



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7083

**Laser-induzierte
Breakdown Detektion (LIBD):
Quantifizierung der
Kolloidbildung vierwertiger
Actiniden und Homologen**

C. Bitea

Institut für Nukleare EntsorgungX

Februar 2005

**Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft**

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7083

**Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD):
Quantifizierung der Kolloidbildung vierwertiger
Actiniden und Homologen***

Claudia Bitea

Institut für Nukleare Entsorgung

* von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2005

Impressum der Print-Ausgabe:

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-070830

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist die Anwendung der Laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) zur Untersuchung von Kolloidbildungsprozessen vierwertiger Actiniden und Homologen. LIBD ist eine hochempfindliche Detektionsmethode zur Bestimmung der Größe und Anzahldichte aquatischer Kolloide. Die Methode beruht auf dem dielektrischen Zusammenbruch („breakdown“) in Materie durch die Absorption eines Laserstrahles. Im Fokus des Laserstrahles wird eine so hohe Energiedichte erzeugt, dass ein Plasma entsteht. Durch die Einstellung der geeigneten Laserpulsenergie lassen sich die kolloidalen Partikel, die in den Fokusbereich diffundieren, über die gebildete Druckwelle mit hoher Selektivität detektieren.

Drei Hauptanwendungen der LIBD werden behandelt:

Die Agglomeration von ZrO_2 -Partikeln bei den für aquatische Systeme typischen Partikelkonzentrationen wird mit LIBD im Bereich $2.6 \cdot 10^6 - 3.4 \cdot 10^8$ Partikel/cm³ untersucht. Bei pH_{IEP} 8.20 (Isoelektrischer Punkt) und $I = 0.1$ M $NaClO_4$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen Aggregationsrate und Partikelkonzentration bis zu einer Konzentration von $2.6 \cdot 10^6$ Partikel/cm³ bestätigt. Das spricht für eine diffusionslimitierte Agglomeration von ZrO_2 -Kolloiden bei pH_{IEP} . Die erhaltene Agglomerationsratenkonstanten werden mit der Smoluchowski-Konstante für die schnelle Aggregation verglichen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem diffusionslimitierten Agglomerationsmodell von Smoluchowsky.

Die durch Hydrolyse und Polynukleationsreaktionen verursachte Bildung von Th(IV)-Kolloiden und deren Langzeit-Stabilität wird bei Th-Gesamtkonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-2} M im Bereich $pH_c = 3 - 5$ in 0.5 M $NaCl$ mit LIBD ermittelt. Die Verdünnung einer kolloidalen Th(IV)-Suspension bei konstantem pH_c -Wert unterhalb der Löslichkeitsgrenze von $Th(OH)_4(am)$ führt wie erwartet zur Auflösung der Eigenkolloide in mononukleare oder oligomere Th(IV)-Spezies. Die LIBD-Langzeituntersuchungen der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen, die aus der coulometrischen pH-Titration resultierten, zeigen, dass sich nach wenigen Wochen ein stationäres Gleichgewicht zwischen frisch erzeugten Th(IV)-Kolloiden und ionischen Spezies einstellt. Die kolloidalen Th(IV)-Suspensionen erweisen sich innerhalb des Untersuchungszeitraumes von bis zu 490 Tagen als stabil in Bezug auf Konzentration und Partikelgröße.

Die Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV) wird in 0.5 M $HCl / NaCl$ anhand LIBD und UV/Vis/NIR-Absorptionsspektroskopie ermittelt. In Verdünnungs-Titrationsexperimenten wird der pH_c -Wert im Bereich 0 - 2.4 und die Pu-Gesamtkonzentration im Bereich $1.2 \cdot 10^{-3} - 5.3 \cdot 10^{-7}$ M variiert. Beim Überschreiten der Löslichkeit von $Pu(OH)_4(am)$ wird die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden mittels der LIBD nachgewiesen. Die erhaltene Löslichkeitskurve hat eine Steigung von -2, was mit der Bildung des Dihydroxokomplexes $Pu(OH)_2^{2+}$ als dominierender Spezies in diesem Bereich von pH_c und Pu-Konzentration erklärt werden kann. Das berechnete Löslichkeitsprodukt ist $\log K_{sp}^0 = -59.26 \pm 0.30$ und liegt niedriger als der von Literatur-Löslichkeitsdaten berechnete Wert. Die Dihydroxo-Spezies gehen die Kolloidbildung ein und ein Gleichgewicht wird zwischen $Pu(OH)_2^{2+}$ -Spezies und Pu(IV)-Kolloiden erreicht, das analog zu dem beobachteten Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies ist. Im Gegensatz zu den metastabilen Th(IV)-Kolloiden wird im Falle von Pu(IV)-Kolloiden eine zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration beobachtet. Die Absorptionsspektroskopie- und LIBD-Untersuchungen zeigen wie die konkurrierenden Reaktionen von Pu - zum einen die Hydrolyse und Polynukleation bis hin zur Kolloidbildung, zum anderen die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) sowie die Komplexität der Mechanismen, die thermodynamische Auswertung erschweren.

Laser induced breakdown detection (LIBD): Quantification of colloid formation of tetravalent actinides and homologues

Abstract

The aim of the present work is the use of laser induced breakdown detection (LIBD) to investigate the colloid generation of tetravalent actinides and their homologues. LIBD is a very high sensitive method to determine the particle size and concentration of aqueous colloids. The method is based on the dielectric breakdown in the matter through light absorption from a laser beam. In the focus of the laser beam, the energy density is so high, that a plasma results. Colloidal particles which diffuse in the focal region are detected by setting an appropriate laser energy. The generated plasma is detected through its expansion-generation shockwave.

Three principal LIBD applications are presented:

The agglomeration of ZrO_2 colloids is investigated by LIBD at particle concentrations typical for natural systems (range of particle concentrations between $2.6 \cdot 10^6$ - $3.4 \cdot 10^8$ particles/cm³). A linear correlation is found up to $2.6 \cdot 10^6$ particles/cm³ between aggregation rates and particle concentrations at pH_{IEP} 8.20 (isoelectric point) and an ionic strength of 0.1 M NaClO₄. The results agree with the simple diffusion limited aggregation (fast aggregation) model of Smoluchowski.

The generation of Th(IV) colloids through hydrolysis and polynucleation is investigated in 0.5 M NaCl by LIBD. The investigation of long-time stability of Th(IV) colloids is also performed at total concentrations of Th(IV) between 10^{-5} and 10^{-2} M in pH_c range 3 – 5. A dilution of Th(IV) suspension at constant pH below the solubility limit of Th(OH)₄(am) downgrades colloids to ionic species. A dilution of Th(IV) suspension with 0.5 M NaCl of neutral pH causes an increased oversaturation and colloid generation, leading to a steady state, where Th(IV) colloids are in equilibrium with ionic species. The generated Th(IV) colloids are found to remain stable up to 490 days with respect to particle concentration and size.

The hydrolysis and colloid generation of Pu(IV) is investigated in 0.5 M HCl / NaCl by LIBD and UV/Vis/NIR absorption spectroscopy. Dilution titration experiments are performed by variation of pH_c value in range 0 - 2.4 and the total concentration of Pu in range $1.2 \cdot 10^{-3}$ - $5.3 \cdot 10^{-7}$ M. Exceeding the solubility of Pu(OH)₄(am), the generation of Pu(IV) colloids can be detected by LIBD. The obtained solubility curve has a slope of -2. This can be explained through the generation of dihydroxo complexes Pu(OH)₂²⁺ as dominant species in this range of pH_c and Pu concentration. The derived solubility product is $\log K_{sp}^0 = -59.26 \pm 0.30$ and is lower than the value calculated with literature solubility data. Dihydroxo species undergo the colloid generation and an equilibrium is reached between the Pu(OH)₂²⁺ species and Pu(IV) colloids. This equilibrium is analog to that observed between colloidal and ionic Th(IV) species but, contrary to the metastable Th(IV) colloids, a decrease of particle size and concentration is observed in the case of Pu(IV) with increasing time. The combination of spectroscopic and LIBD measurements show how the competing reactions of plutonium – the hydrolysis and polynucleation with colloid generation, and on the other hand the disproportionation of Pu(IV) to Pu(III) and Pu(VI) as well as the complexity of mechanisms, complicate the thermodynamic assessment.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IV
1 Einleitung	1
2 Aquatische Kolloide: Literaturkenntnisse	4
2.1 Eigenschaften aquatischer Kolloide	4
2.2 Methoden zur Kolloidquantifizierung	22
2.2.1 Filtration und Ultrafiltration.....	22
2.2.2 Zentrifugation und Ultrazentrifugation.....	23
2.2.3 Chromatographie.....	23
2.2.4 Feldflussfraktionierung (FFF).....	23
2.2.5 Elektronenmikroskopie	24
2.2.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	25
2.2.7 Single Particle Counting (SPC).....	25
2.2.8 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS).....	26
2.2.9 UV / Vis - Absorptionsspektroskopie	28
3 Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD): Grundlagen, experimenteller Aufbau und Kalibration	32
3.1 Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown Detektion.....	32
3.1.1 Physikalische Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown Detektion	32
3.1.2 Charakteristische Laser-Parameter	35
3.2 LIBD-Instrumentierung	41
3.2.1 Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung	41
3.2.2 Kalibration der LIBD-Instrumentierung	46
3.3 LIBD-Materialabhängigkeit.....	49
4 Anwendung I: Agglomeration von ZrO₂-Kolloiden	52
4.1 Einleitung	52
4.2 Experimenteller Teil	54
4.2.1 Analytischen Methoden und Ausgangschemikalien.....	54
4.2.2 Untersuchungen mit LIBD.....	56
4.2.3 Untersuchungen mit PCS	57

4.3	Ergebnisse und Diskussion	58
4.3.1	LIBD-Ergebnisse	58
4.3.2	PCS-Ergebnisse	60
4.3.3	LIBD- und PCS-Ergebnisse	61
4.4	Schlussfolgerungen	65
5	Anwendung II: Bildung und Stabilität von Thorium(IV)-Kolloiden	66
5.1	Einleitung	67
5.2	Experimenteller Teil	70
5.2.1	Ausgangskemikalien und analytischen Methoden	70
5.2.2	Untersuchungen mit LIBD	73
5.2.3	Ultrafiltration	74
5.3	Ergebnisse und Diskussion	75
5.3.1	Auflösung und Bildung von Th(IV)-Kolloiden als Funktion der Zeit Diskussion der LIBD-Messungen (s-Kurven) in kolloidalen Suspensionen E, F und G	75 82
5.3.2	Langzeit-Stabilität von Th(IV)-Kolloiden	83
5.3.3	Vergleich der durch Titrationsverdünnung mit 0.5 M NaCl und coulo- metrische Titration erhaltenen kolloidalen Th(IV)-Suspensionen.....	88
5.3.4	Vergleich der Ergebnisse aus der Ultrafiltration kolloidaler Th(IV)- Suspensionen von Titrationsverdünnung mit 0.5 M NaCl und coulo- metrischen Titration	89
5.4	Schlussfolgerungen	90
6	Anwendung III: Hydrolyse und Kolloidbildung von Plutonium(IV).....	92
6.1	Einleitung	92
6.1.1	Literaturdaten zur Löslichkeit von Pu(IV)	92
6.1.2	Hydrolyse- und Redoxreaktionen von Pu(IV)	94
6.1.3	Problemstellung	98
6.2	Experimenteller Teil	99
6.2.1	Ausgangskemikalien und Herstellung der Pu(IV)-Stammlösung	99
6.2.2	Verdünnung-Titrationsexperimente kombiniert mit LIBD und Absorptionsspektroskopie	103
6.2.3	Analytische Methoden.....	106
	LSC- und pH-Messungen	106
	Untersuchungen mit LIBD.....	106
	Spektroskopische Untersuchungen	107
6.3	Ergebnisse und Diskussion	110
6.3.1	Untersuchungen mit LIBD	110

Untersuchungen mit LIBD an Ausgangskemikalien und Pu(IV)- Stammlösung.....	110
Untersuchungen mit LIBD zur Pu(IV)-Kolloidbildung.....	112
Experiment A.....	113
Experiment B.....	113
Experiment C	114
Experiment D	115
Experiment E.....	116
Untersuchungen mit LIBD zur Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden.....	118
6.3.2 Spektroskopische Untersuchungen zur mononuklearen Hydrolyse von Pu(IV)	119
6.3.3 Diskussion zu thermodynamischen Untersuchungen von Pu(IV) mit LIBD und Absorptionsspektroskopie	126
6.3.4 Vergleich der mit Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl kombiniert mit LIBD und Absorptionsspektroskopie erhaltenen thermodynamischen Daten mit den Literatur-Löslichkeitsdaten von Pu(IV).....	129
6.4 Schlussfolgerungen.....	131
7 Schlussfolgerungen.....	133
8 Anhang.....	136
8.1 Experimentelles.....	136
8.2 Tabellen	140
8.3 Verzeichnis der Tabellen.....	149
8.4 Verzeichnis der Abbildungen.....	151
8.5 Verzeichnis der Abkürzungen	156
8.6 Verzeichnis der Variablen und Konstanten	157
9 Literatur.....	163

Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist die Anwendung der Laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD) zur Untersuchung von Kolloidbildungsprozessen vierwertiger Actiniden und Homologen.

LIBD ist eine hochempfindliche Detektionsmethode zur Bestimmung der Größe und Anzahldichte aquatischer Kolloide. Die Methode beruht auf dem dielektrischen Zusammenbruch („breakdown“) in Materie durch die Absorption eines Laserstrahles. Im Fokus des Laserstrahles wird so eine hohe Energiedichte erzeugt, dass ein Plasma entsteht. Durch die Einstellung der geeigneten Laserpulsenergie lassen sich die kolloidalen Partikel, die in den Fokusbereich diffundieren, über die gebildete Druckwelle mit hoher Selektivität detektieren. Die Partikelgröße lässt sich aus der „Einsatzschwelle“ der „s-Kurve“ (Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der Laserpulsenergie) erhalten, d.h. der minimalen Laserpulsenergie, die man zur Breakdown-Erzeugung benötigt. Informationen über die Partikelkonzentration lassen sich aus der statistischen Breakdown-Wahrscheinlichkeit gewinnen.

Die LIBD-Instrumentierung besteht aus einem Nd:YAG-Laser mit Frequenzverdopplung (532 nm), einem piezoelektrischen Detektor, einer CCD-Kamera und der automatischen Schrittmotorsteuerung für die Einstellung der Laserpulsenergie, welche auf dem Prinzip der Polarisationsrotation basiert. Die LIBD-Kalibration wird mit Polystyrol-Referenzkolloiden unterschiedlicher Partikelgröße (19 - 1000 nm) und Partikelkonzentrationen durchgeführt.

Drei Hauptthemen werden behandelt:

Die Agglomeration von ZrO_2 -Partikeln bei den für aquatischen Systemen typischen Partikelkonzentrationen wird mit LIBD im Bereich $2.6 \cdot 10^6 - 3.4 \cdot 10^8$ Partikel/ cm^3 untersucht. Bei $\text{pH}_{\text{IEP}} 8.20$ (Isoelektrischer Punkt) und $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$ wird ein linearer Zusammenhang zwischen Aggregationsrate und Partikelkonzentration bis zu einer Konzentration von $2.6 \cdot 10^6$ Partikeln/ cm^3 bestätigt. Das spricht für eine diffusionslimitierte Agglomeration von ZrO_2 -Kolloiden bei pH_{IEP} d.h., dass unter diesen Bedingungen keine abstoßende energetische Barriere besteht. Die erhaltene Agglomerationsratenkonstanten werden mit der Smoluchowski-Konstante für die schnelle Aggregation verglichen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem diffusionslimitierten Agglomerationsmodell von Smoluchowsky.

Die durch Hydrolyse und Polynukleationsreaktionen verursachte Bildung von Thorium(IV)-Kolloiden und deren Langzeit-Stabilität wird bei Th-Gesamtkonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-2} M im Bereich $\text{pH}_c = 3 - 5$ in 0.5 M NaCl mit LIBD ermittelt. Verdünnungstitrationen zu höheren pH_c -Werten oberhalb der Löslichkeitsgrenze von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ werden durchgeführt. Die LIBD-Langzeituntersuchungen dieser kolloidalen Th(IV)-Suspensionen zeigen, dass sich nach wenigen Wochen ein stationäres Gleichgewicht zwischen frisch erzeugten Th(IV)-Kolloiden und ionischen Spezies einstellt. Die Verdünnung einer kolloidalen Th(IV)-Suspension bei konstantem pH_c -Wert unterhalb der Löslichkeitsgrenze von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ führt wie erwartet zur Auflösung der Eigenkolloide in mononukleare oder oligomere Th(IV)-Spezies. Kolloidale Th(IV)-Suspensionen, die aus der coulometrischen pH-Titration kolloidfreier Th(IV)-Lösungen bis zur Überschreitung der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ resultierten, werden untersucht. Diese kolloidalen Th(IV)-Suspensionen erweisen sich innerhalb des

Untersuchungszeitraumes von bis zu 490 Tagen als stabil in Bezug auf Konzentration und Partikelgröße.

Die Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV) wird in 0.5 M HCl / NaCl anhand LIBD und UV / Vis / NIR - Absorptionsspektroskopie ermittelt. In Verdünnungs-Titrations-experimenten wird der pH_c -Wert im Bereich 0 - 2.4 und die Plutonium-Gesamtkonzentration im Bereich $1.2 \cdot 10^{-3}$ - $5.3 \cdot 10^{-7}$ M variiert. Beim Überschreiten der Löslichkeit von $Pu(OH)_4(am)$ wird die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden mittels der LIBD nachgewiesen. Die durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl und LIBD erhaltene Löslichkeitskurve hat eine Steigung von - 2, was mit der Bildung des Dihydroxokomplexes $Pu(OH)_2^{2+}$ als dominierender Spezies in diesem Bereich von pH_c und Pu-Konzentration erklärt werden kann. Das berechnete Löslichkeitsprodukt ist $\log K_{sp}^0 = - 59.26 \pm 0.30$ und liegt niedriger als der von Literatur-Löslichkeitsdaten berechnete Wert. Die Dyhydroxo-Spezies gehen die Kolloidbildung ein und ein Gleichgewicht wird zwischen $Pu(OH)_2^{2+}$ -Spezies und Pu(IV)-Kolloiden erreicht, das analog zu dem beobachteten Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies ist. Informationen über die zeitliche Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden (Partikelgröße und Partikelkonzentration) lassen sich ebenfalls anhand der LIBD erhalten. Im Gegensatz zu den metastabilen Th(IV)-Kolloiden, wird im Falle von Pu(IV)-Kolloiden eine zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration beobachtet. Die Absorptionsspektroskopie- und LIBD-Untersuchungen zeigen wie die konkurrierenden Reaktionen von Plutonium - zum einen die Hydrolyse und Polynukleation bis hin zur Kolloidbildung, zum anderen die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) sowie die Komplexität der Mechanismen, die thermodynamische Auswertung erschweren.

1 Einleitung

Um bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen einen sicheren Einschluss von Schadstoffen zu gewährleisten, bzw. deren Abschluss von der Biosphäre abzusichern, ist ein Multibarrierenkonzept entwickelt worden. In einem nuklearen Endlager können die folgenden Barrieren beschrieben werden [Kim 01]:

- die technische Barriere, bestehend aus dem Abfallprodukt, d.h. abgebranntem Brennstoff, HAW-Glas und Behälter (Stahlgussbehälter);
- die geotechnische Barriere, bestehend aus dem Versatzmaterial (Salzgrus, Bentonite oder anderen abhängig vom Endlagerkonzept), untertägigem Dammsystem und Bohrlochverschlüssen;
- die geologische Barriere, bestehend aus dem Wirtsgestein (Salz, Granit) und dem Aquifer im Deckgebirge.

Für jede dieser Barrieren benötigt man die Untersuchung der Prozesse, die zu Mobilisierung oder Immobilisierung von Radionukliden führen und durch das geochemische Milieu bestimmt werden. Eine Vielfalt von Prozessen, wie Redoxreaktionen, Hydrolyse, Komplexbildung, Sorption / Desorption und Kolloidbildung muss in Betracht gezogen werden [Kim 00]. Daraus werden die Raten der Mobilisierung und Immobilisierung von Radionukliden an jeder Barriere berechnet und letztendlich die Quellterme für die Freisetzung der Radionuklide abgeleitet.

In natürlichen Grundwässern spielen Kolloide eine dominierende Rolle als Träger für die Migration von Schadstoffen allgemein, z.B. für Schwermetalle [Bau 00] aber auch für Radionuklide [Kim 94, Kim 00, Kim 01]. Bei der Nevada Bomben-Teststätte wurde beobachtet, dass Plutonium mit unerwartet hohen Raten über große Distanzen im Aquifer migriert [Hon 99]. Dies wurde durch die Bildung von Pseudokolloiden erklärt, die durch Sorption von Radionukliden an bestehenden organischen oder anorganischen Grundwasserkolloiden sowie durch Keimbildung in übersättigten Mineralphasen entstehen [Rya 96]. In natürlichen aquatischen Systemen erstreckt sich die Partikelgröße über mehrere Größenordnungen zwischen 1 nm und mehreren

Mikron [Deg 96] und typischen Konzentrationen zwischen 10^5 - 10^{15} Partikeln/L Wasser [Kim 92].

