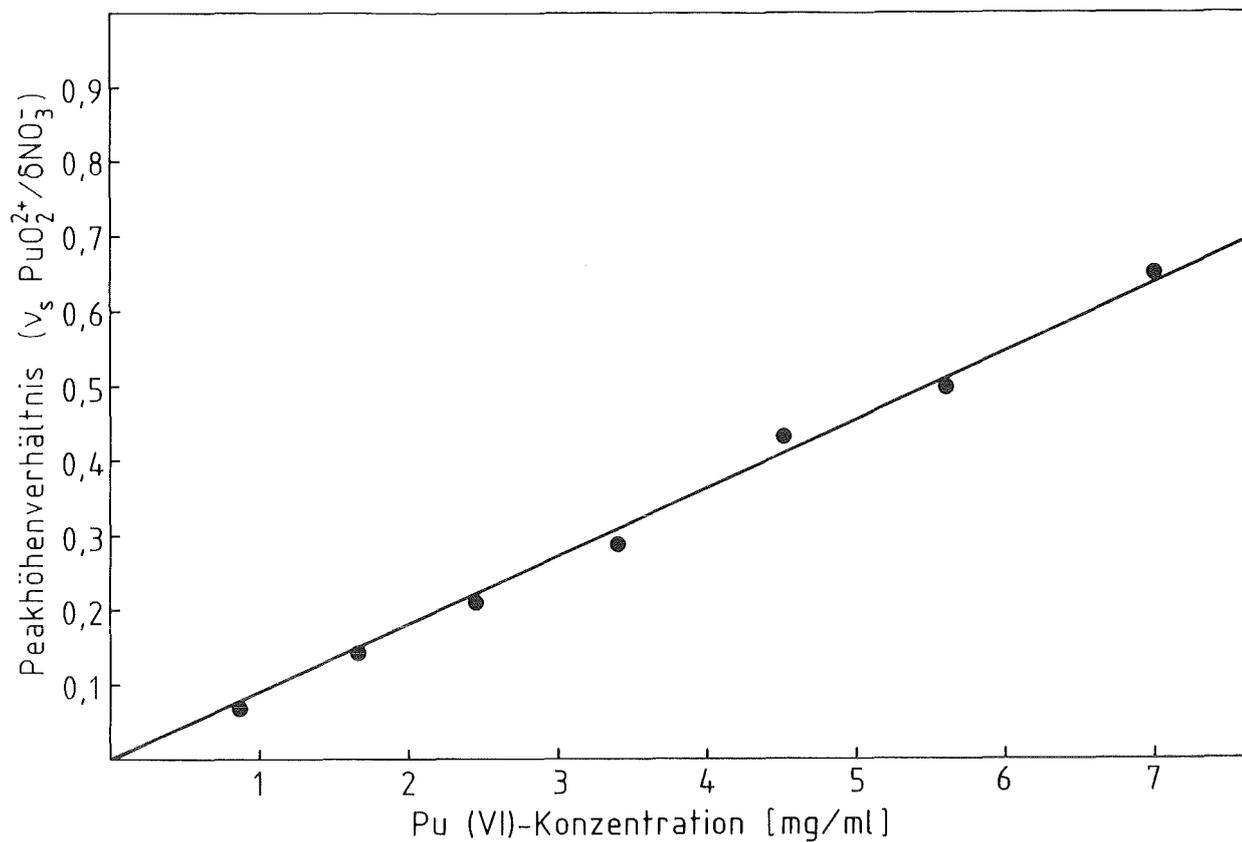


Abbildung 34. Eichgerade "c": $r = 0.9955$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	Peakhöhenverhältnis $H_{vs}(\text{PuO}_2^{2+})/H_{\delta}(\text{NO}_3^-)$
7.00	0.6582
5.60	0.4939
4.48	0.4335
3.40	0.2698
2.45	0.2156
1.67	0.1415
0.87	0.0672