Neben den Pseudokolloiden sind aber auch sogenannte Eigenkolloide von großer Bedeutung. In Grundwässern ist das geochemische Verhalten der Actiniden von der Oxidationsstufe stark abhängig. Generell liegen die Actiniden im reduzierenden Milieu der tiefen Grundwässer als drei-, bzw. vierwertige Spezies vor. Zur Modellierung der Gleichgewichtsreaktionen in endlagerrelevanten aquatischen Systemen richtet sich besonderes Interesse auf die aquatische Chemie vierwertiger Actiniden, welche die höchste Tendenz zur Kolloidbildung besitzen. Die Bildung der Kolloide ist durch die Hydrolyse und Polynukleationsreaktionen sowie durch die Komplexierung mit unterschiedlichen Anionen verursacht. Je nach Grundwasser können die anwesenden Liganden entweder in anorganischer (Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) oder organischer (Huminstoffe, organische Abbauprodukte aus biologischen Prozessen) Form vorliegen. So werden z.B. tetravalente Schwermetalle wie Zr(IV) und Th(IV) als Huminkolloide stabilisiert [Kim 01].

Kolloide können durch Größen- und Ladungsausschluss nicht in die Poren des Wirtsgesteins eindringen und migrieren dadurch schneller als das Wasser selbst. Die Wechselwirkung der Actiniden mit Kolloiden kann zu irreversiblen Bindungen führen, die eine große Mobilität von Radionukliden bewirkt.

Die experimentellen Beobachtungen zeigen, dass die Anwesenheit der Kolloide zur Zunahme der gesamten Actinidkonzentration oberhalb der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze und damit zum Anstieg von Actinidkonzentration in Grundwassersystem führen kann [Zha 97]. In diesem Zusammenhang, stellen sich die Fragen [Sch 02]:

- Sind die Kolloide stabil unter gegebenen geochemischen Bedingungen?
- Reagieren die Radionuklide mit den Kolloiden?
- Sind die an Kolloiden gebundenen Radionuklide mobile Spezies?

Um diese Fragen zu beantworten, ist die Charakterisierung kolloidaler Systeme und deren Stabilität erforderlich. Die Frage, ob kolloidale Spezies eine relevante Rolle für den Radionuklidquellterm spielen, kann erst beantwortet werden, wenn die Bildungsmechanismen aufgeklärt und die entstehenden Kolloide quantifiziert werden. Eine endgültige Bewertung der Bedeutung kolloidaler Radionuklidspezies kann erst erfolgen, wenn quantitative Aussagen zu ihrer Stabilität und Mobilität vorliegen und wenn die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Laborexperimenten auf reale Bedingungen bewiesen ist. Aus den Beobachtungen der Korrosionsexperimente ergibt sich als Konsequenz, dass der Stabilität auftretender Kolloide eine ganz entscheidende Bedeutung zukommt.

Die im folgenden beschriebenen Arbeiten haben den wissenschaftlichen Charakter von Grundlagenforschung, sind aber gleichzeitig fest eingebunden in die Aufgabenstellung des Instituts, nämlich die Erbringung des Sicherheitsnachweises nuklearer Endlager und liefern wichtige Eingangsparameter für diesbezügliche Modellierung. Der Nachweis anorganischer Kolloide der vierwertigen Actiniden durch klassische Detektionsmethoden (Lichtstreuung) gestaltet sich sehr schwierig. Die im INE [Bun 99, Kno 96] entwickelte Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD) ermöglicht eine Quantifizierung der Kolloide auch bei den in Grundwässern vorliegenden niedrigen Konzentrationen. Die mit LIBD erreichbare Nachweisgrenze ist um bis zu acht Größenordnungen besser als bei den klassischen Lichtstreuungsmethoden. Das Anwendungspotential der LIBD kommt bei den Stabilitätsuntersuchungen (Zr(IV)) sowie der Quantifizierung der Kolloide bei der Hydrolyse und Polynukleation vierwertiger Actiniden (Th(IV) und Pu(IV)) zum tragen.

2 Aquatische Kolloide: Literaturkenntnisse

2.1 Eigenschaften aquatischer Kolloide

Ein *kolloidales System* stellt ein mehrphasiges (heterogenes) System dar, in dem zumindest eine der Phasen sich in der Form sehr kleiner Partikel befindet. Man definiert den Bereich der Kolloide über eine Partikelgröße von 1 - 1000 nm, d.h. oberhalb des Bereiches einfacher Moleküle oder Oligomere. Um kolloidale Systeme von gewöhnlichen Lösungen zu unterscheiden, führte 1843 Selmi den Begriff „Pseudo-Lösungen“ ein. Das Wort „Kolloid“ wurde zum ersten Mal in Arbeiten von Graham (1861) erwähnt und leitet sich ab von dem griechischem Wort „colla“, d.h. Leim. Bereits 1857 untersuchte Faraday die Farbänderung kolloidalen Goldsol und beobachtete das Auftreten von Streulicht. 1869 bestätigte Tyndall diese wichtige Eigenschaft von Kolloiden: Licht wird in einem kolloidalen System gestreut, während in echten Lösungen dieser Effekt nicht beobachtet wird. In diesem Zusammenhang wird häufig der Begriff „Dispersion“ als Synonym für kolloidale Systeme benutzt. Die Dispersionen von Festkörpern in Flüssigkeiten heißen *Suspensionen* oder *Sole*, Dispersionen zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten *Emulsionen*.

Typisch für kolloidale Systeme ist die große Grenzfläche zwischen den Phasen, deren Maß das Oberflächen zu Volumen Verhältnis ist. Die aktive Oberfläche zwischen dispergierter Phase (1) und Dispersionsmittel (2) berechnet sich zu [Chi 69]:

$$S_1 = \frac{S_{12}}{V_1} \quad (2.1)$$

wobei s_{12} die Oberfläche der Phase (1) ist und V_1 dem Volumen der dispergierten Phase entspricht. Für sphärische Teilchen mit Radius r ergibt sich: $s_{12} = 4\pi r^2$ sowie $V_1 = 4\pi r^3/3$, und somit:

$$S_1 = \frac{3}{r} \quad (2.2)$$

In der Praxis wird die spezifische Oberfläche allerdings häufiger auf die Masse bezogen angegeben, also unter Zuhilfenahme der Dichte ρ :

$$S_1 = \frac{S_{12}}{V_1 \rho} \quad (2.3)$$

und hat dementsprechend die Einheit m^2/g . Typische Werte liegen im Bereich 1 - 10 m^2/g und erklären die hohe Reaktivität solcher Systeme. Obige Definition kann auch auf nichtsphärische Teilchen erweitert werden. Für eine beliebige geometrische Form des Teilchens, gilt:

$$S_1 = \frac{\beta}{\delta} \quad (2.4)$$

wobei δ die lineare Partikelgröße darstellt und der numerische Koeffizient β von der Partikelmorphologie abhängt. Mit Hilfe der Größe δ definiert man den Dispersionskoeffizienten:

$$\Delta = \frac{1}{\delta} \quad (2.5)$$

Ist n_s die Anzahl von Molekülen an der Oberfläche eines dispergierten Teilchens und n_v die Zahl der Moleküle in dessen gesamten Volumen, so bildet das Verhältnis beider Größen die spezifische Oberfläche der dispergierten Phase (1):

$$S_1 = K \frac{n_s}{n_v} \quad (2.6)$$

wobei K ein Proportionalitätsfaktor ist.

Wie aus Gleichung (2.6) ersichtlich, steigt mit zunehmender spezifischer Oberfläche, die relative Anzahl n_s der Moleküle an der Oberfläche und dementsprechend sinkt die Zahl n_v der Moleküle im Volumen. Während die Moleküle im Volumen der Phase symmetrisch von ihren Nachbarmolekülen angezogen werden und damit auch die

Zwischenkräfte kompensiert werden, weisen aufgrund der ungesättigten Kräfte die Oberflächenmoleküle eine Überschussenergie auf. Eine Erhöhung des Dispersionskoeffizienten (also eine Abnahme der Teilchengröße) führt daher zur Zunahme freier Energie des Systems. Gemäß des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes entwickelt sich jedes System zu einem Zustand maximaler Entropie, also minimaler Gibbs-Energie. Dies kommt einer spontanen Verminderung der spezifischen Oberfläche gleich. Die Partikel nähern sich einander an und agglomerieren. Mikroskopisch bedeutet das folgende Entwicklung [Chi 69]:

Ultramikro-heterogenes System => Mikro-heterogenes System => Heterogenes System

Letztendlich wird das kolloidale System zerstört und wandelt sich in ein heterogenes System um mit minimaler Trennungsoberfläche zwischen seinen Phasen. Daher sind kolloidale Systeme im Prinzip thermodynamisch bestenfalls metastabil (wenn auch u.U. auf extrem großen Zeitskalen).

Ein maßgeblicher Faktor für die Tendenz eines kolloidalen Systems zur Agglomeration ist die Beweglichkeit der Partikel aufgrund der Brownschen Molekularbewegung. Diese führt zu einer ungerichteten Diffusion von Partikeln [Ein 08], die durch die Diffusionskonstante D' quantifiziert und vom Partikelradius r , bzw. von der dynamischen Viskosität η abhängig ist:

$$D' = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (2.7)$$

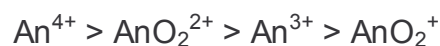
wobei k_B die Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) und T die absolute Temperatur ist. Gleichung (2.7) entspricht dem Stokes-Einstein Gesetz, welches die Diffusion kugelförmiger Partikel beschreibt. r ist hierbei der effektive hydrodynamische Partikelradius, der vom Strömungswiderstand des Teilchens und der umgebenden Hülle abhängt und im Allgemeinen ungleich dem reinen geometrischen Radius ist.

Wenn die Größe aller Partikel im System dieselbe ist, nennt man das System *monomodal* und es wird durch einen einzigen Wert des Dispersionskoeffizienten

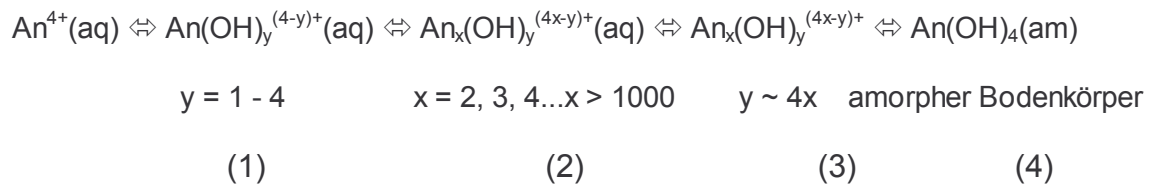
charakterisiert. Oftmals jedoch besitzen die kolloidalen Partikel eine breite Größenverteilung und werden dann als *polymodale* Dispersion bezeichnet.

Kolloide besitzen keine homogene Zusammensetzung und stellen keine einheitliche Stoffklasse dar. Außer nach ihrer Größe und Morphologie (s. oben) kann man sie auf verschiedene Art und Weise kategorisieren: In natürlichen Grundwassersystemen unterscheidet man zwischen *anorganischen* Kolloiden z.B. Oxiden, Tonmineralien und Silikaten, Sulphiden, Phosphaten und Carbonaten [Kim 86] und *organischen* Kolloiden wie Humin- und Fulvinstoffen [Kim 90], Kolloiden mit *organischen und anorganischen* Gruppen [Kim 86, Kim 94] und *Biokolloiden* wie Viren, Bakterien oder Algen [McC 89]. Es ist ebenfalls gängig, Kolloide hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem polaren Lösungsmittel Wasser zu klassifizieren in hydrophile und hydrophobe Kolloide [Gec 99]. Hydrophile Kolloide sind z.B. gut lösliche Makromoleküle wie Proteine und Polyelektrolyte, aber auch anorganische, durch Hydrolyse-reaktionen gebildete Polymere von hochgeladenen Metallionen, z.B. amorphe Oxihydroxid-Kolloide von Al(III), Fe(III), Si(IV) und tetravalenten Actiniden wie Th(IV), Pu(IV). Als Beispiele für hydrophobe Kolloide sind organische Polymere ohne polaren Gruppen wie Polystyrol (Latexpartikel) oder kristalline Metaloxide wie ThO₂, TiO₂ oder ZrO₂ zu nennen. Solche Metaloxid-Partikel mit Agglomerations-Inhibitoren versetzt finden auch zahlreiche industrielle Anwendungen.

In natürlichen aquatischen Systemen haben Kolloide zwei Hauptquellen [Rya 96]: Zum einen entstehen sie durch Verwitterung oder mechanischen Abrieb von Mineralphasen, zum anderen durch Polymerisation oder in situ Ausfällung in übersättigten Systemen. Für die Fragestellung der Endlagersicherheit sind neben den natürlichen Kolloiden, die Radionuklide binden und transportieren können auch Eigenkolloide der Actiniden von großer Bedeutung. Speziell Systeme mit niedriger Löslichkeit bilden auch in geringen Konzentrationen Kolloide. Kapitel 5 und 6 widmen sich dieser Fragestellung im Detail, hier soll nur ein kurzer einführender Abriss gegeben werden: In natürlichen Grundwassersystemen mit pH-Werten zwischen 5 - 9 hydrolisieren Actinidionen aufgrund hoher elektrischer Ladung [Kim 91]. Die Tendenz der Anionen zur Hydrolyse folgt der Reihe [Cho 83]:



Vor allem die vierwertigen Actinidionen sind in aquatischen Systemen als freie Ionen instabil und bilden in einem ersten Schritt mono- (1) und polynukleare (2) Hydrolysespezies, bis hin zu Kolloiden mit einer Größe von oberhalb 5 nm (3) oder führen zu weiterer Ausfällung (4) gemäß folgenden Schemas:



Actinidkolloide und Modellsubstanzen, die zumeist in Form von Metalloxiden oder Hydroxiden vorliegen, werden aufgrund hydrophoben Charakters nur durch Oberflächenladung stabilisiert und sind sehr sensitiv gegenüber Elektrolytdestabilisierung [Lyk 91]. Die Stabilität dieser Systeme wird daher von pH-Wert und Ionenstärke bestimmt. Kolloide wie ThO_2 und ZrO_2 lassen sich durch die klassische Kolloidchemie (s. unten) beschreiben. Ein pH-Wert nahe dem Isoelektrischen Punkt und geeignete Ionenstärke des Grundelektrolyten bewirken Agglomeration bis zur Präzipitation und die Bildung eines Bodenkörpers. Im Gegensatz dazu sind $\text{Th}(\text{OH})_4$ -Kolloide metastabil (s. 5. Kapitel) und lassen sich mit der klassischen Stabilitätstheorie nicht beschreiben.

Bei der Entstehung von Kolloiden aus übersättigten Lösungen hängt die im Gleichgewicht erreichte mittlere Größe von der relativen Geschwindigkeit zweier konkurrierender Prozesse ab: Bildung neuer Aggregationskeime und Wachstum der Aggregate. Ist der erste Prozess langsam und der zweite schnell, so wird eine kleine Anzahl großer Partikel gebildet. Umgekehrt, wenn die Neubildung schnell, das Wachstum aber langsam ist, werden zahlreiche kleine Partikel gebildet. Die Keimbildungs-, bzw. Wachstumsmechanismen ähneln der Präzipitation [She 66].

Durch Polymerisation entstehende Kolloide werden als „Eigenkolloide“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu bilden sich „Fremdkolloide“ durch Sorption von z.B. Radionukliden an bestehenden Grundwasserkolloiden, bzw. an Kolloiden die durch Korrosion oder Erosion entstehen.

Wenn eine dielektrische Phase (Festkörper oder Flüssigkeit) mit einer polaren Flüssigkeit in Kontakt kommt, z.B. Wasser, so wird aufgrund der spezifischen Adsorption der Ionen welche ursprünglich in der polaren Flüssigkeit gelöst waren oder anhand der Dissoziation von ionisierbaren Gruppen an der Oberfläche, die Phasengrenzfläche geladen [Der 89, Isr 92]. Das Ergebnis dieser zwei Prozesse ist die Bildung elektrischer Doppelschichten, die drei Arten von Ionen enthält [Sha 80]:

- Ionen die an der Oberfläche chemisch gebunden sind. Diese stellen den Teil ionischer Gruppen dar, der auch nach der Dissoziation verbunden bleibt.
- Ionen die sehr stark von der Coulomb-Anziehung oder durch nicht-kovalente kurzreichweitige Anziehungen verbunden sind. Diese bilden die so genannte Stern-Schicht.
- Ionen die so schwach gebunden sind, dass sie der Brownschen Molekularbewegung unterliegen und den diffusen Teil der elektrischen Doppelschicht darstellen.

Die Doppelschicht kolloidaler Partikel wurde mit verschiedenen Modellen beschrieben [Sch 02]:

- Das Helmholtz Modell (1879) vergleicht die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und der mineralen Oberfläche mit einem Kondensator, welcher Ladungen speichert. Der Nachteil dieses Modells ist die fehlende Berücksichtigung von Wechselwirkungen über die erste Schicht hinaus und die Vernachlässigung des Elektrolyt-Effektes.
- Das Gouy-Chapman Modell (1910 - 1913) nimmt an, dass sich die Gegenionen wie punktförmige Ladungen verhalten und die Lösung in der Nähe der Oberfläche ein kontinuierliches Medium mit einer dielektrischen Konstante ϵ ist. Gemäß dieses Modells, werden lediglich die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche berücksichtigt und die mobilen Gegenionen werden als benachbarte diffuse Wolken an der Oberfläche betrachtet. Die Schwächen des Modells sind, dass sich die Ionen gerade nicht als punktförmige Ladungen beschreiben lassen und die dielektrische Konstante zwischen der Oberfläche und dem restlichen Volumen der Lösung variiert.
- Das Stern Modell (1924) ergibt sich als Kombination der Helmholtz und Gouy-Chapman Modelle.
- Das Graham Modell (1947) oder das Tripelschicht-Modell nimmt an, dass drei Grenzflächen vorhanden sind: Oberfläche - Innere Helmholtz Ebene - Äußere Helmholtz Ebene - Diffuse Doppelschicht. In diesem Modell, entspricht die innere

Helmholtz Ebene (inner Helmholtz plane, IHP) den spezifisch adsorbierten Ionen, bzw. die äußere Helmholtz Ebene (outer Helmholtz plane, OHP) den solvatisierten und nicht-spezifisch adsorbierten Ionen.

Die allgemein akzeptierte gegenwärtige Version der Oberflächenkomplexierungstheorie (surface complexation theory, SCT) bezüglich der Beschreibung des Grenzflächengleichgewichtes ist das „2-pK“-Modell, benannt nach der Anzahl der Gleichgewichtsreaktionen, bzw. der Anzahl der pK-Werte, welche das Grenzflächengleichgewicht bestimmen [Kal 00]. Das Modell bezieht sich auf die Protonierung, bzw. Deprotonierung der amphoterischen Oberflächengruppen $\equiv\text{MOH}$, die durch Hydratation der Metalloxid-Oberfläche resultieren:



Die Gleichgewichtskonstanten der Protonierungs- K_p , bzw. Deprotonierungsreaktion K_d können folgendermaßen geschrieben werden:

$$K_p = \exp\left(\frac{z_i' \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T}\right) \frac{\gamma_{(\text{MOH}_2^+)}}{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{(\text{MOH})}} \quad (2.10)$$

$$K_d = \exp\left(-\frac{z_i' \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T}\right) \frac{\gamma_{(\text{MO}^-)} \cdot a_{\text{H}^+}}{\gamma_{(\text{MOH})}} \quad (2.11)$$

wobei z_i' die Wertigkeit des Grundelektrolyten, F die Faraday-Konstante (96.485 C/Mol), ψ_0 das Potential der kompakten inneren Helmholtz-Ebene (IHP), R die molare Gaskonstante (8.314 J/Mol·K) und T die absolute Temperatur ist.

Die Struktur der elektrischen Doppelschicht eines solchen Metalloxides im Grundelektrolyt ist in Abb. 2.1 [Kal 00] schematisch dargestellt.

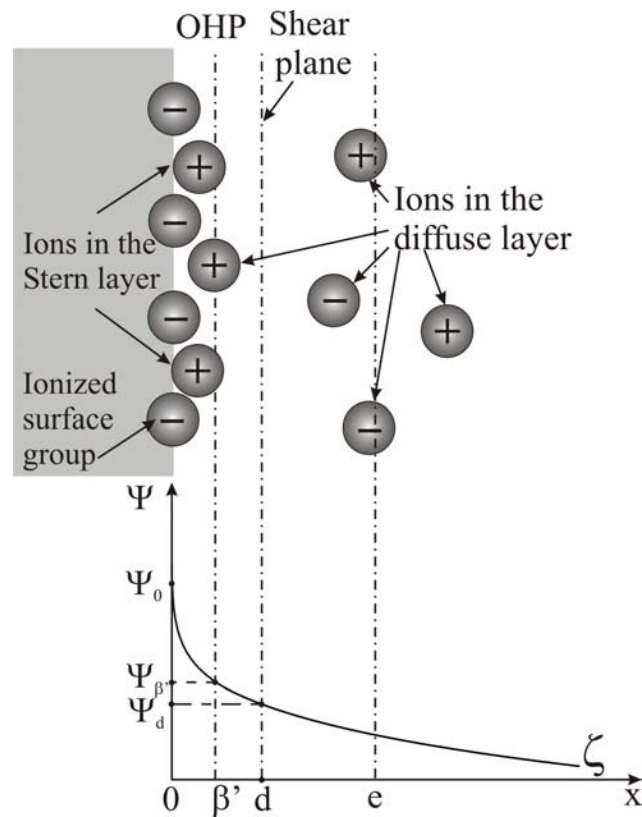


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Struktur der elektrischen Doppelschicht für den einfachen Fall eines Metalloxids im Grundelektrolyt. Die Oberflächenladung wird von ionisierten Oberflächen-Gruppen und/oder fest in der Stern-Schicht adsorbierten Ionen gebildet. Die dem Partikel zugewandte Ebene des diffusen Teils der elektrischen Doppelschicht wird äußere Helmholtz-Ebene (OHP) genannt. Die Scherfläche $x = \beta'$ trennt die hydrodynamisch unbewegliche Flüssigkeit, die sich zusammen mit der Oberfläche bewegt $x < \beta'$ von der beweglichen Flüssigkeit $x > \beta'$ die sich bezüglich der Oberfläche mit endlicher Geschwindigkeit bewegt.