Tabelle 23. : Eichgerade "c." LRS

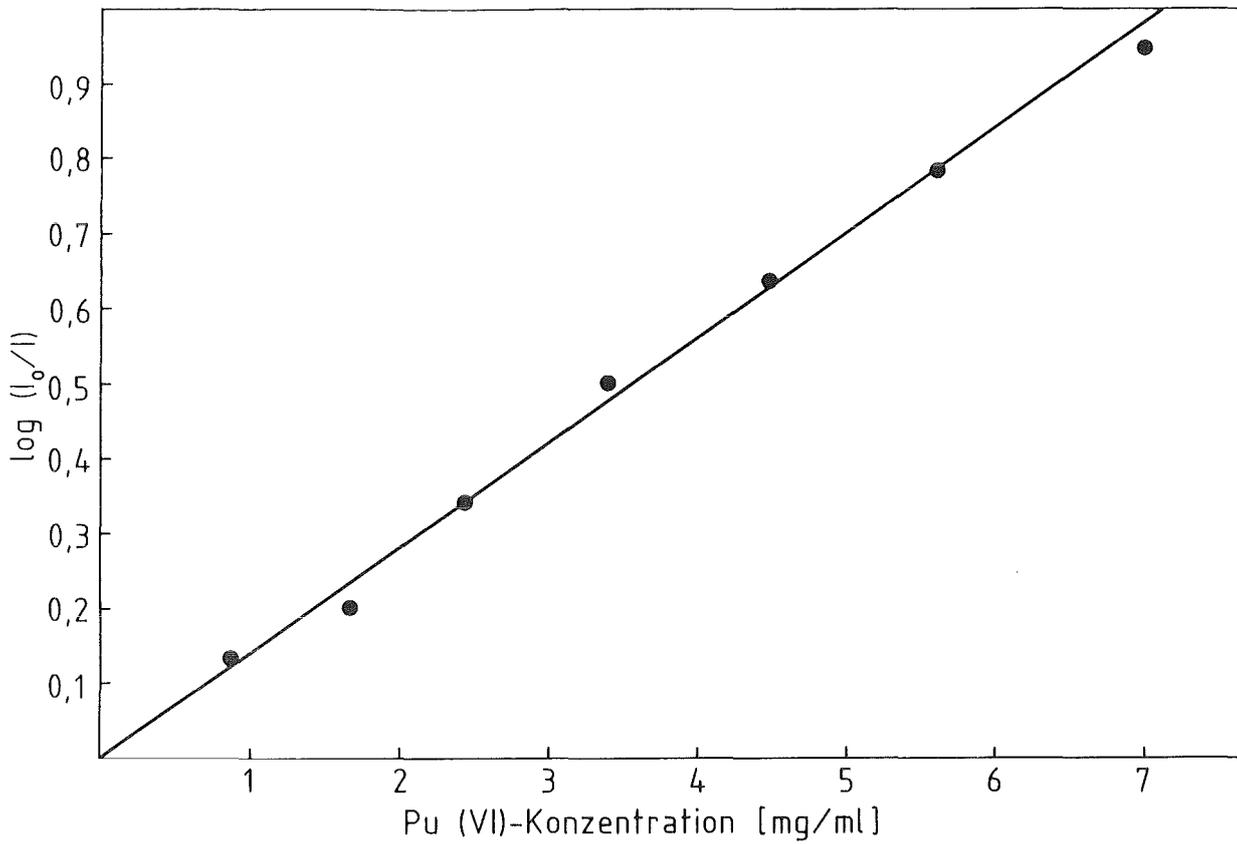


Abbildung 35. Eichgerade "d": $r=0.9978$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	$\log(I_0/I)$
7.00	11.3	0.9479
5.60	16.3	0.7878
4.48	23.0	0.6383
3.40	31.7	0.4989
2.45	45.7	0.3401
1.67	62.4	0.2048
0.87	75.6	0.1215

Tabelle 24. : Eichgerade "d." Photometrie. Interferenzfilter 830 nm.

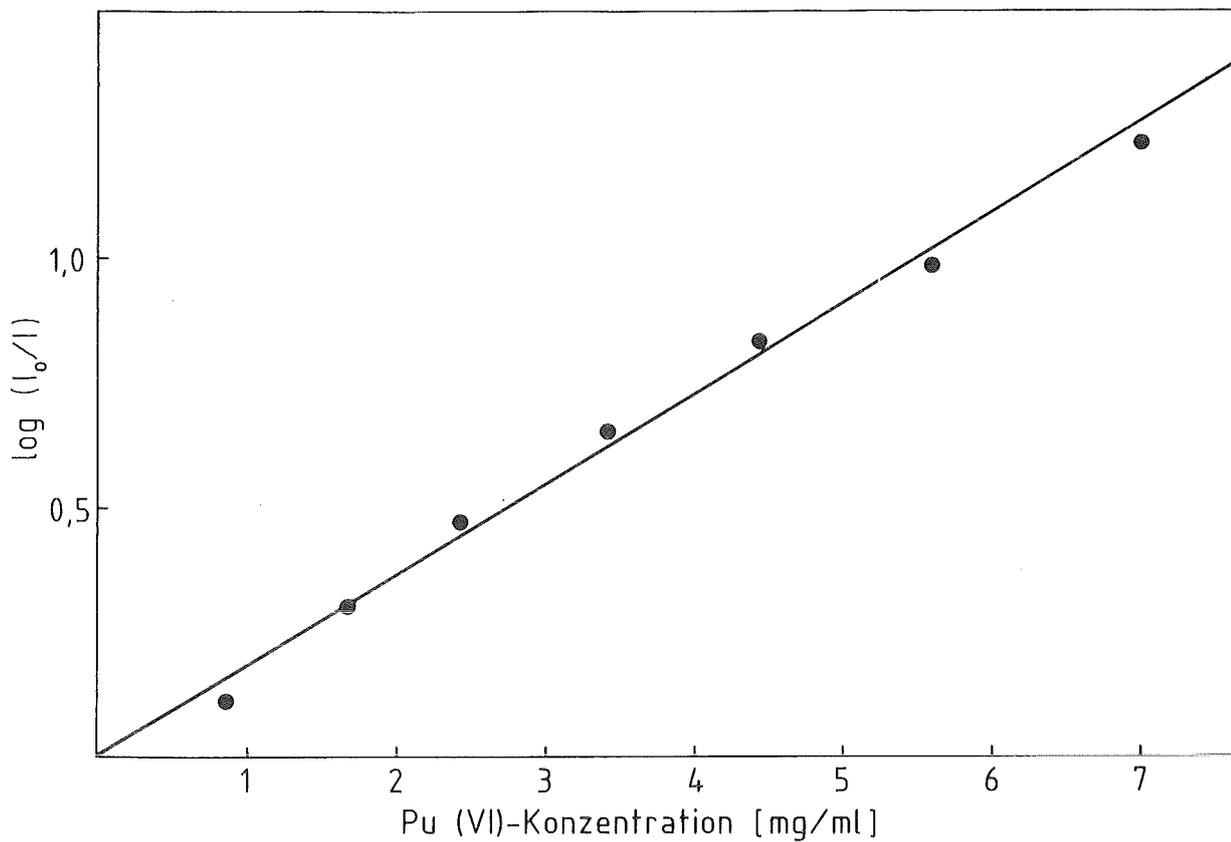


Abbildung 36. Eichgerade "e": $r = 0.9965$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	$\log(I_0/I)$
7.00	5.8	1.2366
5.60	10.3	0.9872
4.48	14.3	0.8447
3.40	22.3	0.6517
2.45	33.9	0.4698
1.67	49.4	0.3063
0.87	76.7	0.1152

Tabelle 25. : Eichgerade "e." Photometrie. Interferenzfilter 830 nm.