Das Potential ψ_0 entspricht der 0-Ebene, an der sich die Zentren der Oberflächenladungen $\equiv\text{MOH}_2^+$, bzw. $\equiv\text{MO}^-$ befinden. Das Potential $\psi_{\beta'}$ (mit einem niedrigeren Wert als ψ_0) entspricht den assoziierten Gegenionen, deren Zentren sich in der β' -Ebene befinden. Die Distanz zwischen β' - und 0-Ebene hängt von der Größe der Gegenionen ab. Die d-Ebene entspricht dem Anfang der Diffusivschicht, in der die Ionen gemäß der Gouy-Chapman Theorie verteilt werden und ist durch das Potential ψ_d charakterisiert.

Das elektrokinetische ζ -Potential entspricht einer imaginären Ebene (die e-Ebene), die innerhalb der Diffusivschicht lokalisiert ist. Die elektrische Doppelschicht wird also durch folgende Potentiale charakterisiert: Das Potential der kompakten inneren Helmholtz-Ebene (IHP) ψ_0 , das Potential der kompakten äußeren Helmholtz-Ebene (OHP) ψ_β , das Potential beim Anfang der Diffusivschicht ψ_d und das elektrokinetische ζ -Potential, welches der elektrokinetischen Gleitebene innerhalb der Diffusivschicht entspricht. Lediglich zwei dieser Potentiale lassen sich ausmessen. Während das elektrokinetische ζ -Potential sich durch verschiedene elektrokinetische Phänomene ausmessen lässt, kann man das Potential ψ_0 relativ zum Potential einer bestimmten Elektrode erhalten [Pen 86]. ψ_0 lässt sich ebenso anhand des Oberflächenkomplexierungs-Modells (surface complexation model SCM) berechnen [Kal 86]. Für Metalloxide wurde eine lineare Abhängigkeit des ψ_0 vom pH-Wert gefunden. Das Gleichgewicht zwischen den Ionen der Diffusivschicht wird vom Potential ψ_d bestimmt, dessen Wert von großer Bedeutung für die Stabilitätsuntersuchungen kolloidaler Systeme ist. Weil dieses Potential nicht direkt messbar ist, wurde als Maß für die kinetische Untersuchung der Aggregation kolloidaler Partikel das elektrokinetische ζ -Potential akzeptiert.

Das ζ -Potential dient zur Charakterisierung der Abstoßungsstärke. Je größer dieses Potential ist, desto stärker wird die Abstoßung zwischen Partikeln und damit nimmt die Stabilität kolloidaler Systeme zu:

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot \sigma_0 \cdot d}{\varepsilon} \quad (2.12)$$

wobei σ_0 die Ladungsdichte in 0-Ebene, d die Dicke vom mobilen Anteil der elektrischen Ladungsdoppelschicht und ε die dielektrische Konstante des Mediums ist.

Das Vorzeichen des ζ -Potentials wird per Konvention dem von σ_0 angeglichen, z.B. positiv im Fall von positiv-geladenen Metalloxid-Kolloiden. Das ζ -Potential ist jedoch nicht das einzige Maß für die Stabilität kolloidaler Systeme wie aus der folgenden Beobachtung hervorgeht: Variiert man den pH-Wert einer Suspension, so kommt es am sogenannten Isoelektrischen Punkt (IEP, pH_{IEP}) zu einer Umkehrung der

Partikelladung, d.h. in diesem Punkt ist das System elektrisch neutral und erfährt bei Annäherung keine Coulombabstoßung. Je ferner der pH-Wert eines kolloidalen Systems von pH_{IEP} ist, desto höher wird die Stabilität. Daher kann durch Justage des pH-Wertes eine Destabilisierung oder Stabilisierung des kolloidalen Systems erreicht werden.

Die netto Oberflächenladungsdichte kolloidaler Partikel wird durch σ_s bezeichnet. Sie entspricht den in der Oberfläche fixierten Ladungen und hat das Gegenvorzeichen der Ladungsdichte σ_d der Diffusivschicht:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \sigma_{\beta'} = -\sigma_d \quad (2.13)$$

wobei $\sigma_{\beta'}$ die Ladungsdichte in der β' -Ebene ist. Für die Metalloxide ist σ_0 von der Aktivität der Ionen welche das Potential bestimmen bei unterschiedlichen Ionenstärken, d.h. vom pH-Wert, abhängig. Bei IEP $\sigma_s = -\sigma_d = 0$ und $\zeta = 0$.

Gemäß des „2-pK“-Modells ist der Isoelektrische Punkt (IEP) durch das Gleichgewicht zwischen Protonierungs- (2.8) und Deprotonierungsprozessen (2.9) bestimmt:

$$pH_{IEP} = 0.5 \cdot \log \frac{K_p}{K_d} \quad (2.14)$$

Weil das mit der Referenzelektrode assoziierte Diffusionspotential stark von der Konzentration des Grundelektrolyten abhängig ist, erfordert die Bestimmung vom IEP bei unterschiedlichen Ionenstärken einen Vergleich der erhaltenen Ergebnisse. In Stabilitätsuntersuchungen unterschiedlicher Metalloxide wurde eine Verschiebung des pH_{IEP} zu höheren pH-Werten [Del 97, Yar 01] und sogar das Verschwinden des pH_{IEP} [Row 97] bei hohen Ionenstärken (0.5 - 3 M) des Grundelektrolyten beobachtet. Zur experimentellen Bestimmung vom IEP wenn die elektrophoretische Mobilität μ (statische oder dynamische) gleich null ist, werden verschiedene elektrokinetische und elektroakustische Methoden angewandt [Lüt 02]. Die elektrokinetischen Methoden: Mikroelektrophorese, Elektroosmose, Sedimentations- und Strömungs-

potential liefern Informationen über die Ladung der Partikel-Umgebung. Aufgrund der Durchführbarkeit der Messungen auch bei hohen Ionenstärken werden die elektroakustischen Methoden bevorzugt. Diese basieren auf der Entstehung akustischer Wellen, wenn sich die Partikel mit von den des Grundelektrolyten abweichender Dichte in einem elektrischen Feld bewegen. Akustische Methoden ermöglichen die Beobachtung der Verschiebung vom pH_{IEP} bei hohen Ionenstärken. Parks [Par 65] hat den pH_{IEP} -Wert von Metallionen-Lösungen mit dem von entsprechenden Oxid und Hydroxid verglichen und hat eine gute Übereinstimmung zwischen dem pH_{IEP} und dem pH der minimalen Löslichkeit gefunden.

Die Dicke der mobilen Schicht wird durch den inversen Debye-Hückel Parameter D gegeben [Chi 69]:

$$1/D \approx d = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot R \cdot T}{8\pi \cdot F^2 \cdot c_i \cdot z_i^2}} \quad (2.15)$$

wobei c_i die Konzentration des Elektrolyten ist.

Der Debye-Hückel Parameter lässt sich anhand folgender Gleichung berechnen:

$$D = 2.3 \cdot 10^9 \left(\sum c_i \cdot z_i^2 \right)^{1/2} (m^{-1}) \quad (2.16)$$

Erhöht man die Ionenstärke eines kolloidalen Systems durch Beigabe von Salz, nimmt der Debye-Hückel Parameter zu und die Dicke der Mobilschicht nimmt ab, d.h. das ζ -Potential sinkt (Gl. (2.12)). Der Ionenstärke-Effekt bei der Aggregation kolloidaler Partikel ist ebenso unter dem Begriff „Salz-Effekt“ bekannt. In Anwesenheit eines Elektrolyten in kolloidalen Systemen lagern sich Kationen an einem negativ geladenen Kolloid an, während Anionen ein positiv geladenes Partikel umgeben, um den lokalen Ladungsüberschuss auszugleichen. Als Resultat bricht die stabilisierende Ladungsdoppelschicht zusammen und bewirkt die Agglomeration kolloidaler Teilchen. Die Stabilität eines kolloidalen Systems ist der Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel umgekehrt proportional. Dies wird ausführlich am Beispiel von ZrO_2 -Kolloiden im 4. Kapitel beschrieben.

Um ein besseres Verständnis der Stabilität kolloidaler Systeme zu gewinnen, muss man einerseits den Effekt des Oberflächen/Volumen Verhältnisses und andererseits die Kräfte zwischen den Kolloiden berücksichtigen.

Hinsichtlich der Beschreibung der Koagulation kolloidaler Systeme in Anwesenheit von Elektrolyten, wurden verschiedene Theorien entwickelt. Die *chemische Theorie* (Duclaux, 1907) sagt voraus, dass die geladenen Partikel mit dem Elektrolyt an ihrer Oberfläche reagieren und damit zu Kombinationen führen. Dies hat den Zusammenbruch der Ladungsdoppelschicht als Konsequenz. In der *Sorptionstheorie* (Freundlich, 1908) ist eine Voraussetzung, dass entgegengesetzt geladene Ionen an der Oberfläche kolloidaler Teilchen (in der Stern-Schicht) sorbiert werden und es kommt dadurch zur Neutralisierung. Die *elektrostatistische Theorie* (Müller, 1928) geht davon aus, dass die Koagulation auf eine "Komprimierung" der Diffusivschicht zurückzuführen ist. Diese Komprimierung bewirkt eine lokale Zunahme der Konzentration und Wertigkeit des Elektrolyten (s. Gleichung (2.15)), die zu einer Abnahme des ζ -Potentials führt.

Das allgemein akzeptierte gegenwärtige Konzept für die Agglomeration kolloidaler Systeme ist die *DLVO-Theorie*, die von zwei unabhängigen Wissenschaftlergruppen (Derjaguin und Landau 1941, Verwey und Overback 1948) entwickelt worden ist [Ver 48]. Gemäß dieser Theorie, lässt sich das Wechselwirkungspotential zwischen zwei kolloidalen Partikeln gleicher Ladung aus der Summe der Coulomb Abstoßung E_r und der anziehenden van der Waals Wechselwirkung E_a berechnen:

$$E = E_r + E_a \quad (2.17)$$

Das abstoßende Potential E_r ist abhängig vom Abstand zwischen den geladenen Partikeln, von der Wertigkeit und von der Gegenionen-Konzentration und auch von der gesamten Nettoladungsoberflächendichte und lässt sich mit folgender Gleichung berechnen [Chi 69]:

$$E_r = \frac{64 \cdot c_i \cdot R \cdot T}{D} \cdot \Gamma^2 \cdot e^{-2Dx} \quad (2.18)$$

x ist die Distanz zwischen Partikeln. Γ entspricht folgendem Verhältnis:

$$\Gamma = \frac{e^{\frac{z_i \cdot F \cdot \psi_0}{2 \cdot R \cdot T}} - 1}{e^{\frac{z_i \cdot F \cdot \psi_0}{2 \cdot R \cdot T}} + 1} \quad (2.19)$$

Das zweite Glied der Gleichung (2.17) entspricht der „London-Type“-Anziehungskraft zwischen Atomen oder Molekülen. Die Anziehungskraft zwischen zwei Sphären mit den Radien a_1 und a_2 die durch einen Abstand x getrennt sind, lässt sich durch folgende Gleichung bestimmen [Gre 89]:

$$E_a = \left(-\frac{A_{12}}{6x} \right) a_1 a_2 / (a_1 + a_2) \quad (2.20)$$

wobei A_{12} die Hamaker-Konstante für die den beiden Sphären entsprechenden Medien 1 und 2 ist. Generell beträgt die Hamaker-Konstante $10^{-21} - 10^{-20}$ J.

In vereinfachter Form, kann die Partikelagglomeration als Annäherung von zwei geladenen Sphären betrachtet werden (Abb. 2.2).

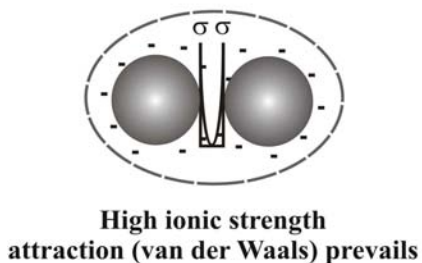
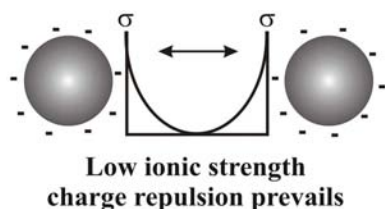


Abb. 2.2: Elementare Agglomeration von geladenen kolloidalen Teilchen.

Wenn die kinetische Energie das Abstoßungspotential überschreitet, kommt es zur Partikelagglomeration. Bei niedrigen Ionenstärken überwiegen die Abstoßungskräfte. Mit zunehmender Ionenstärke werden die van der Waals Anziehungskräfte maßgebend und es kommt zur Agglomeration.

In Abb. 2.3 ist das Wechselwirkungspotential E (Gl. (2.17)) als Funktion der Distanz d' für zwei sich nähernde kolloidale Partikel dargestellt. $E > 0$ bedeutet ein Überwiegen der Abstoßungen, $E < 0$ der Anziehungen zwischen Partikeln.

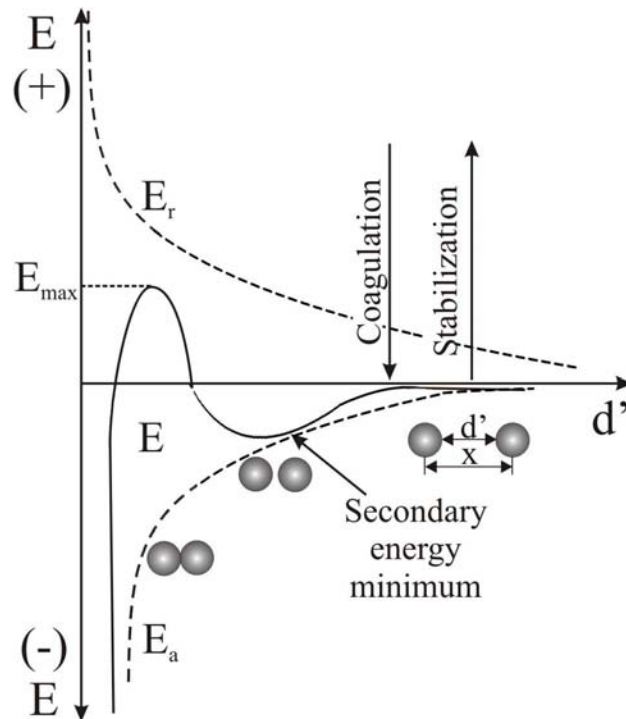


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der gesamten Wechselwirkung (Summe der Abstoßungs- und Anziehungs-Wechselwirkungen) in Abhängigkeit der Interpartikeldistanz.

Zwischen der starken Abstoßung von Partikeln bei sehr kleinen Abständen aufgrund sterischer Effekte und der Coulombabstoßung bei mittleren Entfernungen, existiert ein primäres Minimum bei Abständen im Bereich des inversen Debye Hückel Parameters $x = 1/D$. Hier überschreitet die van der Waals Anziehung die elektrostatische Abstoßung, so dass die gesamte Wechselwirkungsenergie negativ wird. Bei größerem Abstand führt die Oberflächenladung zur elektrostatischen Abstoßung, und demzufolge zu einer Energiebarriere bei mittleren Inter-

partikel-Distanzen. Die Höhe dieser Barriere kann durch die Erhöhung der Ionenstärke des Mediums vermindert werden. Je höher die Elektrolyt-Konzentration ist, desto niedriger wird die Energiebarriere und es kommt zu schneller Koagulation mit stabilen Agglomeraten. Bei größeren Partikeln existiert teilweise ein zweites Minimum bei großen Interpartikel-Distanzen. Auch hier können Agglomerate gebildet werden, allerdings mit deutlich niedrigerer Stabilität (Flockulate, die meist durch Rühren wieder dispergiert werden können). Untersuchungen zur Stabilität kolloidaler Systeme [Beh 00] zeigten, dass geladene kolloidale Partikel in einem Elektrolyt agglomerieren und zwar zuerst reversibel bei dem sekundären Minimum vor dem Überschreiten der energetischen Barriere. Bei hohen Ionenstärken (>10 mM) ist das sekundäre Minimum besonders tief und die Stabilität dieser Kolloide lässt sich nicht mehr mit der DLVO-Theorie berechnen.

Aus Abb. 2.3 ist auch zu erkennen, dass kolloidale Systeme nicht im strengen thermodynamischen Sinne stabil sind. Statt dessen handelt es sich um eine stetige

langsame Koagulation. Je größer E_{max} ist, desto langsamer wird die Aggregation kolloidaler Teilchen fortschreiten.

Notwendige Bedingung für die schnelle Agglomeration unter Einfluss eines Elektrolyten (wenn die Energiebarriere verschwindet) sind das Verschwinden des Wechselwirkungspotentials und dessen räumlichen Gradienten (Extremum):

$$E = 0 \text{ und } dE/dx = 0 \quad (2.21)$$

Die DLVO-Theorie ermöglicht die Berechnung der kritischen Koagulationskonzentration c_{cc} , die als theoretische Elektrolytkonzentration definiert ist, bei der die schnelle Aggregation vorkommt, d.h. hier erfolgt die Agglomeration mit einer maximalen Rate, die bei einer weiteren Zugabe des Salzes nicht weiter erhöht werden kann [Bal 01]:

$$c_{cc} = \frac{const}{z_i^6} \quad (2.22)$$

Die Höhe der elektrostatischen Barriere bedingt auch den Charakter der Koagulation und die Stabilität der Kolloide: Je höher die kinetische Energie der Partikel ist (was durch die thermische Energie RT zum Ausdruck kommt), desto einfacher wird es, die Energiebarriere zu überschreiten. Man unterscheidet zwischen *schneller Koagulation* (die Barriere liegt unterhalb des Produktes RT) und *langsamer Koagulation* (die Barriere liegt oberhalb des Produktes RT). Die Aggregation kolloidaler Teilchen kann entweder reversibel ablaufen, wenn die Höhe des primären Minimums vergleichbar mit dem Produkt RT wird oder irreversibel, wenn die Höhe des primären Minimums viel größer als RT ist. Für langsame (d.h. reaktionslimitierte) Agglomeration kann die Aggregationsraten-Konstante folgendermaßen geschrieben werden:

$$k_r = k \cdot e^{-E_{max} / RT} \quad (2.23)$$

wobei k die Aggregationsraten-Konstante für die schnelle Agglomeration ist.

Das Verhältnis zwischen der langsamen Agglomerationsrate unter bestimmten Bedingungen und der beobachteten schnellsten Agglomerationsrate ist als *Kollisionswirkungsgrad* oder *Haftfaktor* α bekannt und entspricht dem Anteil von Partikelkollisionen, der in einer aggregierten Formation resultiert. Für übliche Hamaker-Konstanten (10^{-21} - 10^{-20} J), beträgt $\alpha \cong 0.5$ [Gre 89].

Der Kehrwert vom Kollisionswirkungsgrad wird häufig in der kolloidalen Chemie verwendet und ist als *Stabilitätsverhältnis* oder *Fuchs-Faktor* bekannt [Bir 99]:

$$W = \frac{1}{\alpha} \text{ oder } W = \frac{k}{k_r} \quad (2.24)$$

Die erweiterte DLVO-Theorie beinhaltet den Einfluss weiterer Parameter wie Wechselwirkungen mit Lewis Säure/Base Paaren, Wasserstoff-Brücken Bindungen, Solvatierungskräften [Isr 88], sterischen Wechselwirkungen [Nap 77], Heterogenität der Oberflächenladung [Kih 92] oder Rauigkeit der Oberfläche [Gre 80] und osmotischen Beiträgen [Sch 02].

Die Agglomerationsraten für kolloidale Partikel hängen vom Aggregationsmechanismus ab. Die sogenannte *perikinetische Aggregation* (Wiegner) hat ihre Ursache in der Brownschen Diffusion. Die *ortokinetische Aggregation* wird von der Flüssigkeitsbewegung (Magnetrühren, Ultraschallfeld) verursacht. Für größere Partikel herrscht die *differentiale Ausfällung* vor. Die perikinetischen Kollisionen werden im Bereich von Partikelgrößen unterhalb 100 nm vorherrschend, für größere Teilchen erlangt die ortokinetische Aggregation von Bedeutung und wird bei ungefähr 1000 nm beherrschend. Die differentiale Ausfällung gewinnt an Bedeutung wenn die Partikelgröße ca. 5000 nm beträgt [Gre 89].