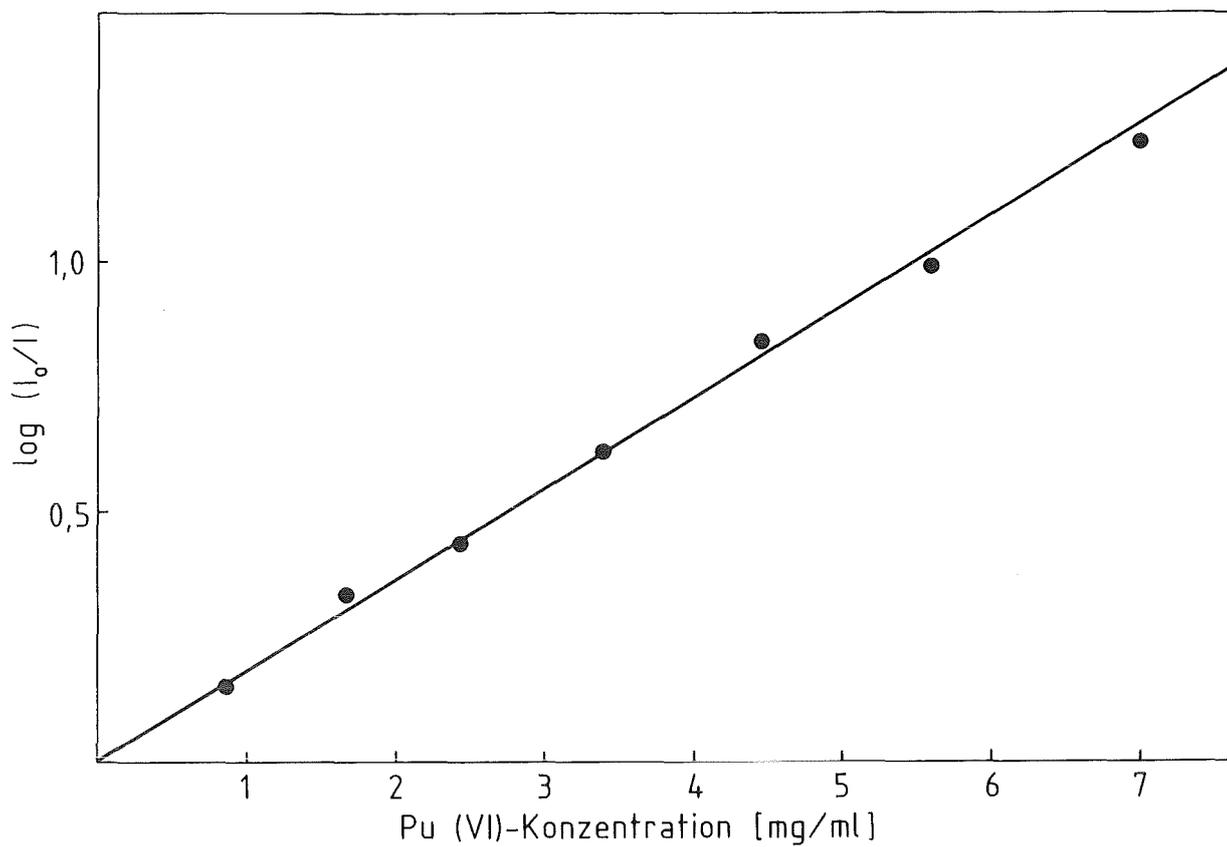


Abbildung 37. Eichgerade "f": $r = 0.9965$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	$\log(I_0/I)$
7.00	5.7	1.2441
5.60	10.3	0.9872
4.48	14.2	0.8477
3.40	22.2	0.6536
2.45	33.8	0.4711
1.67	49.4	0.3063
0.87	76.6	0.1158

Tabelle 26. : Eichgerade "f." Photometrie. Interferenzfilter 830 nm.