Bis jetzt wurde nur die thermodynamische, d.h. energetische Seite der Aggregation behandelt. Sehr wichtig ist aber die Kinetik dieser Prozesse: Ansatzpunkt ist hier die 1916 begründete *Theorie von Smoluchowski* [Smo 16]. Die Aggregation kolloidaler Partikel wird in für verdünnte Suspensionen als sehr guter Näherung als Zweikörper-Reaktion betrachtet in der die Partikelanzahldichte n quadratisch eingeht (zweite Ordnung):

$$\frac{dn}{dt} = -k \cdot n^2 \quad (2.25)$$

k ist die Agglomerationsratenkonstante. Sie lässt sich durch die folgende Gleichung berechnen [Vir 92]:

$$k = \frac{1}{r \cdot n_0} \left(\frac{dr}{dt} \right)_{t=0} \quad (2.26)$$

wobei r der Anfangspartikelradius in der Suspension, n_0 die ursprüngliche Partikelanzahldichte und $\left(\frac{dr}{dt} \right)_{t=0}$ die experimentelle Wachstumsrate der Partikel ist.

Diese Konstante ist ein Maß für die Abstoßungs-Wahrscheinlichkeit zwischen den Partikeln und hängt von deren relativer Geschwindigkeit d.h. von der Diffusionskonstante ab. Außerdem trägt die zur Agglomeration erforderliche minimale Distanz bei. Im Falle der schnellen Aggregation sphärischer Partikel mit monomodaler Größenverteilung (ideale Bedingungen) wird die Agglomerationsrate lediglich von der Viskosität der kolloidalen Suspension bestimmt und wird unabhängig von der Partikelgröße:

$$k_s = \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \eta} \quad (2.27a)$$

wobei k_s die Smoluchowski-Konstante für die Homoaggregation ist, k_B die Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T die absolute Temperatur und η die dynamische Viskosität des Mediums. Bei Raumtemperatur beträgt die Smoluchowski-Konstante $6.16 \cdot 10^{-18}$ m³/s.

Für die Agglomeration kolloidaler Systeme unterschiedlicher Partikelgröße lässt sich die Smoluchowski-Rate folgendermaßen bestimmen [Eva 94]:

$$k_s = \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \eta} \quad (2.27b)$$

Unter diesen Bedingungen, kann das Stabilitätsverhältnis [Gl. (2.24)] wie im folgenden formuliert werden:

$$W = \frac{k_s}{k} \quad (2.28)$$

Für die schnelle (diffusionslimitierte) Aggregation kolloidaler Partikel gilt infolgedessen: $k \cong k_s$ und $W \cong 1$ (Im Regime $W \gg 1$ hindern hohe Oberflächenladung oder sterischen Effekte die Aggregation und eine große Zahl von Zusammenstößen sind erforderlich um ein stabiles Aggregat zu bilden (hohes ζ , $\alpha < 1$). Dies ist die sogenannte *reaktionslimitierte Kolloidaggregation (RLCA)* [Lin 90]).

Mittels der Smoluchowski-Theorie, lässt sich die Populationsentwicklung der Aggregate berechnen:

$$n_k = n_0 \frac{\left(\frac{t}{\theta}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{\theta}\right)^{k+1}} \quad (2.29)$$

wobei n_k die Anzahldichte der Agglomerate aus (k-1) Partikeln zur Zeit t ist und n_0 die primäre Partikelanzahldichte darstellt.

Die "Halbwertszeit" θ ist eine charakteristische Aggregationszeit und stellt die Zeit in der die Partikelanzahl auf die Hälfte herabgesetzt wird, dar:

$$\theta = \frac{1}{k \cdot n_0} \quad (2.30)$$

Die Smoluchowski-Theorie ist streng gültig nur im Falle von Kollisionen infolge der Brownschen Translationsbewegung, d.h. für kugelförmige Partikel und nur für die schnelle Agglomeration der kolloidalen Teilchen. Die Theorie bezieht sich lediglich auf monomodale Suspensionen. Für multimodale Suspensionen verläuft die Koagulation schneller. Die Smoluchowski-Theorie wurde in vielerlei Hinsicht verbessert und erweitert, z.B. [Elm 91, Gra 01].

2.2 Methoden zur Kolloidquantifizierung

Eine aussagekräftige Charakterisierung von Kolloiden benötigt im Allgemeinen die Verknüpfung unterschiedlicher Methoden. Nach sorgfältiger Präparation der kolloidalen Proben (s. Kapitel 4, 5, 6) kann man die Größenverteilung durch verschiedene Methoden bestimmen, die jedoch meist nur für einen eingeschränkten Größenbereich geeignet sind. Eine gängige Detektionsmethode ist die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS), die häufig zur Untersuchung von Nanoteilchen angewandt wird. Die Methode benötigt eine hohe Partikelgröße (> 50 nm) oder hohe Konzentrationen im Falle von kleinen Partikeln. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM / SEM) ermöglicht neben der Bestimmung der Partikelgröße auch eine Element-Analyse, bzw. die Beobachtung der Morphologie von Nanoteilchen. Als nachteilig bei dieser Methode erweist sich die Zerstörung der ursprünglichen Suspensionen durch die Präparation. Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist eine hochempfindliche Methode mit einer Auflösung bis zum atomaren Bereich, jedoch benötigt die Methode relativ hohe Partikelkonzentrationen. Um einen Überblick zu vermitteln, werden im folgenden die häufig eingesetzten Detektionsmethoden kurz beschrieben. Die Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD) wird im Rahmen des 3. Kapitels ausführlich beschrieben.

2.2.1 Filtration und Ultrafiltration

Die Filtration und Ultrafiltration (unter einem bestimmten Druck) ermöglichen die gezielte Fraktionierung multimodaler Suspensionen sowie die Abtrennung großer Teilchen (Durchmesser oberhalb 1000 nm) von den kolloidalen Partikeln (1 - 1000 nm), bzw. von aufgelösten Spezies mit einem Durchmesser unterhalb 1 nm. Als Nachteile der Methode erweisen sich die Inhomogenität der Porenvernetzung oder unterschiedliche Oberflächeneigenschaften der Membranen, welche die Porenweite beeinflussen können. Außerdem können die kolloidalen Partikel sorbieren (bei niedrigen Konzentrationen) oder an der Oberfläche der Membran koagulieren (wenn die Partikelkonzentration hoch ist) und gegebenenfalls die Poren verstopfen. Solche sekundären Effekte können durch die Optimierung des Prozesses vermieden werden: Rühren der Suspension, geeignete Durchflussrate, oder ein geeigneter Aufbau der Filtrations-Instrumentierung, der eine tangentielle Strömung ermöglicht.

2.2.2 Zentrifugation und Ultrazentrifugation

Die (Ultra)Zentrifugation ist eine andere Variante der Filtration, die eine Fraktionierung von aquatischen Kolloiden (mit einem Durchmesser unterhalb 100 nm) ermöglicht. Durch diese Methode lassen sich die Kolloide sowohl aufgrund der Größe, als auch anhand der Dichte abtrennen. Im Gegensatz zur Filtration, erweist sich als Nachteil der Methode die lange benötigte Zeit. Die Partikelkonzentrationen und -Größen für die diese Methode sinnvoll eingesetzt werden kann hängt von unterschiedlichen Parametern ab, z.B.: Anzahl von Umdrehungen pro Minute, Dichte der Suspensionen, Zentrifugationszeit u.a.

2.2.3 Chromatographie

Als Alternativen zur Filtration bieten sich Größenausschlusschromatographie, Ionenaustausch oder hydrophobe Adsorption an. Von Nachteil ist hier die Wechselwirkung von Kolloiden mit der stationären Phase, d.h. die Verluste von kolloidalen Anteilen in der Probe [Hir 89]. Bei der Größenausschlusschromatographie handelt es sich um eine Fraktionierung von Kolloiden anhand der Geschwindigkeitsgradienten der fließenden Phase durch die Poren der stationären Phase [Bar 98]. So eluieren kleine Teilchen später als größere. Die Anwendbarkeit der Methode liegt zwischen 30 nm und 1.5 μm . Die Methode benötigt eine Kalibration und die Interpretation der Ergebnisse ist schwierig. Deshalb ist diese Methode für polymodale Suspensionen nicht geeignet.

2.2.4 Feldflussfraktionierung (FFF)

Die *FFF* ist eine analytische Fraktionierungsmethode, die eine Abtrennung lediglich durch die Wechselwirkung der Probe mit einem physikalischen Außenfeld und ohne eine stationäre Phase ermöglicht. Bei dieser Methode werden die bei anderen chromatographischen Methoden vorkommenden Schwierigkeiten bezüglich der Wechselwirkungen zwischen der Probe und dem Kolonnenmaterial vermieden. Die gelieferten Informationen besitzen einen sehr breiten Bereich und ergänzen sich insbesondere, wenn man mehrere *FFF*-Verfahren anwendet. Mit der Methode können kolloidale Systeme mit breiter Größenverteilung, heterogene Suspensionen oder sehr schnell wechselwirkende Systeme charakterisiert werden. Der Bereich von

fraktionierbaren Teilchen beträgt 1 nm - 100 µm [Cöl 00] und deckt den weiten Größen Bereich von Proteinen und Polymeren bis hin zu Kolloiden und Mikropartikeln ab. Die Abtrennung findet in einem flachen Kanal statt, durch den ein Trägerstrom geleitet wird in dem sich die Kolloide befinden. Die Geometrie des Kanals ist so gewählt, dass sich ein laminares Strömungsprofil ausbildet. Aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten (s. Gl. (2.7)) dringen kleine Teilchen in Bereiche von hohen Strömungsgeschwindigkeiten der laminaren Strömung ein und werden infolgedessen vor den größeren eluiert, welche sich im Bereich von geringen Strömungsgeschwindigkeiten halten [Gid 95]. Es gibt verschiedene Varianten der FFF: Sedimentation-FFF (S-FFF), thermische-FFF (T-FFF) und Flow-FFF (F-FFF). Bei der Flow-FFF wirkt auf die Probe eine zusätzliche Strömung, die senkrecht zu dem Trägerstrom ist. Ein Nachteil der Methode ist die Störung der ursprünglichen kolloidalen Systeme, aufgrund der Verdünnung von Proben.

2.2.5 Elektronenmikroskopie

Mit der Elektronenmikroskopie SEM / REM (scanning electron microscopy) und TEM (transmission electron microscopy) können Kolloide ab etwa 5 nm (SEM / REM), bzw. 1 nm (TEM) detektiert werden. Der Unterschied zwischen SEM und TEM besteht in der Bilderzeugung. Während im TEM ein „Direktbild“ erzeugt wird (die Elektronen, welche die Probe durchdringen gehen durch Linsen und erzeugen ein Bild auf einem Schirm), liefert das SEM „indirekte“ Bilder (es gibt keinen Elektronenfluss durch die Probe zu einem Detektor sondern es werden Sekundärstrahlen erzeugt und nachgewiesen). Wenn die beschleunigten Elektronen (Primärelektronen) auf eine Probenoberfläche treffen, dringen diese Elektronen in die Probe ein und werden elastisch bzw. inelastisch gestreut.

Es entstehen verschiedene Sekundärprodukte, die in unterschiedlichen Bereichen vom Wechselwirkungsvolumen erzeugt werden. Die Auger- und die Sekundärelektronen stammen von Oberflächennahen-Bereichen, die Rückstreuelektronen werden tiefer in der Probe erzeugt, wobei die Primär-Röntgenstrahlen (charakteristische Strahlung) und Fluoreszenz-Röntgenstrahlen die Elementverteilung in Bereichen einiger Mikrometer Tiefe reflektieren.

Bei der quantitativen Auswertung der Ergebnisse, insbesondere bei der Elementanalyse, müssen diese Effekte berücksichtigt werden. Das Wechselwirkungsvolumen im Substrat von ca. $1 \mu\text{m}^3$ überschreitet nämlich meist um Größenordnungen das Kolloidvolumen und außer bei sehr schweren Elementen, die einen guten Kontrast liefern, führt dies zu hohen Untergrundsignalen. Um diese Effekte zu verhindern, können die Partikel auf einer dünnen Folie deponiert werden. Artefakte können auch durch die nötige umfangreiche Präparation der Probe verursacht werden: Abtrennung, Fixierung und Trocknung der Kolloide, ggf. das Bedampfung mit einer leitfähigen Schicht (Cr, C, Au) oder bei der Einbringung der Probe in das Vakuum des Mikroskops [Sch 94].

2.2.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode, mit der die Oberfläche von Festkörpern bis in den atomaren Bereich abgebildet werden kann. Hier wird die Probenoberfläche von einer feinen Spitze, die am Ende einer Blattfeder mit einer bestimmten Federkonstante sitzt, abgerastert. Dadurch wird die Spitze der Probenoberfläche so weit angenähert, dass es zu lokalen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe kommt. Diese Wechselwirkungen führen zu einer elastischen Auslenkung, die proportional zur Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche ist (Hook'sches Gesetz). Zur Detektion der Wechselwirkung wird ein Laser-Photodetektor-System genutzt. Ein Laserstrahl wird an der Rückseite der Blattfeder zu einer Vierfeld-Photodiode reflektiert und die Auslenkung der Blattfeder als Signal des Lasers auf verschiedenen Segmenten der Photodiode detektiert. Die Kommunikation zwischen Photodetektor und Piezosystem wird durch einen Regelkreis mit Proportional-Integral-Regler gesteuert [Mag 96, Pie 01]. Die Detektion mit einem Lasersystem ist eine von mehreren Varianten (interferometrisch, piezoresistiv), die am weitesten verbreitet ist.

2.2.7 Single Particle Counting (SPC)

Die Methode ermöglicht die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von polydispersen Partikelpopulationen, d.h. die Konzentrationsbestimmung von Teilchen im Größenbereich 50 nm bis 5000 nm bei sehr kleinen Anzahlkonzentrationen ($< 10^4$ Partikel/mL). Das Partikelzählsystem besteht aus mehreren optischen Sensoren und

den entsprechenden Auswerteeinheiten. Das Messprinzip beruht auf den in der Streulichttheorie formulierten physikalischen Grundlagen. Die Streulichtintensitäten werden von Photodioden-Detektoren in elektrische Spannungsimpulse umgewandelt. Die Auswerteelektronik zählt die eintreffenden Impulse und klassifiziert sie nach Intensität. Bei einem optischen Partikelzähler wird also der Zusammenhang zwischen dem optischen Durchmesser eines Teilchens bei Bestrahlung durch eine mono-chromatische Lichtquelle (Laser) und der resultierenden winkelabhängigen Streulichtintensität umgesetzt in eine Größen- und Konzentrationsverteilung der Teilchen [Deg 96, Wie 98].

2.2.8 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Bei dieser Methode handelt es sich um ein dynamisches Streulichtverfahren, mit dem die kolloidalen Teilchen im Bereich 5 - 5000 nm detektiert werden können. Neben dem mittleren Teilchendurchmesser, lässt sich auch eine Größenverteilung bestimmen.

Für kolloidale Partikel ist der Bereich von Rayleigh-Lichtstreuung (Partikeldurchmesser unterhalb $\lambda/10$) von Bedeutung. Unter der Annahme, dass die kolloidalen Partikel kugelförmig sind, ist die Streulichtintensität von folgender Gleichung gegeben:

$$I_s = \frac{I_0 \cdot \pi^4 \cdot \rho^2 \cdot \Phi^6 \cdot \sin^2 \theta'}{9 \cdot \lambda^4 \cdot r'^2} \left(\frac{dn'}{dc_M} \right)^2 \quad (2.31)$$

wobei I_0 die Intensität des eingestrahnten Lichts, ρ die Dichte der Partikel, Φ der Partikeldurchmesser, θ' der Streuwinkel, r' der Abstand vom Streuzentrum, n' der Brechungsindex und c_M die Massen-Konzentration ist.

Die Intensität des gestreuten Lichtstrahles wird unter einem (teils variablen) Winkel erfasst. Durch die Bewegung dispergierter Partikel kommt es zu zeitabhängigen Fluktuationen der Streulichtintensität weshalb man von dynamischem Streulichtverfahren spricht. Gemessen wird bei dieser Methode nicht die

geometrische Partikelgröße, sondern die Mobilität und somit der hydrodynamische Radius, weshalb auch die Dichte der dispergierten Teilchen und der Dichteunterschied zum Dispersionsmittel eingehen. Da es sich um eine optische Methode handelt, muss zudem das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten im Partikel und im Medium bekannt sein. Gemessen werden die zeitabhängigen Intensitätsschwankungen im Streulichtsignal, die aus Interferenzerscheinungen d.h. Verstärkung oder Auslöschung, bzw. von Änderungen der Teilchenanzahl im Messvolumen resultieren [Luc 93]. Die zeitlichen Änderungen der Intensität sind größenabhängig, da kleinere Partikel eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen als größere [s. Gl (2.7)]. Aus den zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität wird die so genannte Autokorrelationsfunktion berechnet [Mül 96]:

$$g(t) = 1 + b \cdot e^{-2D' \cdot q^2 \cdot \tau'} \quad (2.32)$$

wobei D' die Diffusionskonstante, q der Betrag des Streulichtvektores, τ' die Zeit zwischen erstem und zweitem detektiertem Photon und b eine Anpassungskonstante ist.

Entsprechend ihres größeren Wertes für die Diffusionskonstante D' ist der zeitliche Abfall der Korrelationsfunktion für kleinere Partikel schneller als für größere. Das Messprinzip ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die PCS-Anlage besteht aus einer Lichtquelle (Laser), einer Messzelle und einem Photomultiplier. Das Laserlicht wird in der Messzelle, die das kolloidale System enthält, gestreut und die Streulichtintensität von einem Photomultiplier erfasst, der seine Signale einer Messelektronik aus Korrelator und PC weitergibt. Mit Hilfe des Korrelators werden die zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität erfasst und vom PC ausgewertet. Wenn das Signal mit bestimmten Algorithmen wie der kumulativen Methode (cumulant methode), multimodalen Partikelgrößenverteilung-Analyse (Multimodale Size Distribution) und exponentiellen Bemusterung (exponential sampling algorithm) [Buf 93, Pla 01] ausgewertet wird, können auch multimodale Suspensionen mit Einschränkungen gemessen werden. Mit allen drei Algorithmen können jedoch keine Peaks ausgewertet werden, die unterhalb eines Faktors 2 für das Verhältnis der mittleren Partikelgrößen getrennt sind.

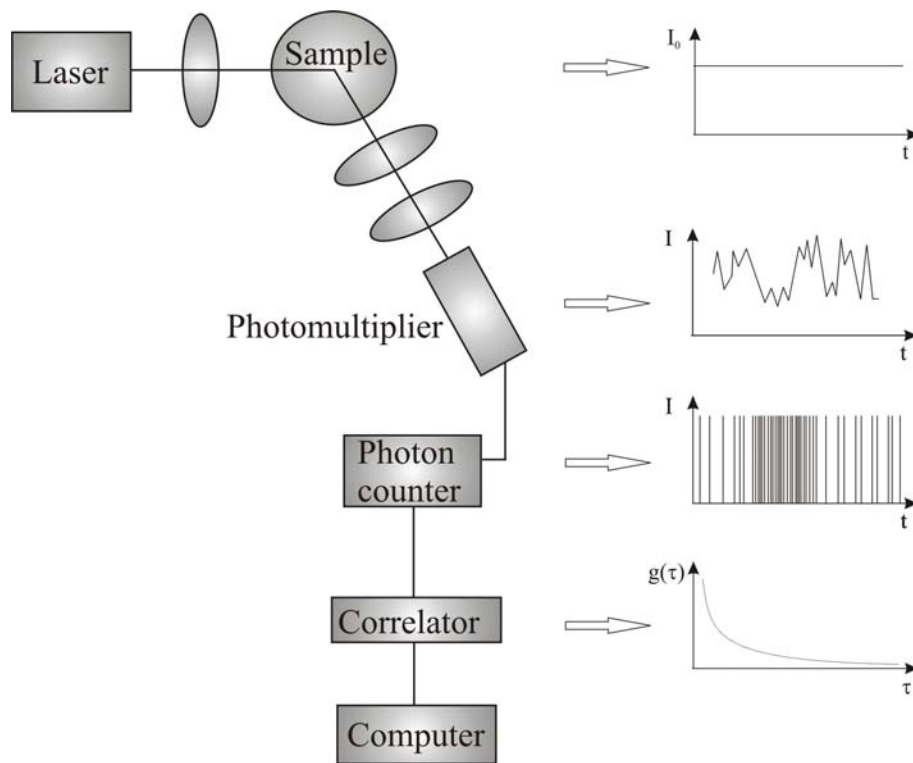


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der Photonenkorrelationspektroskopie-Instrumentierung bestehend aus: Laser (Lichtquelle), Messzelle und Photomultiplier. Der Photomultiplier gibt die Signale einer Messelektronik (Korrelator und PC) weiter. Mit dem Korrelator werden die zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität erfasst und vom PC ausgewertet.

2.2.9 UV / Vis-Absorptionsspektroskopie

Absorptionsmessungen auf der Grundlage ultravioletter und sichtbarer Strahlung sind sehr verbreitet zur qualitativen und quantitativen Bestimmung molekularer Spezies. Jedoch ermöglicht die Methode aufgrund der Rayleigh Streuung (Gl. (2.31)) auch die Detektion von Kolloiden im UV / Vis-Bereich des Lichtes. Eine schematische Darstellung des Untersuchungs-Prinzips ist in Abb. 2.5 gezeigt.