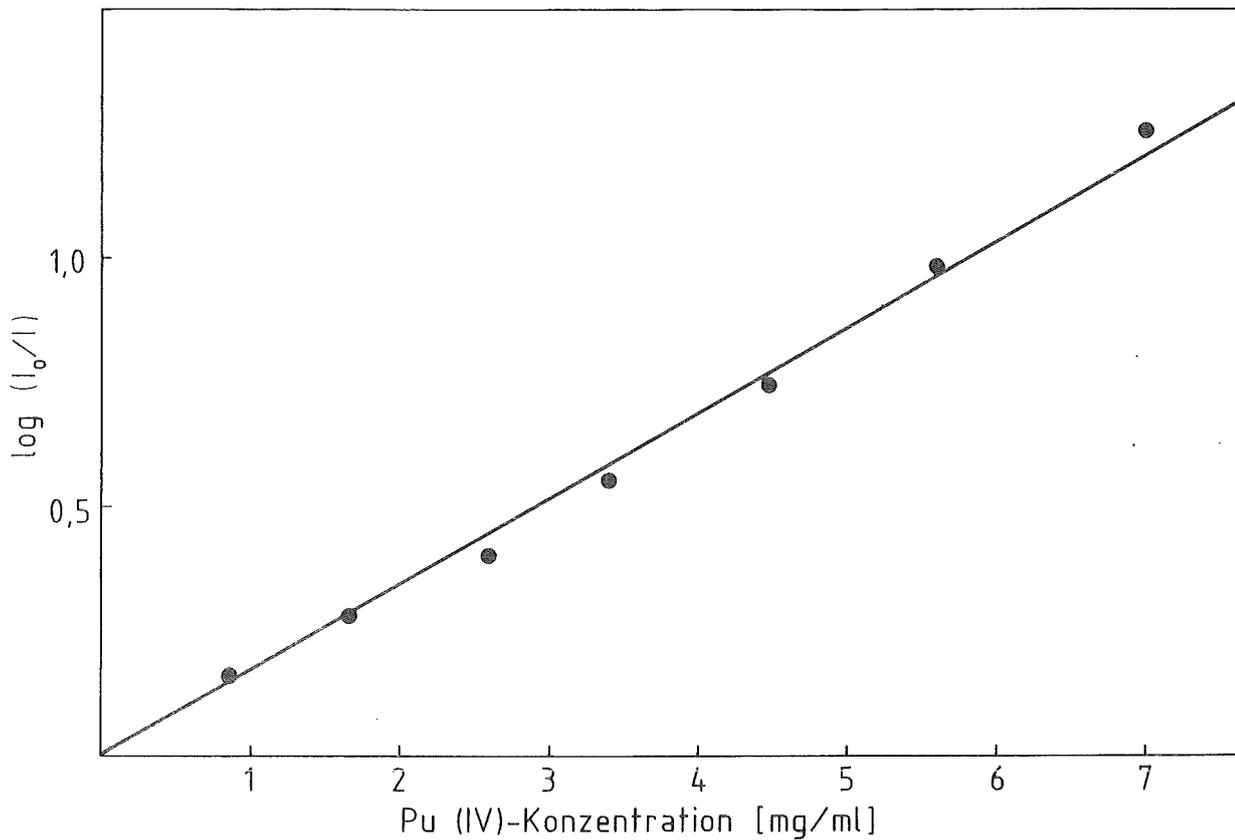


Abbildung 38. Eichgerade "g": $r=0.9979$

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	log(I ₀ /I)
7.00	5.7	1.2441
5.60	10.7	0.9706
4.48	18.3	0.7375
3.40	28.2	0.5498
2.45	39.9	0.3990
1.67	52.6	0.2790
0.87	68.9	0.1618

Tabelle 27. : Eichgerade "g." Photometrie. Interferenzfilter 470 nm.