Tritt monochromatisches Licht der Intensität I' durch eine kleine Schicht dx eines homogen absorbierenden Körpers hindurch, so ist der relative Intensitätsverlust dI'/I' in dieser Schicht der Schichtdicke proportional:

$$dI'/I' = -\alpha' \cdot c \cdot dx \quad (2.33)$$

wobei c die Konzentration der Probe, $\alpha' = K/c$ (K ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Eigenschaften der Lösung beschreibt) ist.

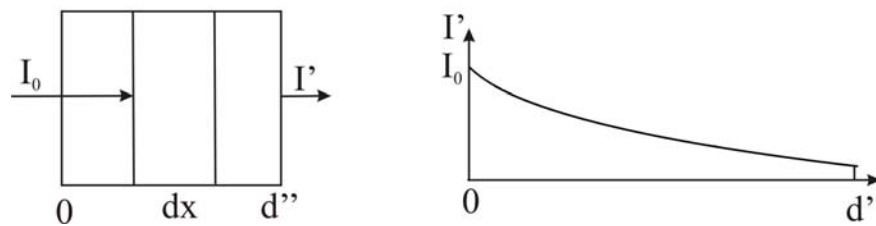


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Messprinzips der UV / Vis -Absorptionsspektroskopie.

Integriert man Gl. (2.33) über die ganze absorbierende Dicke der Schicht d'' , so erhält man das Lambert-Beer Gesetz:

$$\log \frac{I_0}{I'} = \frac{\alpha'}{2.303} \cdot c \cdot d'' \quad (2.34)$$

$\log \frac{I_0}{I'}$ wird auch als Extinktion, bzw. $\varepsilon(\lambda) = \frac{\alpha'}{2.303}$ als Extinktionskoeffizient bezeichnet.

Meist wird statt der Extinktion, der molare Extinktionskoeffizient gegen die Wellenlänge aufgetragen, da man so eine konzentrationsunabhängige Darstellung erhält.

Charakteristische Absorptionsbanden für Pu(IV)-Kolloide sind in der Literatur [Con 73, Ock 56] beschrieben worden. In Anwesenheit von Kolloiden wurde ein charakteristischer Anstieg der UV / Vis-Spektren in Richtung niedrigerer Wellenlängen beobachtet [Kim 89]. Grund dafür ist die von Kolloiden verursachte Lichtstreuung.

In Abb. 2.6 a sind als Beispiel die UV / Vis-Absorptionsspektren von Pr(III)-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen: $3.55 \cdot 10^{-3}$ M Pr(III) (500 ppm) (das rote Spektrum), bzw. $7.10 \cdot 10^{-5}$ M Pr(III) (10 ppm) (das blaue Spektrum) dargestellt. Beide Lösungen beinhalten eine Beimischung von 100 nm Polystyrol-Partikeln mit einer Konzentration von 500 ppb. Da die Absorptionsspektroskopie empfindlich auf die relativen Konzentrationen von Kolloiden ist, werden die Streulichteffekte erst bei höheren Konzentrationen von Polystyrol gegenüber der Pr(III)-Konzentration merklich. Dies ist in Abb. 2.6 a an dem Anstieg ab 575 nm zu niedrigeren Wellenlängen für die verdünnte Pr(III)-Lösung zu erkennen. In Abb. 2.6 b zeigen die Absorptionsspektren der $3.55 \cdot 10^{-3}$ M Pr(III)-Lösung keine Änderung der absoluten Höhe von charakteristischen Absorptionsbanden in Anwesenheit der Polystyrol-Kolloide. In Gegenwart von Kolloiden wird aufgrund der Lichtstreuungseffekte im UV-Bereich lediglich eine Erhöhung der Basislinie beobachtet.

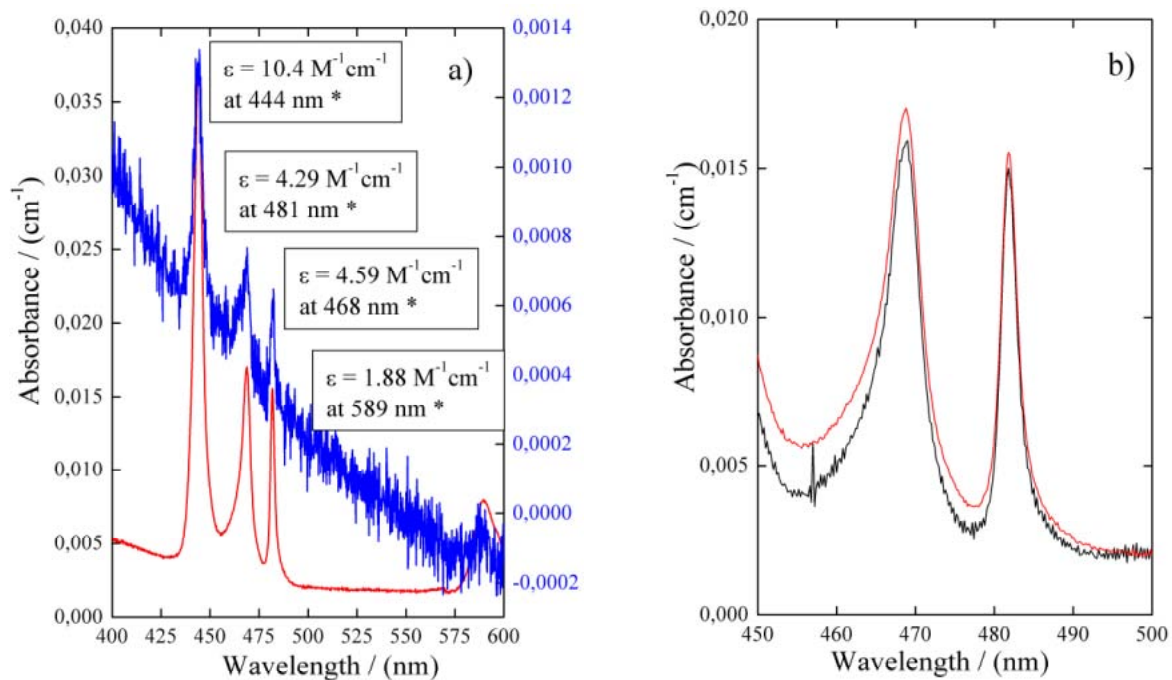


Abb. 2.6: **a)** UV / Vis -Absorptionsspektren von Pr(III)-Lösung unterschiedlicher Konzentrationen: $3.55 \cdot 10^{-3}$ M Pr(III) (500 ppm) (das rote Spektrum), bzw. $7.10 \cdot 10^{-5}$ M Pr(III) (10 ppm) (das blaue Spektrum). Beide Pr(III)-Lösungen enthalten eine Beimischung von 100 nm Polystyrol-Partikeln (500 ppb). Die Extinktionskoeffizienten stammen aus [Car 79]. **b)** UV / Vis-Absorptionsspektren von Pr(III)-Lösung $3.55 \cdot 10^{-3}$ M: Ohne kolloidale Partikel (schwarz), bzw. mit Beimischung (500 ppb) von 100 nm Polystyrol-Partikeln (rot).

In Abb. 2.7 [Wal 03a] ist die vergleichende Empfindlichkeit unterschiedlicher Quantifizierungsmethoden dargestellt. Wie hier erkennbar, nimmt die Empfindlichkeit der Lichtstremethoden unterhalb 100 nm stark ab. Die Nachweisgrenze der Elektronenmikroskopie (SEM / TEM), bzw. der Rasterkraftmikroskopie (AFM) hängt stark von der Präparation ab und liegt im Bereich der gestrichelten Linie. SPC (single particle counting) ermöglicht die Detektion kolloidaler Partikel mit Durchmessern oberhalb 30 nm im Bereich von Ultraspurenkonzentrationen. Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD) ermöglicht die Detektion kolloidaler Partikel mit einer Größe von oberhalb 5 nm und zeigt keine starke Abhängigkeit von der Partikelkonzentration.

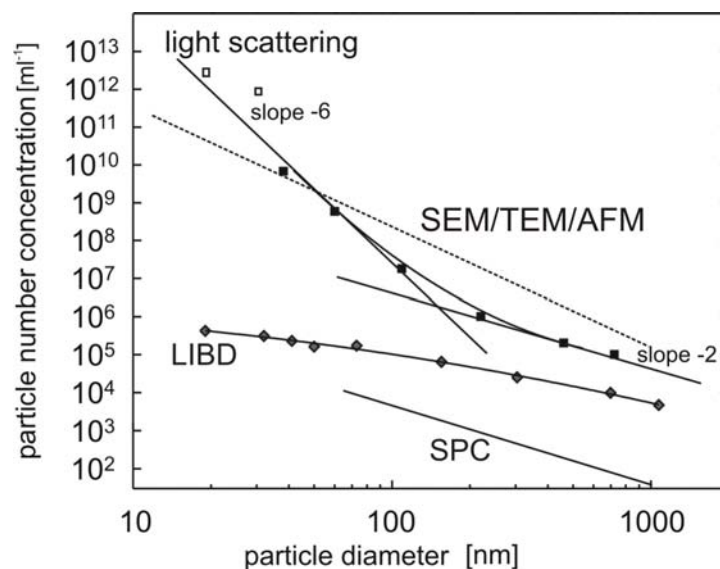


Abb. 2.7: Empfindlichkeit unterschiedlicher Quantifizierungsmethoden von Kolloiden (s. Text).

3 Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD): Grundlagen, experimenteller Aufbau und Kalibration

3.1 Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown Detektion

3.1.1 *Physikalische Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown Detektion*

Die Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD) ist eine hochempfindliche Detektionsmethode, welche die Quantifizierung aquatischer Kolloide hinsichtlich Größe und Anzahldichte in extrem verdünnten kolloidalen Suspensionen (ab ca. 1 ppt Massen-Konzentration) ermöglicht. Sie beruht auf dem Phänomen des dielektrischen Zusammenbruchs (Breakdown) in Materie durch die Absorption eines Laserstrahles (auch *optischer Zusammenbruch* oder *Laser-induzierter Zusammenbruch*).

Durch die Absorption der Laser-Energie wird die im Fokus befindliche Materie partiell oder vollständig ionisiert [Ken 95, She 84]. Die Ionisation führt zu einem Gemisch geladener Partikel, d.h. einem Plasma, typisch bis zu 10^{18} Elektronen/cm³, das viel stärker als gewöhnliche Materie die optische Laserstrahlung absorbiert. Das Plasma erhitzt sich rasch auf hohe Temperaturen (10000 - 20000 K) und dies führt zu einer Ausdehnung, die als akustische Druckwelle detektiert werden kann. Ebenfalls möglich ist die direkte optische Detektion der Lichtemission (Schwarzkörperstrahlung und Atomemissionen). In Abb. 3.1 ist das Prinzip der Breakdown-Detektion mit beiden obigen Varianten schematisch dargestellt. In vorliegender Arbeit wurden die Untersuchungen kolloidaler Systeme durch die akustische Detektion durchgeführt.

Ein dielektrischer Zusammenbruch kann in allen Aggregatzuständen erzeugt werden jedoch ist die nötige Energiedichte im Festkörper sehr viel niedriger als in einer Flüssigkeit oder in einem Gas. Darauf beruht auch das Prinzip der LIBD (s. unten). Im Wasser oder aquatischen Lösungen wurde der Prozess oft experimentell untersucht und modelliert, aber ein Verständnis ist schwieriger als im Falle von Gasen oder Festkörpern. Sowohl die amorphe Natur des Mediums als auch die Tendenz der Wassermoleküle, sich in unbekannter Art zu verbinden, führen zu einer

komplexen Mobilität der Elektronen [Sac 91] und damit zu einer Variation der Elektronenaustrittsarbeit, einem der Basisparameter für die Plasmaerzeugung.

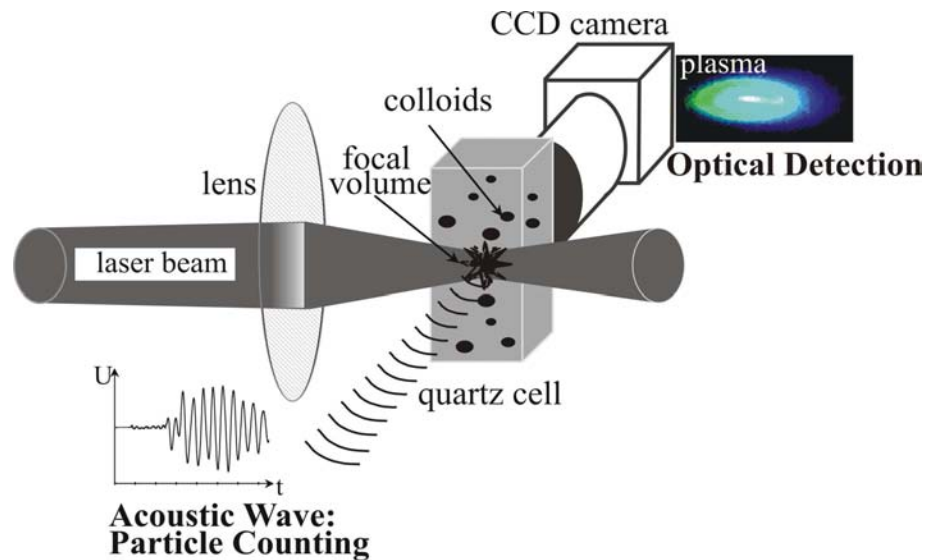


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Prinzips der Laser-induzierten Breakdown Detektion (LIBD).

Der Breakdown-Prozess wurde häufig in der Literatur beschrieben [Bun 01a, Bun 01b, Fuj 92, Kit 88, Kit 89, Mor 75, Rad 89, Rei 87, Sch 89, Sch 96, Wal 02, Wal 03b]. Das Prinzip basiert darauf, dass bei der Fokussierung eines gepulsten Laserstrahles in einem Medium oberhalb einer gewissen Schwelle („Breakdown-Schwelle“) ein Plasma erzeugt wird. Am Anfang des Prozesses, muss mindestens ein Elektron erzeugt werden, ein so genanntes „seed-electron“. Dieses Elektron wird im hohen elektrischen Feld des Lasers durch Dreikörperprozesse unter Einbeziehung von Neutralteilchen (inverse Bremsstrahlung IB), beschleunigt. Die so beschleunigten Elektronen besitzen genügend Energie um durch inelastische Stöße weitere Atome oder Moleküle zu ionisieren und somit eine Kaskade in Gang zu setzen („cascade ionization“). Dieser Prozess muss die Verluste durch Diffusion und Rekombination übersteigen. Da die Dichte der freien Ladungsträger lawinenartig steigt, wird letztendlich ein Plasma erzeugt. Weil das elektrische Feld im Fokusvolumen eine nicht-homogene Verteilung hat, wird die Elektronen-Lawine vorzugsweise im maximalen Feld des Laserstrahles entwickelt. Aufgrund der (weiter unten noch näher zu diskutierenden) räumlichen Verteilung der Photonenflussdichte und der statistischen Natur des Prozesses, variiert dementsprechend die Intensität des erzeugten Plasmas.

Die Erzeugung des Plasmas ist alternativ durch einen anderen Mechanismus möglich, nämlich die Multiphotonenionisation (MPI), also die simultane Absorption einer ausreichenden Anzahl von Photonen, die zur Ionisation von Atomen oder Molekülen führt. So wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Kontinuum angehoben. MPI ist ein nicht-linearer optischer Prozess, der signifikant lediglich bei hohen Photonenflussdichten und Wellenlängen im Bereich NIR (nahes Infrarot) oder kürzer, ist.

Für gepulste Laser werden drei unterschiedliche Regime der Breakdown-Erzeugung differenziert [Ken 95]:

- ein Langpuls-Regime, in dem die Ionisationslawine vorherrschend ist und die MPI keine signifikante Rolle besitzt;
- ein Kurzpuls-Regime, in dem beide Prozesse, die Ionisationslawine und MPI, signifikant sind. In diesem Fall ist der Laserpuls so kurz, dass die Lawine nicht die erforderliche Dichte geladener Partikel erreichen kann, ohne dass durch MPI die Plasmabildung initiiert wird. Bei ausreichenden Flächenleistungsdichten, sorgt ein über den ganzen Laserpuls beitragender Anteil von MPI für eine Beschleunigung der Ionisationslawine.
- ein Ultrakurzpuls-Regime (ps), in dem die MPI schnell genug ist, um die Breakdown-Erzeugung ohne IB zu gewährleisten, d.h. alle freien Ladungsträger werden direkt durch nichtlineare Photoionisation erzeugt.

Soll die Ionisation überwiegend direkt, also auf dem Wege der MPI erfolgen, so benötigt man hohe Werte der Laser-Flächenleistungsdichte von oberhalb 10^9 W/cm². Im Festkörper jedoch liegen die Breakdown-Schwellen zumeist deutlich niedriger, da die Erzeugung eines einzigen Elektrons via MPI (oder das Vorhandensein quasifreier Elektronen in Fehlstellen) ausreicht um mittels IB eine Kaskade zu erzeugen. Für beide Mechanismen wurden theoretische Modelle entwickelt: Elektronen-Lawine [She 84, Zel 65] und MPI [Kel 64, Ken 95, Per 88, Sch 01].

Die Erzeugung des ersten Elektrons ist ein statistischer Prozess, dessen Wahrscheinlichkeit von der Anzahl ionisierbarer Elektronen im Partikel abhängig ist, genauer von der Anzahl der Elektronen im Valenzband. Wenn die jeweilige Substanz

keine Delokalisierung der Elektronen ermöglicht (perfekter Isolator), hängt die Wahrscheinlichkeit des Prozesses von der Anzahl der Außenelektronen in jedem der beteiligten Atome, bzw. Moleküle ab.

Die Irradianz (Flussdichte), die man benötigt um ein Plasma zu erzeugen, hängt vom Aggregatzustand der Materie ab und ist am höchsten in Gasen, niedriger in Flüssigkeiten und am niedrigsten im Festkörper. Auf diesem Unterschied basiert die Detektion kolloidaler Partikel. Durch geeignete Einstellung der Laser-Energie, so dass keine Breakdown-Ereignisse in ultrapurem Wasser erzeugt werden, wird das Plasma nur genau dann gebildet, wenn ein kolloidales Partikel (also ein „kleines Stück Festkörper“) in den Fokusbereich des Laserstrahls diffundiert. Das Verhältnis zwischen der Anzahl der Breakdown-Ereignisse und der Gesamtanzahl von Laserschüssen nennt man Breakdown-Wahrscheinlichkeit (BDP), und aus einer Messung dieser BDP als Funktion steigender Photonenflussdichte lässt sich die Partikelgröße und Anzahldichte bestimmen (s. Kap. 3.2.2).

3.1.2 Charakteristische Laser-Parameter

Durch die starke Nichtlinearität reagieren die oben diskutierten physikalischen Prozesse empfindlich auf geringste Änderungen der Flächenleistungsdichte und es ist wichtig, deren räumliche Verteilung im Fokus genau zu kennen. Ein Laser der in der transversal-elektromagnetischen Grundmode, der sogenannten TEM_{00} schwingt, zeichnet sich durch ein gausförmiges Strahlprofil aus, das auch im Fernfeld (respektive bei Fokussierung) erhalten bleibt.

Mathematisch lässt sich die Energieflächendichte eines fokussierten TEM_{00} -Laserstrahls der Pulsenergie P_0 in Zylinderkoordinaten (r, z) folgendermaßen berechnen:

$$P(r, z) = \frac{P_0}{\pi \cdot r_0^2(z)} e^{-\frac{r^2}{r_0^2(z)}} \quad (3.1)$$

wobei $r_0(z)$ der Radius des Laserstrahles ist an dem die Photonenflussdichte auf den $1/e$ -fachen Wert des Maximalwertes abgefallen ist. Längs der Laserstrahlachse z , lässt sich der Radius $r_0(z)$ mit der nächsten Gleichung [Ber 99] berechnen:

$$r_0(z) = r_0(0) \cdot \left[1 + \left(\frac{z \cdot \lambda}{n' \cdot \pi \cdot r_0^2(0)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

mit λ der Licht-Wellenlänge und n' dem Brechungsindex des Mediums. $r_0(0)$ ist der minimale Strahlradius im Fokus.

In einem nicht-resonanten MPI-Prozess m -ter Ordnung, ist die Ionisationsrate eines Gases homogener Dichte (der zeitliche Verlauf des Anteils noch nicht ionisierter Atome / Moleküle in einem homogenen Laserfeld) gemäß folgender Gleichung gegeben:

$$\frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = -\rho(t) \cdot \mu_m \cdot I(\vec{r}, t)^m \quad (3.3)$$

wobei $\rho(t)$ die zeitabhängige Dichte der „Target-Moleküle“, μ_m der MPI-Wirkungsquerschnitt der Absorption von m -Photonen und $I(\vec{r}, t)$ die Photonenflussdichte ist.

Für einen TEM₀₀-Laserpuls, kann die Photonenflussdichte in den räumlichen $g(\vec{r})$ und zeitlichen $h(t)$ Anteil getrennt werden:

$$I(\vec{r}, t) = \Phi_0 \cdot g(\vec{r}) \cdot h(t) \quad (3.4)$$

wobei Φ_0 die gesamte Anzahl von Photonen im Puls ist.