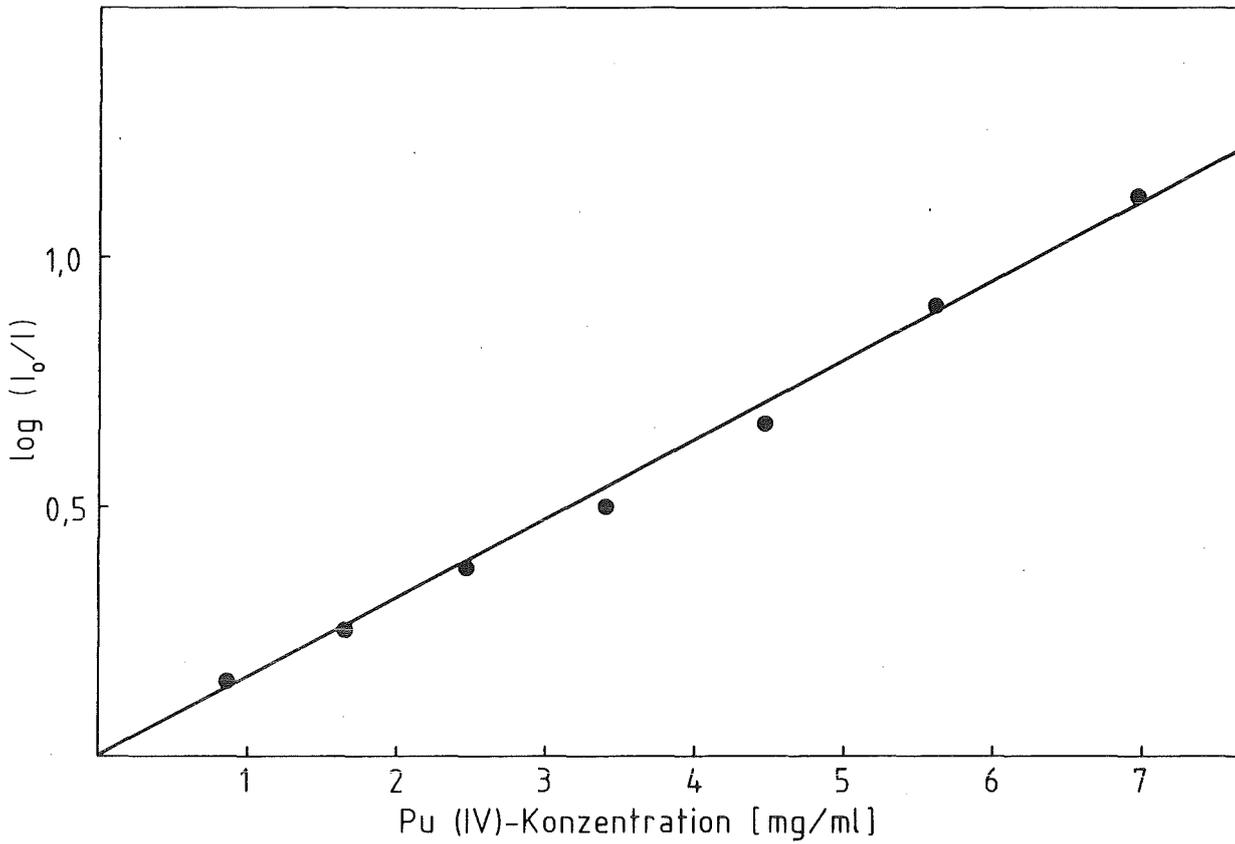


Abbildung 39. Eichgerade "h": $r = 0.9984$

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	log(I₀/I)
7.00	7.6	1.1192
5.60	12.6	0.8996
4.48	20.8	0.6819
3.40	31.3	0.5045
2.45	42.9	0.3675
1.67	55.3	0.2573
0.87	70.8	0.1500

Tabelle 28. : Eichgerade "h." Photometrie. Interferenzfilter 470 nm.

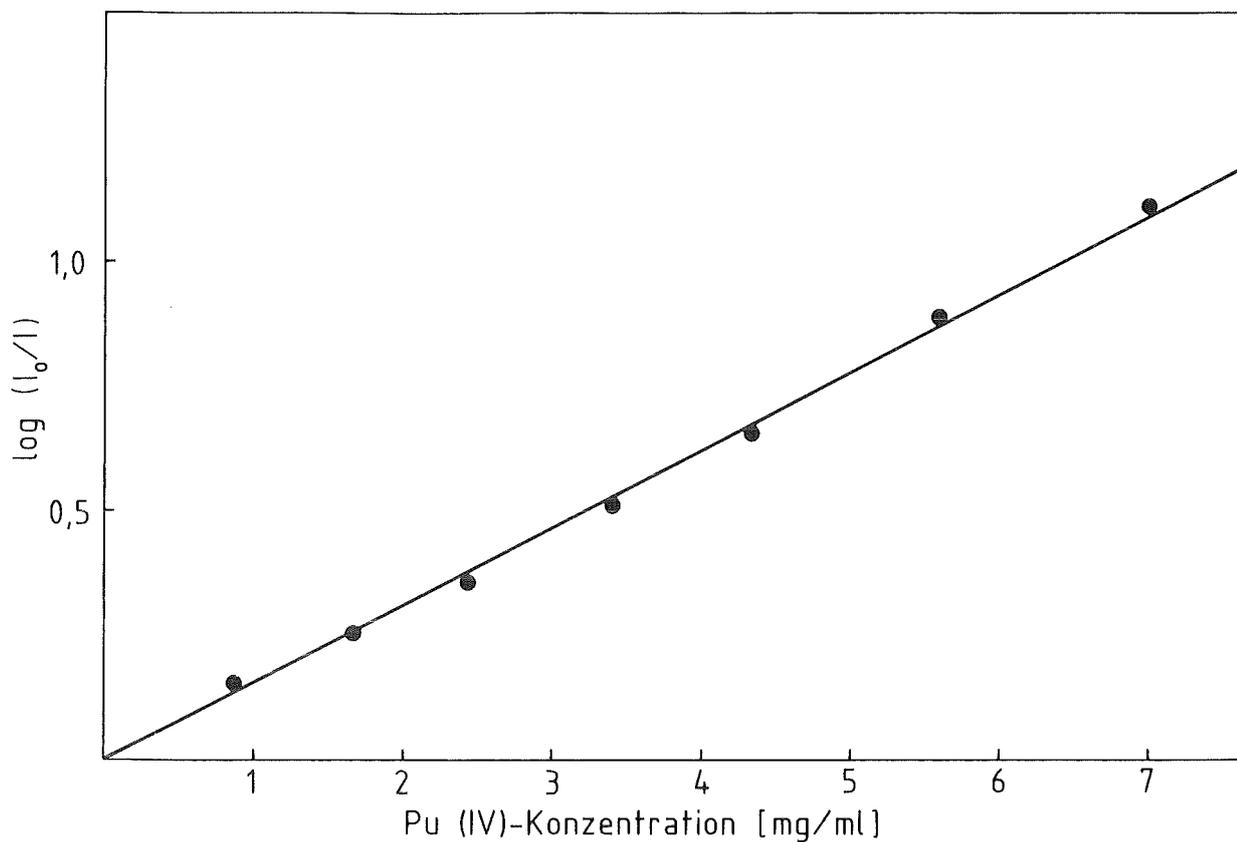


Abbildung 40. Eichgerade "i": $r = 0.9971$

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	$\log(I_0/I)$
7.00	7.7	1.1135
5.60	12.8	0.8928
4.48	21.7	0.6635
3.40	32.2	0.4921
2.45	43.5	0.3615
1.67	55.5	0.2557
0.87	69.4	0.1586

Tabelle 29. : Eichgerade "i." Photometrie. Interferenzfilter 660 nm.

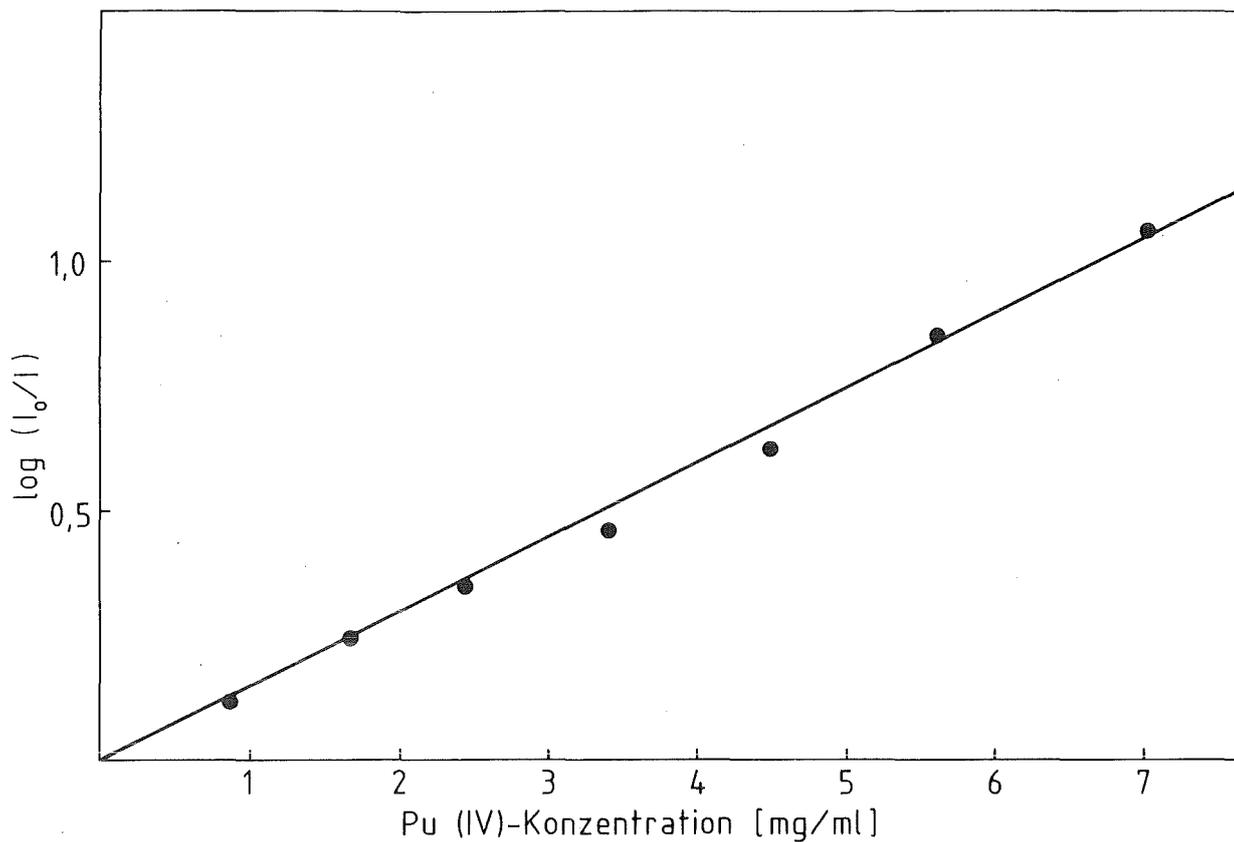


Abbildung 41. Eichgerade "j": $r = 0.9957$

Pu(IV)-Konzentration [mg/ml]	I am Photometerdisplay	$\log(I_0/I)$
7.00	8.7	1.0605
5.60	14.0	0.8539
4.48	23.6	0.6271
3.40	34.5	0.4622
2.45	45.1	0.3458
1.67	56.5	0.2480
0.87	68.9	0.1618

Tabelle 30. : Eichgerade "j." Photometrie. Interferenzfilter 660 nm.