Das zeitliche Profil des Laserpulses wird zur Vereinfachung als gaussförmig angenähert.

Durch räumliche Integration der Gl. (3.3) und Subtraktion von der Zahl der ursprünglich im Volumen enthaltenen neutralen Moleküle gelangt man von der Dichte $\rho(t)$ zur absoluten Anzahl N_i [Wal 01]:

$$N_i = 1 - \exp \left\{ - \rho \int_V m t dV \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu_m \cdot \left[\Phi_0 \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \tau}} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \frac{1}{\pi \cdot r_0^2(z)} e^{-\frac{r^2}{r_0^2(z)}} \right]^m \right\} \quad (3.5)$$

wobei τ die zeitliche Dauer ist, in der die Photonenflussdichte auf 1/e ihres Maximalwerts abfällt.

Für niedrige Laserpulsenergien in Abwesenheit der (weiter unten noch näher zu diskutierenden) Sättigung wird die Anzahl der ionisierten Spezies N_i zu Φ_0^m proportional. Aufgrund dieser bedeutender Abhängigkeit, muss die Photonenflussdichte im Fokusbereich gut definiert und reproduzierbar einstellbar sein. Wünschenswert wäre eine konstante Photonenflussdichte, in einem wohldefinierten Bereich, die aber unter Verwendung konventioneller optischer Instrumentierung schwierig zu erhalten ist. Die beste realisierbare Möglichkeit ist ein gaussförmiges Strahlprofil, da dieses sich im Fernfeld (Fokussierung) nicht verändert und daher auch im Fokus mathematisch einfach zu beschreiben ist.

Für Festkörper betragen die typischen Werte der Elektronenaustrittsarbeit $E_1 = 6 - 11$ eV, d.h. die Absorption von 3 - 5 Photonen mit jeweils 2.3 eV (Vis-Bereich des Lichtes) reicht aus, um die Ionisation hervorzurufen. So werden z.B. die Polystyrol-Kolloide mit einer Ionisationsenergie von $E_1 = 7.8$ eV [Dyk 92], für eine Wellenlänge von 532 nm des Nd:YAG Lasers (2.3 eV) von $m = 4$ Photonen ionisiert, d.h. die Ordnung des MPI-Prozesses ist gleich 4 [Wal 01].

Die Lösung des Integrals von Gl.(3.5) ist nur unter speziellen Bedingungen analytisch möglich. Daher wurde das sogenannte effektive Fokusvolumen eingeführt [Sch 96], als gewichtetes Integral der Volumenelemente in dem ein Breakdown-Effekt an einem Teilchen initiiert werden kann, d.h. dort wo eine sogenannte kritische Leistungsdichte des Partikels P_c erreicht oder überschritten wird. P_c hängt von der Größe, bzw. Zusammensetzung der Partikel ab.

Eine Beziehung zwischen der Breakdown-Wahrscheinlichkeit P_{BD} und dem effektiven Fokusvolumen $V_{F,eff}(P)$, die unabhängig von optischen Parametern ist wurde auf Basis der Binomialstatistik [Sch 96] gefunden:

$$V_{F,eff}(P) = V_P \cdot \frac{\log(1 - P_{BD})}{\log(1 - n \cdot V_P)} \quad (3.6)$$

wobei V_P das Volumen der Partikel und n die Partikelanzahldichte der kolloidalen Suspension ist.

Das von der Partikelgröße abhängige Fokusvolumen kann bei niedrigen Leistungsdichten, bzw. kleinen Partikeln durch ein Ellipsoid (s. Abb. 3.2) angenähert werden [Sch 96]:

$$V_{F,eff}(P) = \frac{4}{3} \pi \cdot r_c^2 \cdot z_c \quad (3.7)$$

wobei r_c der kritischer Radius senkrecht zur Laserstrahlachse (bei $z = 0$) ist, an dem die Leistungsdichte unter den kritischen Wert P_c gefallen ist. z_c entspricht der kritischen Distanz entlang der Laserstrahlachse.

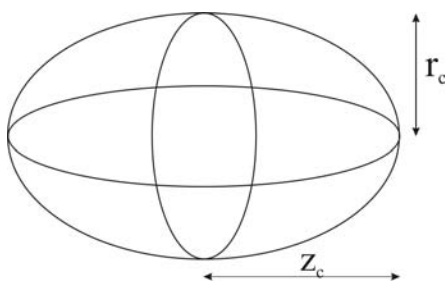


Abb. 3.2: Annäherung des Laserfokus durch einen Rotationsellipsoiden.

In Abb. 3.3 sind die Isolinien (Bereich gleichen Photonenflusses) eines Laserpulses mit TEM_{00} -Profil im Fokusbereich dargestellt. Die Irradianz (Flussdichte) hat einen Maximalwert in der Mitte des optischen Fokus und ähnelt im Zentrum einer elliptischen Verteilung. Weiter außen ähnelt die Verteilung dagegen einem Schmetterling. In diesen Bereichen ist die oben gemachte Annahme eines Rotationsellipsoiden nicht mehr gültig.

Eine exakte Integration von Gln. (3.1 - 3.2) zeigt, dass sich das Fokusvolumen folgendermaßen berechnen lässt:

$$V_{F,eff}(P) = \frac{4\pi^2 \cdot r_0^4(0) \cdot n'}{9 \cdot \lambda} \left(\frac{P_0}{P_c \cdot \pi \cdot r_0^2(0)} - 1 \right)^{3/2} \quad (3.8)$$

Das Fokusvolumen variiert also mit der 3/2 Potenz der Laserpulsenergie. Im Gegensatz hierzu ergibt die elliptische Näherung ein etwas anderes Verhalten:

$$V_{F,eff}(P) \propto P_0^{1/2} \cdot \ln P_0 \quad (3.9)$$

das durch Taylorentwicklung aus Gl. (3.8) hervorgeht und nur bei kleinen Leistungen Gültigkeit behält.

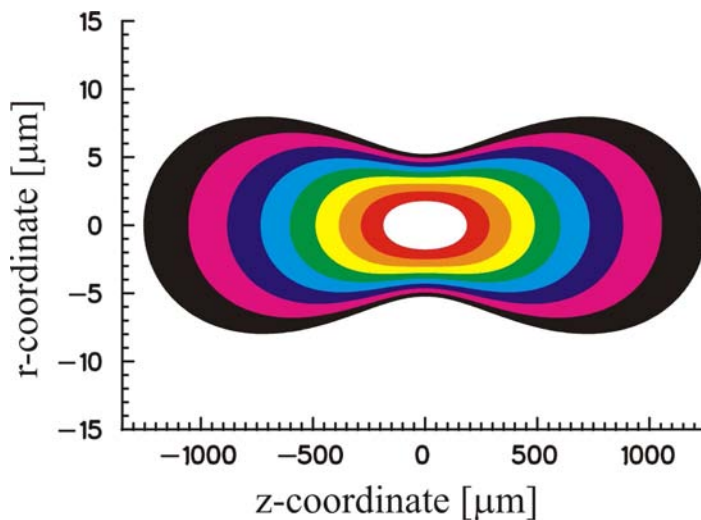


Abb. 3.3: Isolinien (Bereich von gleichem Photonenfluss, d.h. gleiche Flächenleistungsdichten) eines Laserpulses mit TEM_{00} -Profil im Fokusbereich.

Bei einer niedrigen Zahl von „Targets“, kommt es insbesondere im Fokusbereich also bei hohen Photonenflussdichten zu Sättigungseffekten. Da jedes kollektive Partikel in diesem Bereich dann mit einer Wahrscheinlichkeit nahe 1 ionisiert wird, führt eine weitere Erhöhung der Laserpulsenergie bei einer bestimmten Schwelle der Photonenflussdichte nicht mehr zu zusätzlichen Breakdown-Ereignissen.

Eine Erhöhung der Anzahl von Breakdown-Ereignissen kann lediglich in äußeren Bereichen durch die Zunahme des effektiven Fokusvolumens längs der Laserstrahlachse (s. Gl. (3.8)) erreicht werden. Dies ist in Abb. 3.4 [Wal 03b] zu erkennen, welche die Anzahldichte der ionisierten Moleküle längs des Laserstrahles (z-Achse) darstellt. Mit steigender Pulsenergie P_0 wird der Verlauf im Zentrum ($z = 0$) immer flacher bis schließlich sogar ein lokales Minimum

entsteht. Da ein größeres Fokusvolumen mehr Targets beinhaltet ist dieser Effekt für einen breiteren Strahldurchmesser bei gegebener Laserpulsenergie viel niedriger (Abb. 3.4 b).

Unterhalb der Sättigungsleistung wird die Zunahme der Breakdown-Wahrscheinlichkeit mit wachsender Pulsenergie durch die MPI-Wahrscheinlichkeit dominiert, zeigt also eine Proportionalität zur m -ten Potenz der Pulsenergie (wobei m die Ordnung des MPI-Prozesses darstellt).

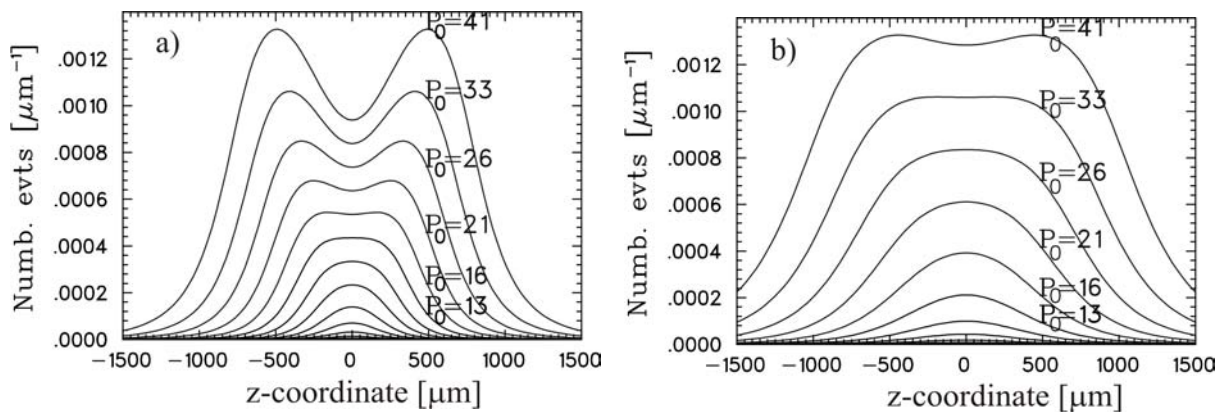


Abb. 3.4: Anzahldichte der ionisierten Moleküle längs des Laserstrahls (z -Achse) für unterschiedlichen Durchmesser des Laserstrahles $r_0(0)$: a) $6.7 \mu\text{m}$, bzw. b) $10 \mu\text{m}$.

Erhöht man die Laserpulsenergie weiter bis zur Sättigung des zentralen Bereiches, so dass eine Steigerung der Breakdown-Ereignisse nur durch Vergrößerung des Fokusvolumens erfolgen kann, so wird die Funktionskurve eine Steigung von $3/2$ haben (s. Gl.(3.8)). Diese beiden Grenzbetrachtungen wurden schon 1975 von Cervenán et al. [Cer 75] für die nicht-resonante MPI eines Gases für einen gaussförmigen Laserstrahl berechnet. Der im Falle der LIBD wichtige Übergangsbereich wurde allerdings nicht explizit diskutiert.

Bei hohen Pulsenergien muss auch der Fall berücksichtigt werden, dass ein Laserpuls mehrere Partikel „sieht“ und demzufolge mehrere Plasmaereignisse auslöst. Bei

der akustischen Detektion kann dies nicht von einem einzelnen Plasma unterschieden werden. Deshalb wird eine Parametrisierung durch die so genannte „umgekehrte Wahrscheinlichkeit“, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass kein Ereignis kommt, benutzt. Für statistisch unabhängige Ereignisse und eine gegen die Anzahl der Plasmaereignisse große Partikelanzahl in der kolloidalen Suspension (unveränderliche Trefferwahrscheinlichkeit) gilt dann die Näherung der Poisson-Verteilung: Die Break-down-Wahrscheinlichkeit P_{BD} als Funktion der Laserpulsenergie P_0 kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$P_{BD}(P_0) = 1 - e^{-N_e(P_0)} \quad (3.10)$$

und dies erst, nicht die Anzahl der Treffer N , entspricht den experimentellen „s-Kurven“, die unter Verwendung der in Kap. 3.2.1 beschriebenen LIBD-Instrumentierung erhalten werden.

3.2 LIBD-Instrumentierung

3.2.2 Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung

Der experimentelle Aufbau der LIBD-Instrumentierung ist in Abb. 3.5 dargestellt.

Für die Erzeugung des Plasmas wird ein gepulster Nd:YAG Laser (Festkörper-Laser mit Nd-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat $Y_3Al_5O_{12}$) verwendet, der in der transversal-elektromagnetischen Grundmode TEM_{00} schwingt (DIVA II, BMI-Soliton).

Der Durchmesser eines gaussförmigen Laserstrahles wird vom Resonator bestimmt und wird parametrisiert durch die Entfernung zur Achse an der die Intensität auf $1/e$ des Maximalwertes abgefallen ist. Die Divergenz des Strahles ist ebenso vom Resonator abhängig und stellt den Winkel dar, unter dem sich der Laserstrahl ausbreitet. Der bestmögliche (minimale) Wert der Strahl-Divergenz (Einheit mrad) ist von der Beugungsbegrenzung festgesetzt. Für Licht der Wellenlänge λ emittiert aus einer Quelle des Durchmessers D_L ist dies [Hec 86]:

$$\text{Divergenz} = 1.22 \cdot \frac{\lambda}{D_L} \quad (3.11)$$

Der in der hier beschriebenen LIBD-Instrumentierung benutzte Laser liefert einen nahezu beugungslimitierten Strahl mit Durchmesser 1 mm und Divergenz 0.5 mrad.

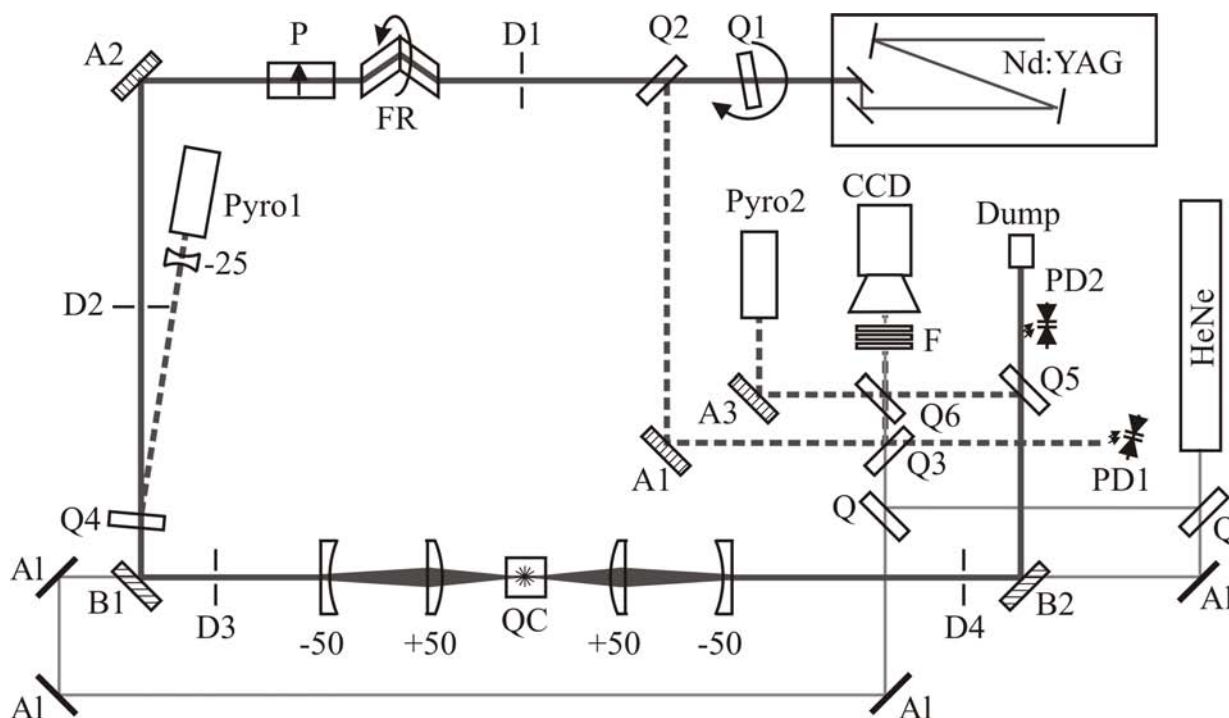


Abb. 3.5: Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung.

Bei einer Pulsrepetitionsrate von 20 Hz beträgt die Pulslänge 7 ns (Halbwertsbreite FWHM der Einhüllenden¹). Die Pulsenergie erreicht bis zu 10 mJ bei einer Wellenlänge von 532 nm. Aufgrund des Laseraufbaus kann eine Temperatur-Drift der Strahlableitung nicht vermieden werden. Sie äußert sich in einer horizontalen Parallelverschiebung des Strahles senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Um diesen Effekt auszugleichen, wird der Laserstrahl durch eine Quarzplatte Q1 (Abb.3.5) mit einer

¹ Aufgrund der sich überlagernden longitudinalen Moden besitzt der Puls eine Feinstruktur von 9 ca. 50 ps breiten „Spikes“. Dies ist für die obige Diskussion der MPI-Raten von großer Bedeutung.

Dicke von 5 mm geführt, die in einem Winkel von $\pm 5^\circ$ relativ zur Laserachse gekippt werden kann und dadurch zu einer parallelen Verschiebung führt, welche die Temperatur-bedingte Strahlablage kompensiert. Die Drehung wird durch einen Schrittmotor (Newport SR50CC) durchgeführt, der von einer PC gesteuerten Schrittmotorsteuerung (Newport Universal Motion Controller, Model ESP 300) angetrieben wird.

Um Wellenfrontverzerrungen gering zu halten und Zerstörungen durch die teils sehr hohen Leistungsdichten zu vermeiden, haben alle im folgenden näher beschriebenen optischen Teile Laser-Qualität ($\lambda/10$ -Oberflächenrauigkeit), soweit nicht explizit anders angegeben. Alle Bauteile können entlang beider zur Laserstrahlachse senkrechter Achsen parallel verschoben und gekippt werden. Zur Visualisierung des räumlichen Strahlprofils wird ein 5%-iger Anteil des Laserstrahles mittels eines Quarzkeils abgetrennt und durch den Spiegel *A1* (HR 532) und die Quarzplatte *Q3* in die CCD (Charged Coupled Device)-Kamera geführt. Um Reflexe der weiteren optischen Instrumentierung zurück in den Laser zu vermeiden, wird der Hauptstrahl durch eine Blende *D1* geführt. Die Energie des Laserpulses wird mit Hilfe eines Abschwächers eingestellt. Es handelt sich hierbei um eine Neukonstruktion, die im Hinblick auf geringe Wellenfrontverzerrungen aufgebaut wurde. Dadurch ist es möglich, auch das räumliche Laserstrahlprofil zu erhalten, was mit einem kommerziellen Abschwächer nicht gelungen ist. Der Fresnel-Rhombus *FR* (Spindler & Hoyer, $\lambda/4$ Oberflächenrauigkeit) dreht die ursprünglich horizontale Polarisation des Laserstrahles und wird vom Schrittmotor gedreht, der über eine Motorsteuerung vom Messprogramm angesteuert wird und automatisch über eine Rückkopplung mit dem Energiemonitor (s. unten) die gewünschte Laserleistung (Pulsenergie) einstellt. Der erhaltene vertikale Teil wird durch einen Glan-Thompson Polarisator (Newport, $\lambda/4$ Oberflächenrauigkeit) abgetrennt und weiter in einen Strahlfänger geführt, während der horizontale Anteil weiter durchgelassen wird.

Nach der 90° -Ablenkung durch den Spiegel *A2* (HR 532), wird der Laserstrahl durch eine weitere Blende *D2* auf die parallele Quarzplatte *Q4* geführt, an der ca. 2% des Strahles unter 10° in einen pyroelektrischen Detektor *Pyro 1* (Newport, 818J) reflektiert wird, um die Laserpulsenergie zu messen. Um die Beschädigung des Detektors bei hohen Laserleistungen zu vermeiden, wird der Laserstrahl durch eine Quarzlinse mit der Brennweite $f = -25$ mm aufgeweitet.

Der Laserstrahl wird weiter durch einen dichroitischen Spiegel *B1* (HR 532, HT 633) unter 90° abgelenkt und dann durch die Blende *D3* in ein Teleskop bestehend aus einer Plankonkavlinse mit der Brennweite $f = -50$ mm und einer Plankonvexlinse mit $f = +50$ mm in die Messküvette fokussiert. Die gesamte effektive Brennweite beträgt ca. 80 mm.

Das Symbol *QC* in Abb. 3.5 stellt die Quarzzone dar, welche die zu untersuchende kolloidale Suspension enthält. Hinter der Messküvette befindet sich ein dem fokussierenden Teleskop entsprechender symmetrischer Aufbau bestehend aus einer Plankonvex- und Plankonkavlinse mit denselben Brennweiten und die Blende *D4*, nach der der Laserstrahl durch den Spiegel *B2* (HR 532, HT 633) unter 90° abgelenkt und weiter in einen Strahlfänger geführt wird. Um das räumliche Strahlprofil zu visualisieren, wird ein Teil des Laserstrahls (0.025%) durch die Quarzplatten *Q5* und *Q6* in die CCD-Kamera geführt. Vor der Kamera kann der Laserstrahl je nach Bedarf unter Verwendung optischer Filter *F* abgeschwächt werden. Das durch die Quarzplatte *Q6* durchtretende Licht wird durch den Spiegel *A3* unter 90° auf einen zweiten pyroelektrischen Detektor *Pyro 2* (Newport, 818J) abgelenkt. Um den Puls vor und nach der Messzelle d.h. vor und nach der Erzeugung des Plasmas zu charakterisieren, wird das zeitliche Profil des Laserpulses durch zwei Photodioden *PD1* und *PD2* (Hamamatsu G4176) mittels eines digitalen Oszilloskops (HP 5450) erfasst.

In Abb. 3.5 entspricht *HeNe* dem für die Justierung verwendeten HeNe-Laser, der dem Nd:YAG-Strahl überlagert wird. Ein Teilstrahl wird durch die Quarzplatte *Q* direkt in die CCD-Kamera abgelenkt, ein anderer wird durch vier mit Aluminium beschichtete Spiegel *A1*, zuerst in die Messzelle und weiter in die CCD-Kamera geführt. Auf diese Weise können eventuelle Fehljustagen der optischen Teile durch die Erfassung des räumlichen Laserstrahlprofils im Nah- und Fernfeld während der Messung sofort detektiert, bzw. korrigiert werden. Die Auswertung des Signals von der CCD-Kamera erfolgt durch ein kommerzielles Strahlanalyse-Programm (Polytech, Spiricon). Aufgrund der Temperaturdrift des Nd:YAG-Laserstrahls ist während der Aufwärmphase oder bei Raumtemperaturschwankungen eine regelmäßige Überprüfung des räumlichen Profils während der Messung notwendig.

Zwei Parameter sind von großer Bedeutung bei der Auswertung der LIBD-Messungen: Die Laserpulsenergie, die mit dem pyroelektrischen Detektor *Pyro 1* gemessen wird und das photoakustische Signal, welches durch die Plasma-induzierte Druckwelle erzeugt wird, d.h. das Breakdown-Ereignis. Das photoakustische Signal wird von einem Piezo-Kristall detektiert [Hau 99], der seitlich an der Messzelle montiert und senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet ist. Beide Signale werden durch Spannungs-Strom-Wandler verstärkt und zu einer Transienten-Karte im PC geführt. Abhängig von der erforderlichen Statistik, werden unterschiedliche Anzahlen von Laserschüssen (üblich von 400 - 1000) aufaddiert. Die Laserpulsenergie wird danach in vorgegebenen Schrittweiten erhöht (typisch: zweifache Standardabweichung des zuvor aufgenommen Leistungssignals). Für jeden Datensatz wird die Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Verhältnis zwischen der Anzahl von Piezosignalen und der gesamten Anzahl der Laserschüsse berechnet und als Funktion der mittleren Laserpulsenergie aufgezeichnet (z.B. hat man 10% Breakdown-Wahrscheinlichkeit gemessen, wenn bei insgesamt 1000 Laserpulsen 100 Plasmen erzeugt wurden, bei den restlichen 900 Schüssen aber das Piezosignal eine vorher festgelegte Schwelle nicht überschritten hat).

Die Messzelle wird je nach dem verfügbaren Volumen der zu messenden kolloidalen Suspension ausgewählt. Wünschenswert wäre, dass sich die kolloidale Suspension lediglich ein einziges Mal im Fokusvolumen befinden soll, so dass sich photochemische Reaktionen wie zum Beispiel Bildung neuer Radikale oder Bildung von Gasblasen, nicht auf den nächsten Puls auswirken. Für den Nd:YAG-Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bedeutet das, dass die kolloidale Suspension innerhalb von 50 ms (zwischen zwei Laserpulsen) im Fokusvolumen ausgetauscht werden soll. Wenn genügend (ca 100 mL) kolloidale Suspension zur Verfügung steht, wird eine Durchflusszelle mit den Innenmaßen 18 x 18 x 30 mm verwendet (s. 4. Kapitel). Im Falle der Untersuchungen von Actiniden, wenn das Volumen der kolloidalen Suspension beschränkt ist, können die LIBD-Messungen entweder in einer kleinen Durchflusszelle (450 μ L, s. 5. Kapitel) oder in einer 3 mL statischen Küvette (s. 6. Kapitel) durchgeführt werden. Im Hinblick auf die Erhaltung der optischen Fokusparameter muss die Länge des optischen Wegs in der Flüssigkeit konstant gehalten werden.

3.2.3 Kalibration der LIBD-Instrumentierung

Die Kalibration der LIBD-Instrumentierung wurde unter Verwendung kommerziell erhältlicher Referenzkolloide (Polystyrol, Duke Scientific) unterschiedlicher Partikelgröße und Partikelkonzentration durchgeführt. Die typische Standardabweichung der mittleren Größe liegt unter 2%.

Die Breakdown-Wahrscheinlichkeit d.h. die relative Anzahl der Breakdown-Ereignisse für eine bestimmte Zahl der Laserschüsse wird als Funktion der Laserpulsenergie gemessen. Die Einsatzschwelle, d.h. die minimal erforderliche Leistungsdichte zur Breakdown-Erzeugung enthält Informationen über die Partikelgröße. Wie in Abb. 3.6 erkennbar, sinken die Einsatzschwellen (Laserpulsenergie bei 1% Breakdown-Wahrscheinlichkeit) der s-Kurven mit zunehmender Partikelgröße.

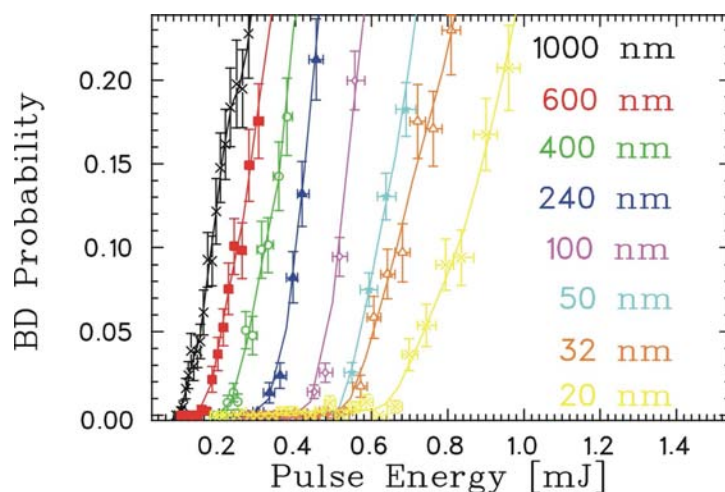


Abb. 3.6: s-Kurven (Breakdown Wahrscheinlichkeit als Funktion der Laserpulsenergie) von Polystyrol-Partikeln unterschiedlicher Größe (20 - 1000 nm).

In Abb. 3.7 ist die mit Polystyrol-Partikeln erhaltene LIBD-Kalibrationskurve dargestellt. Aus der Einsatzschwelle, die auf der y-Achse aufgetragen ist, lässt sich anhand der Kalibrationskurve die Partikelgröße unbekannter kolloidalen Systeme erhalten (zum Beispiel, die gestrichelte Linie bei einer Partikelgröße von 100 nm).

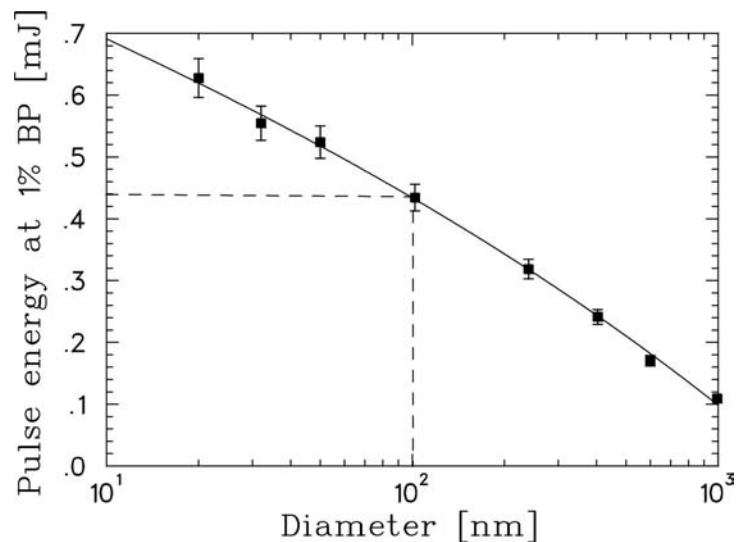


Abb. 3.7: Die mit Polystyrol unterschiedlicher Partikelgröße (20 - 1000 nm) erhaltene LIBD-Kalibrationskurve.

Die Partikelkonzentration lässt sich aus der Breakdown-Wahrscheinlichkeit erhalten und beeinflusst in erster Näherung die Einsatzschwelle nicht, sondern kommt hauptsächlich in der Steigung der s-Kurve zum Ausdruck. Hier muss auch die statistische Natur des Prozesses in Betracht gezogen werden, d.h. bei niedrigeren Partikelkonzentrationen, ist es nötig, eine dementsprechende höhere Anzahl der Laserschüsse einzustellen. Bei sehr hohen Partikelanzahldichten können aufgrund von Energieverlusten durch Lichtstreuung Diskrepanzen erhalten werden.

In Abb. 3.8 sind als Beispiel die s-Kurven der 20 nm Polystyrol-Suspensionen unterschiedlicher Konzentration (50 ppt - 10 ppb) zusammen mit ultrapurem Wasser mit einem spezifischen Widerstand von 18.2 MΩ·cm (MQ-Synthesis mit Umkehrosmose-Einheit, Millipore), dargestellt. Wie hier erkennbar, ist die Einsatzschwelle der s-Kurven konstant (0.63 mJ). Erhöht man die Partikelkonzentration (von 50 ppt bis zu 10 ppb) so wird die Steigung der s-Kurve immer steiler. In ultrapurem Wasser können die Kolloide aus Feinstaub, Verunreinigungen, die sich an der Oberfläche der Behälter befinden oder von den durch Koagulation gebildeten Bestandteilen entstehen.

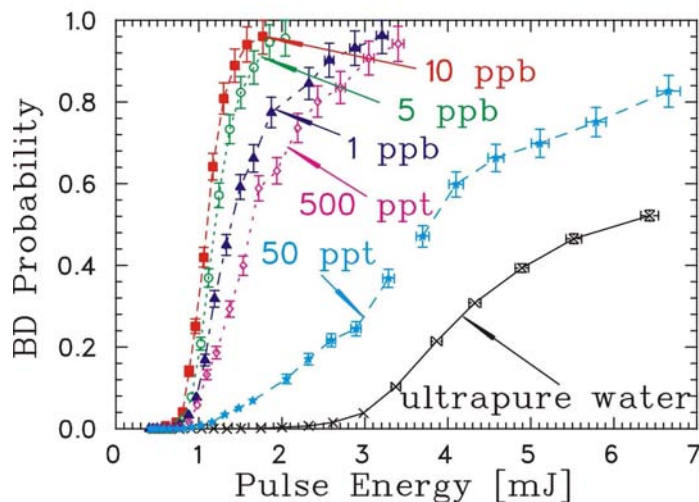


Abb. 3.8: s-Kurven von 20 nm Polystyrol-Partikeln unterschiedlicher Konzentration zwischen 50 ppt - 10 ppb.

Eine für die nachfolgenden Untersuchungen (s. 4. Kapitel) maßgebliche Fragestellung war, ob die LIBD auch für multimodale kolloidale Suspensionen geeignet ist. Deshalb wurden bimodale Suspensionen, bestehend aus einer Mischung von Polystyrol-Referenzkolloiden mit Durchmessern von 102 nm und 240 nm, untersucht. Die entsprechenden s-Kurven sind in Abb. 3.9 dargestellt. Die durchgezogene s-Kurve entspricht einer monomodalen Suspension von 102 nm Polystyrol-Partikeln mit der Konzentration 10^8 Partikel/cm³. Die gestrichelte s-Kurve (ganz links) entspricht einer monomodalen 240 nm Polystyrol-Suspension mit der Konzentration $3 \cdot 10^7$ Partikel/cm³. Auch schon bei 1% Beimischung der großen Partikeln d.h. 10^6 Partikel/cm³, entspricht die Einsatzschwelle der s-Kurve der der großen Partikel. Der weitere Verlauf der s-Kurve entspricht bei kleinen Konzentrationen dem der kleinen Partikel, die zahlenmäßig größten Anteil in der kolloidalen Suspension bilden. Bei Umkehrung der Verhältnisse passt sich der Verlauf der Kurve dem der großen Teilchen an. Man kann also aus dem Verlauf der Kurven sowohl die Größen als auch die Konzentrationen der Kolloide ermitteln, sofern bekannt ist, dass lediglich zwei wohldefinierte Größen beteiligt sind. Deshalb ist die LIBD eine sehr geeignete Methode hinsichtlich der Untersuchung von geringen Beimischungen (1%) großer Teilchen zu einer kolloidalen Suspension von kleinen Partikeln. Diese Aussage ist von entscheidender Bedeutung für die folgenden Agglomerationsuntersuchungen (s. 4. Kapitel).

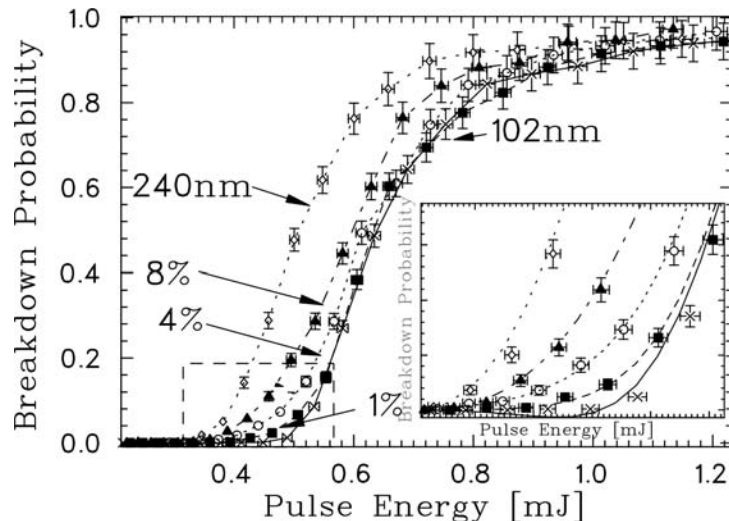


Abb. 3.9: Bimodale Suspensionen gemessen mit LIBD (102 nm Polystyrol-Partikel) bei verschiedenem Beimischungsanteil von 240 nm Polystyrol-Partikeln).

3.3 LIBD-Materialabhängigkeit

Um die LIBD-Materialabhängigkeit zu bestimmen, wurden verschiedene kolloidale Systeme mit derselben Partikelgröße (100 nm) und Partikelanzahldichte (10^7 Partikel/cm³) untersucht. In Abb. 3.10 sind die anhand der LIBD erhaltenen s-Kurven von Polystyrol- (Duke Scientific), ZrO₂- (Alfa Aesar GmbH), SiO₂- (micromod Partikeltechnologie GmbH, die schwarze s-Kurve) und SiO₂-Partikeln (Polysciences Inc., die rote s-Kurve) sowie die s-Kurve für die mit ZrO₂ beschichteten SiO₂-Partikel (postnova analytics) dargestellt. Wie hier erkennbar, stimmt die Einsatzschwelle der s-Kurven für die ZrO₂-Teilchen mit denen für Polystyrol-Partikel sehr gut überein. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden s-Kurven von SiO₂-Teilchen sowie die von beschichteten (mit ZrO₂) SiO₂-Partikeln zu höheren Laserpulsenergien verschoben.

Das lässt sich aufgrund der Parameter welche den LIBD-Prozess bestimmen, erklären:

- die Elektronenaustrittsarbeit E_1 , welche die Ordnung des MPI-Prozesses bestimmt;
- der MPI-Wirkungsquerschnitt μ_m ;
- die Dichte kolloidaler Partikel ρ , welche die Anzahl der Target-Moleküle bestimmt;

- die Transparenz der Partikel, die eine dominierende Rolle für die Plasmapbildung, bzw. für die Energiedeposition spielt.

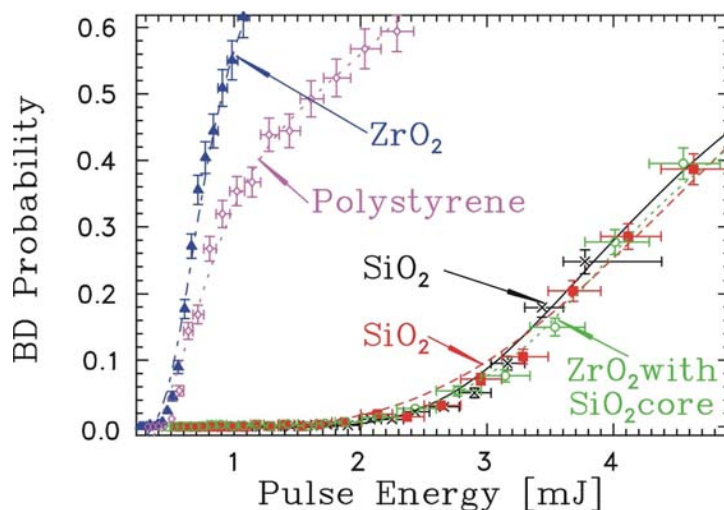


Abb. 3.10: LIBD-Untersuchungen der Materialabhängigkeit an verschiedenen kolloidalen Systemen mit derselben Partikelgröße (100 nm) und Partikelanzahldichte (10^7 Partikel/cm³).

Unter Berücksichtigung der von den Oberflächengruppen verursachten Abnahme der Elektronenaustrittsarbeit von typisch 0.5 - 0.7 eV, werden sowohl die ZrO₂-Kolloide (8.7 eV) [Mur 75] als auch die Polystyrol-Kolloide (7.8 eV) [Dyk 92, Wal 01] (s. Kap. 3.1.2) bei einer Wellenlänge des Nd:YAG Lasers von 532 nm (2.3 eV) von vier Photonen ionisiert. Im Gegensatz dazu, erfordern die SiO₂-Kolloide mit einer Elektronenaustrittsarbeit von 11.7 ± 0.5 eV [Por 55] eine höhere Anzahl von Photonen (mindestens 5), d.h. der MPI-Prozess besitzt eine höhere Ordnung und wird dementsprechend bei gleicher Photonenflussdichte sehr viel unwahrscheinlicher. Die Dichte der untersuchten Materialien sind: $\rho_{\text{Polystyrol}} = 1.05 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.64 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_{\text{ZrO}_2} = 5.56 \text{ g/cm}^3$, d.h. auch die Anzahl von Target-Molekülen im gleich großen Partikel unterscheidet sich stark. Bei 532 nm sind die SiO₂-Partikel perfekt transparent, wobei eine leichte Absorption in den Polystyrol-Partikeln zu erwarten ist. Dementsprechend zünden die SiO₂-Partikel viel schwieriger als die Polystyrol-Partikel.

Dies zeigt deutlich, dass die Polystyrol-Kalibration (Abb. 3.7) nicht auf alle kolloidalen Systeme übertragbar ist und erhebliche Fehler in der Partikelgröße erhalten werden können. Wenn unterschiedliche kolloidale Systeme mit mehreren wohldefinierten Partikelgrößen zur Verfügung stehen, ist eine Anpassung der Polystyrol-Kalibration an diese Systeme möglich. Andernfalls liefern die LIBD-Messungen lediglich Informationen über die relativen Unterschiede bezüglich der Konzentration und Größe der Kolloide, die aber nichtsdestoweniger hilfreich für die Untersuchung aquatischer Kolloide ist.

4 Anwendung I: Agglomeration von ZrO_2 -Kolloiden

Im Hinblick auf die Bewertung der Actinidmigration in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration sind die Kenntnisse über Bildungsmechanismen und Stabilität der kolloidalen Spezies erforderlich. Als Homolog der vierwertigen Actinide mit höchster Tendenz zur Kolloidbildung (s. Kap. 2.1) wurde Zirkonium(IV) ausgewählt.

Das Ziel der Arbeit ist die Überprüfung des Smoluchowsky-Agglomerationsmodells (s. Kap. 2.1) an kolloidalen ZrO_2 -Partikeln in wässriger Umgebung. Frühere Arbeiten [Gec 99] haben den linearen Zusammenhang zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Partikelkonzentration im Bereich oberhalb von 10^9 Partikeln/ cm^3 bestätigt. Begrenzend war hier die Empfindlichkeit der eingesetzten Detektionsmethode (PCS, s. Kap. 2.2). Durch Einsatz der LIBD konnten diese Arbeiten auf Konzentrationen bis zu $2.6 \cdot 10^6$ Partikeln/ cm^3 ausgedehnt werden. Auch hier wurde die lineare Abhängigkeit bestätigt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Smoluchowsky-Theorie.