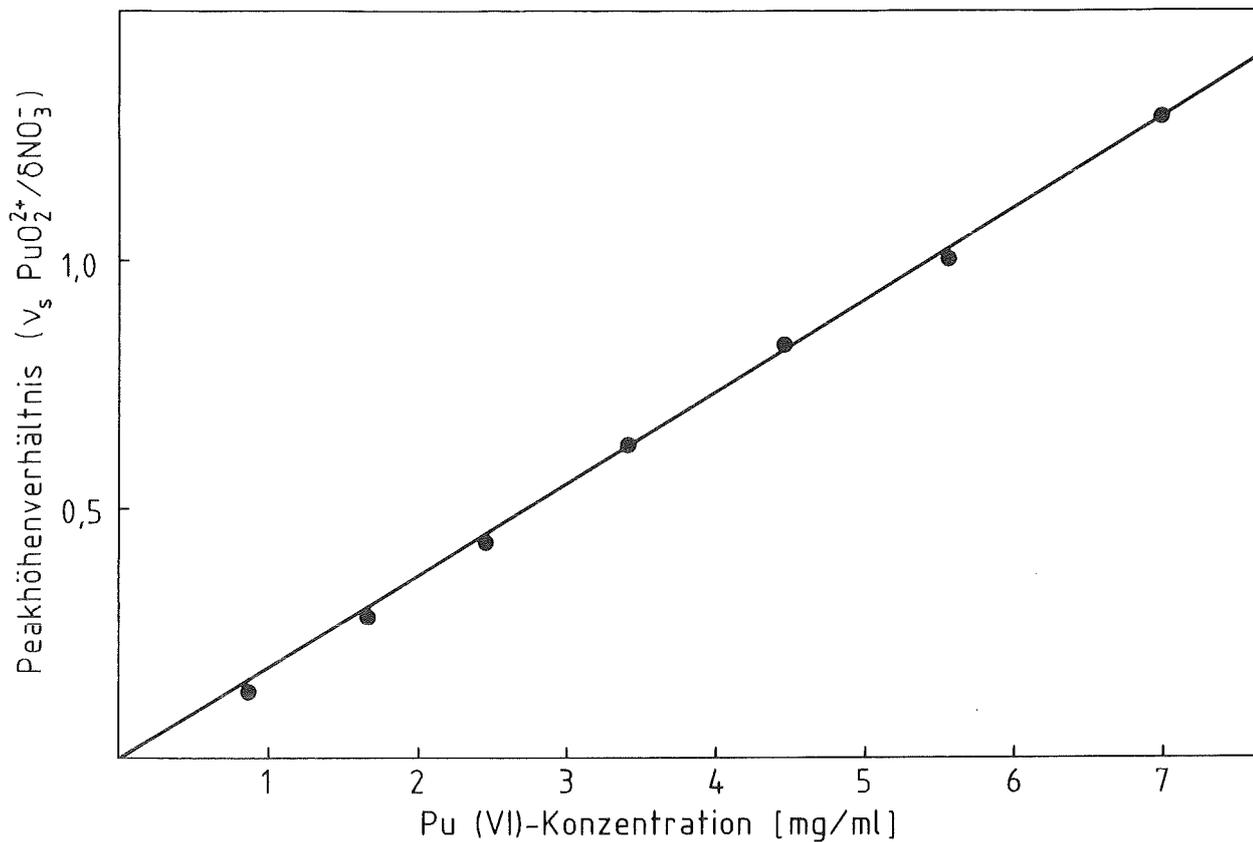


Abbildung 42. Eichgerade "k": $r = 0.9996$

Pu(VI)-Konzentration [mg/ml]	Peakhöhenverhältnis $H_{vs}(PuO_2^{2+})/H_{\delta}(NO_3^-)$
7.00	1.2889
5.60	1.0053
4.48	0.8263
3.40	0.6283
2.45	0.4316
1.67	0.2879
0.87	0.1368

Tabelle 31. : Eichgerade "k." LRS