4.1 Einleitung

Die meisten Stabilitätsexperimente (Koagulationskinetik) wurden mit unterschiedlichen Methoden an synthetischen kolloidalen Suspensionen untersucht. Eine direkte Zählung der agglomerierten Kolloide wurde unter Anwendung eines Ultramikroskopes [Son 87] oder eines Partikelzählers [Mat 70] durchgeführt. Ein Nachteil dieser Methoden ist, dass sie zeitaufwendig sind und daher weniger für Koagulationsroutineversuche geeignet sind. Weitere Versuche wurden durch die Untersuchung der Trübungsänderungen koagulierter Teilchen [Lic 74] durchgeführt. Vorteilhaft ist bei dieser Methode die Schnelligkeit der Untersuchungen, aber als beträchtlicher Nachteil erweist sich die Datenauswertung. Häufig werden in der Literatur Lichtstreuungsuntersuchungen bei einem einzigen Winkel beschrieben. Solche Messungen sind allerdings sehr empfindlich gegen Staubkontaminationen oder Luftblasen und schränken damit die Genauigkeit ein. Multi-Winkel Lichtstreuungsuntersuchungen bieten höchst zuverlässige Ergebnisse bezüglich des ersten Aggregationsschrittes [Bar 84, Hol 96, Kre 98, Lin 90, Rat 01, Tin 99, Vir 92, Zan 92]. Unter Anwendung derselben Methode, wurden die Aggregationsraten für Oxidpartikel (Hämatische) als Funktion des pH_c -Wertes und der Ionenstärke [Sch 97] untersucht. Die beobachteten

Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Agglomerationsraten wurden auf Polydispersivitätseffekte, Abweichungen von der Kugelform, die Porosität der Partikel oder die Oberflächenrauigkeit zurückgeführt. Die Agglomeration von Tc(IV)-Kolloiden wurde beobachtet durch Laser-induzierten photoakustische Spektroskopie (LPAS) [Nai 98].

Die Partikelaggregationskinetik in natürlichen aquatischen Systeme wurde unter Anwendung eines Partikelzählers ermittelt [Ros 03]. An natürlichen Kolloiden durchgeführte Untersuchungen zeigen generell eine breitere Streuung des Isoelektrischen Punktes (IEP) verglichen mit synthetischen Partikeln wie in dem Übersichtsartikel [Cop 02] dargelegt wird. Im Falle von Tonkolloiden wurde es gefunden, dass die konkurrierende strukturelle Ladung und die mit dem pH_c -Wert veränderliche Ladung zu pH_c -Werten des Isoelektrischen Punktes (IEP) zwischen $\text{pH}_{\text{IEP}} 4.5$ [Kre 98] und $\text{pH}_{\text{IEP}} \geq 8$ [Tom 99] führen. Diese pH_c -Werte können von den im Aquifer anwesenden organischen Stoffen wesentlich modifiziert werden.

Kolloidale Spezies wurden auch in konzentrierten Salzlauge gefunden [Gec 98, Mai 89]. Die Untersuchungen zur Stabilität von Modellkolloiden [Gec 99] zeigten, dass die in hochkonzentrierten Salzlauge hydrophoben Metalloxidkolloide eine reduzierte Stabilität aufweisen und agglomerieren. Die Agglomerationsraten bei niedrigen Konzentrationen wurden nicht direkt gemessen, sondern aus experimentellen Daten bei hohen Kolloidkonzentrationen extrapoliert. Die Aggregation von kleinen Partikeln (≤ 100 nm) in verdünnten kolloidalen Suspensionen ($< 10^9$ Partikel/ cm^3), die von entscheidender Bedeutung für Grundwässer ist, wurde bis jetzt nicht untersucht.

Die Verwendung der Modellkolloide für die endlagerbedingten relevanten Kolloide erfordert eine gute Partikel-Charakterisierung, bzw. eine exakte Analogie als Modellspezies. Aufgrund der ähnlichen Chemie von tetravalenten Zr- und An(IV)-Ionen, wurde ZrO_2 als Modellspezies für An(IV)-Kolloide ausgewählt [Gec 99]. Aufgrund hoher Ladung, eines kleinen Ionenradius (0.72 \AA bei sechsfacher Koordination) und der Hartmetall-Eigenschaften hydrolysiert das Zr^{4+} -Ion bereits bei $\text{pH}_c 0$. Daher tritt das freie Zr^{4+} Aquoion in natürlicher Umgebung überhaupt nicht auf [Cur 01].

4.2 Experimenteller Teil

4.2.2 Analytischen Methoden und Ausgangschemikalien

Der Isoelektrische Punkt (IEP) der ZrO_2 -Kolloide (140 nm, $\rho = 5.56 \text{ g/cm}^3$) [Deg 89] wurde in $10^{-3} \text{ M NaClO}_4$ durch Mikroelektrophorese zu $\text{pH}_{\text{IEP}} 8.2$ bestimmt [Gec 99]. In Abb. 4.1 ist das ζ -Potential der ZrO_2 -Kolloide als Funktion des pH_c -Wertes dargestellt.

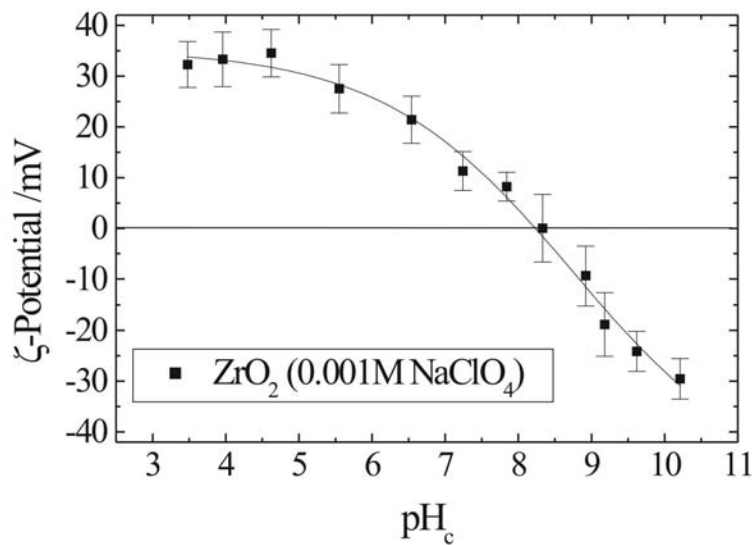


Abb.4.1: ζ -Potential in Abhängigkeit vom pH_c -Wert für 140 nm ZrO_2 -Kolloide ($I = 1 \text{ mM NaClO}_4$).

Die Stabilität dieser ZrO_2 -Kolloide mit Konzentrationen von 20 - 800 mg/L wurde bei unterschiedlicher Ionenstärke (0.001, 0.01, und 0.1 M NaCl) im Bereich $\text{pH}_c = 3 - 11$ untersucht. Wie es für hydrophobe Kolloide typisch ist, wurde eine Zunahme der Agglomerationsraten bei der Annäherung an den Ladungsnullpunkt ($\text{pH}_{\text{IEP}} 8.2$) und mit zunehmender Ionenstärke beobachtet. Abb. 4.2 stellt das Stabilitätsverhältnis W (berechnet mit Gl. (2.24), Kap. 2.1) für 140 nm ZrO_2 -Kolloide (400 mg/L) bei drei verschiedenen Ionenstärken dar. In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei 0.1 M NaCl ab $\text{pH}_c \geq 5$ keine Ladungsstabilisierung mehr existiert [Gec 99]. Das heißt, dass die Agglomeration in diesem Fall diffusionskontrolliert erfolgt und durch das Smoluchowsky-Gesetz beschrieben werden kann. Bei konstanter Ionenstärke kommt es zu einer parabelförmigen Abhängigkeit des Stabilitätsverhältnisses W vom pH_c -Wert.

Ein Minimum der Kolloidstabilität d.h. $W = 1$ wird am Scheitelpunkt der Parabel beobachtet.

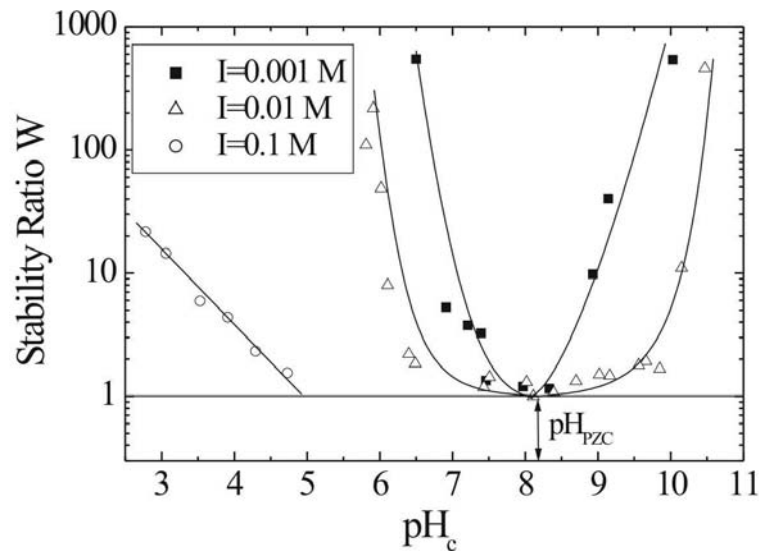


Abb. 4.2: Stabilitätsverhältnis von 140 nm ZrO_2 -Kolloiden bei verschiedenen Ionenstärken als Funktion des pH_c -Wertes.

Die Stabilitätsuntersuchungen von ZrO_2 -Partikeln bei niedrigeren Konzentrationen, die relevant für natürlichen aquatischen Systeme sind, wurden in vorliegender Arbeit mit LIBD fortgesetzt. ZrO_2 -Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm in Suspension (20% Gewicht-Konzentration, Alfa Aesar GmbH) wurden verwendet. Im Hinblick auf die Verminderung der scheinbaren Viskosität wurden die ZrO_2 -Suspensionen für einen Zeitraum von einer Stunde der Ultraschallbehandlung unterworfen. Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen von $1.3 \cdot 10^6$ - $3.4 \cdot 10^8$ Partikeln/cm³ (3.9 ppb - 1 ppm Massen-Konzentration) wurden in einem Rein-raumabzug der Klasse 100 durch Verdünnung der Stammsuspension mit ultrapurem Wasser (spezifischer Widerstand von 18.2 M Ω -cm) angesetzt. Vor den Stabilitätsuntersuchungen wurde die Kolloidgröße in der nach der ersten Verdünnung der Stammsuspension erhaltenen ZrO_2 -Suspension (40 ppm) mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM / SEM) bestimmt. Dies ergab eine Größe von 103 nm. Mittels PCS-Untersuchungen wurde ein hydrodynamischer Durchmesser von 96 ± 4 nm bestimmt und die Anpassung mit der Korrelationsfunktion zeigte eine niedrige Polydispersivität (unterhalb 0.1), d.h. monomodale ZrO_2 -Suspension. Dies bedeutet, dass die Voraussetzungen der Gl. (2.27a) erfüllt sind.

Als Elektrolyt für die Aggregationsuntersuchungen wurde 0.1M NaClO_4 -Lösung (analytische Reinheit, Merck) verwendet. Um einen kolloidfreien Untergrund zu erlangen, wurde die NaClO_4 -Lösung über eine G5-Glasfritte unter Vakuum filtriert.

Um Verunreinigungen durch Staub oder Kolloidspuren zu beseitigen, wurden alle Behältnisse und Küvetten in konzentrierter Salpetersäure (65%) gelagert und vor Benutzung mit ultrapurem Wasser durchgespült. Zur Vermeidung der Sorption von kolloidalen Partikeln an der Oberfläche wurden die LIBD-Untersuchungen in Perfluorierten-alkoxy (PFA) Reaktor und Schlauchverbindungen durchgeführt.

Die H^+ - Konzentration der 100 nm ZrO_2 -Suspensionen in 0.1 M NaClO_4 wurde mit einer kombinierten pH-Elektrode (ROSS, Orion Co.) ermittelt. Die Erhöhung des pH_c - Wertes wurde unter Verwendung einer 0.1 M NaOH -Lösung (Titrisol, analytische Reinheit, Merck) durchgeführt, die über einen TEFLON-Filter (100 nm Porenweite) gereinigt wurde. Um lokale Übersättigungen zu vermeiden, wurde die Titration unter Verwendung eines automatischen Titrimeters (Titrino 719S, Metrohm) mit einer Zugaberate von 20 μL NaOH/Min durchgeführt, bis zu einem pH_c -Wert von 8.2 ± 0.1 .

4.2.3 Untersuchungen mit LIBD

Die zeitaufgelösten LIBD-Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit verschiedenen Konzentrationen der kolloidalen Suspensionen durchgeführt. Die Experimente wurden im Durchfluss durchgeführt, unter Verwendung einer peristaltischen Pumpe (Mehrkanalkassetten-Kompaktpumpe, Ismatec GmbH) mit Fluoran HC-Schläuchen (Fluoropolymerelastomer). Eine Durchflussrate von 2.5 mL/Min wurde in einer Quarz-Zelle mit der optischen Länge von 18 mm eingestellt. Der experimentelle Aufbau der Titration / LIBD-Methode ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt.

Das Prinzip der LIBD wurde in Kap. 3.1 ausführlich beschrieben. Die Stabilitätsuntersuchungen wurden unter Verwendung der in Kap. 3.2.1 (Abb. 3.5) beschriebenen LIBD-Instrumentierung durchgeführt. Die Anwendbarkeit der Methode für die Stabilitätsuntersuchungen von bimodalen Suspensionen wurde ebenso im Rahmen des

3. Kapitels gezeigt (Abb. 3.9). Die LIBD-Eignung wurde an den 100 nm ZrO_2 -Partikeln nachgewiesen (s. Kapitel 3.3, Abb. 3.10).

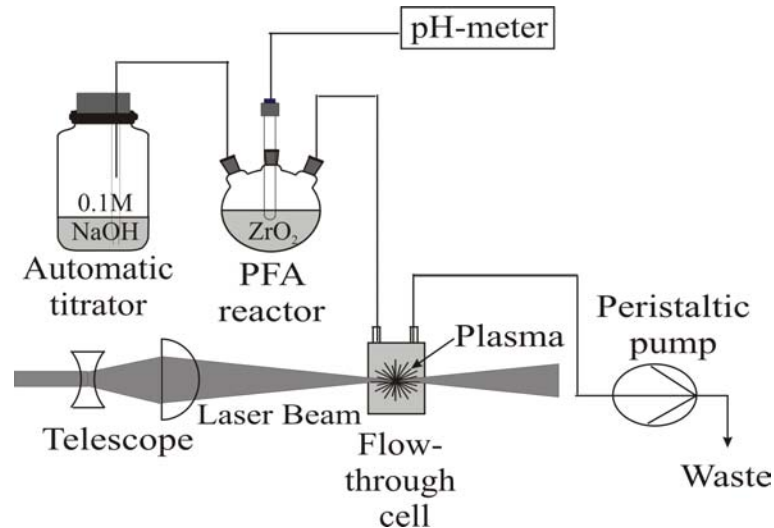


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau der Titration / LIBD-Instrumentierung.

4.2.4 Untersuchungen mit PCS

Ein Anteil der ZrO_2 -Stammsuspension 40 ppm wurde in einer Quarzküvette verdünnt, welche den Elektrolyt enthält, dessen pH_c -Wert vorher eingestellt wurde. Nach gründlichem Schütteln wurde die Probe mit PCS untersucht. Die Aggregationsrate wurde alle 10 Sekunden über einen Zeitraum von 10 Minuten bestimmt. Der pH_c -Wert der kolloidalen Suspension wurde nach den PCS-Messungen unter N_2 -Atmosphäre gemessen.

Das Prinzip zur Untersuchung wurde in Kapitel 2.2 beschrieben. Bei den vorliegenden Untersuchungen, wurde ein Lichtstreuungsgerät (BI-90 Zetaplus, Brookhaven Inc.) verwendet, das auch zur Messung des ζ -Potentials durch die Mikroelektrophorese geeignet ist [Gec 99].

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.2 LIBD-Ergebnisse

Ausgewählte s-Kurven für ZrO_2 -Kolloide mit Partikelkonzentrationen von $1.3 \cdot 10^6$ - $3.4 \cdot 10^8$ Partikeln/ cm^3 sind in Abb. 4.4 dargestellt, die ebenso die s-Kurven von 0.1 M NaClO_4 und 10^{-6} M NaOH Lösungen enthält. Die Einsatzschwelle der s-Kurven von ZrO_2 -Kolloiden beträgt 0.46 mJ und ist konstant für alle kolloidalen Suspensionen, wobei die Steigung der s-Kurven mit zunehmender Partikelkonzentration steiler wird. Die Konzentration der Natronlauge entspricht der Endkonzentration von NaOH in den durch Titration angesetzten kolloidalen Suspensionen. In der Abbildung kann man erkennen, dass die Einsatzschwellen für NaClO_4 und NaOH Lösungen zu sehr hohen Energien d.h. sehr kleiner Kolloidgröße verschoben sind und eine geringe Steigung zeigen, was einem niedrigen Kolloidgehalt entspricht. Infolgedessen sind von den Ausgangschemikalien keine störenden Kolloid-Beiträge zu erwarten. Die Einsatzschwelle der 100 nm ZrO_2 -Partikel (0.46 mJ) ist in guter Übereinstimmung mit der Polystyrol-Kalibrationskurve (Abb. 3.7, Kap. 3.2.2), wie in Kapitel 3.3 diskutiert. Daher kann man die mit Polystyrol-Partikeln erhaltene Kalibrationskurve auch für die ZrO_2 -Partikel verwenden.

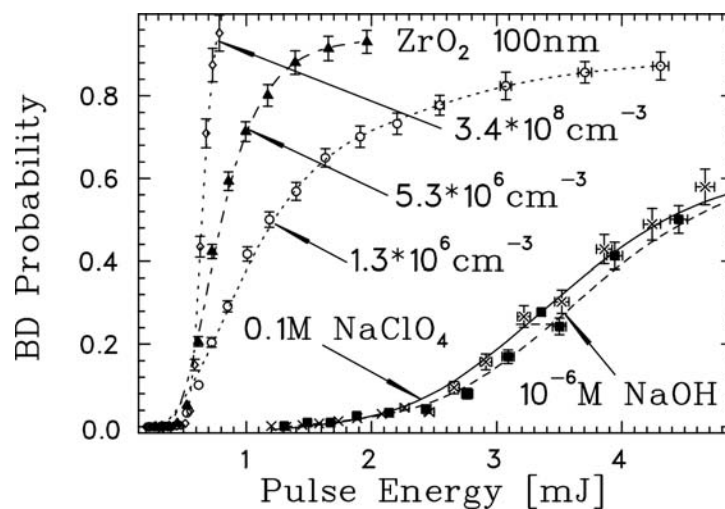
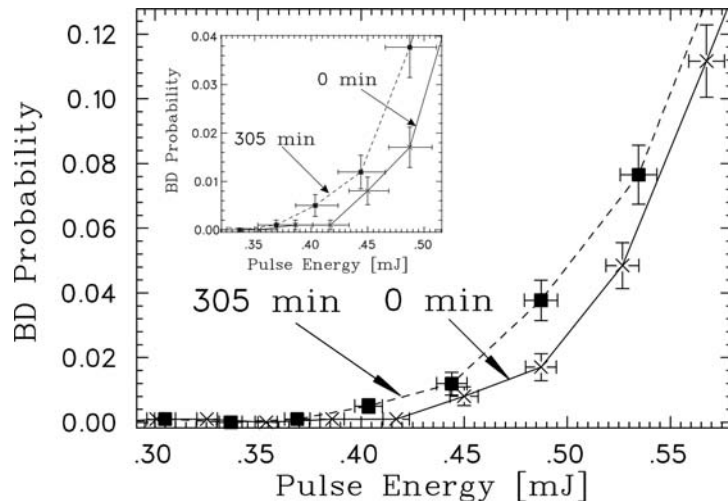


Abb. 4.4: s-Kurven von 100 nm ZrO_2 -Kolloiden unterschiedlicher Partikelanzahldichte und von den zur Präparation der kolloidalen Suspensionen verwendeten Ausgangschemikalien.

Als Beispiel für die LIBD-Untersuchungen ist die Zeitentwicklung einer ZrO_2 -Suspension mit der Konzentration von $5.3 \cdot 10^6$ Partikeln/ cm^3 (15.6 ppb Massenkonzentration), nach der pH_c -Justierung zu pH_{IEP} (8.2) in Abb. 4.5 veranschaulicht.



tumsraten (Gl. (2.26) Kap. 2.1) wie im Falle von LIBD-Untersuchungen berechnet werden. Ein Aggregat, das von zwei sphärischen Primärpartikeln resultiert, wird durch eine längliche Gestalt charakterisiert und führt aufgrund dieser Geometrie-Änderung zu einer entsprechenden Änderung der Lichtstreuung-Eigenschaften, die durch verschiedene Form-Faktoren quantifiziert ist: I_1 (sphärische Form) und I_2 (längliche Form). Folglich muss auch die Gl. (2.26) diesbezüglich angepasst werden [Hol 96]:

$$k = \frac{1}{r \cdot n_0} \frac{2I_1(q)}{I_2(q)} \frac{r_2}{r_2 - r_1} \left(\frac{dr}{dt} \right)_{t=0} \quad (4.1)$$

wobei r_1 und r_2 der hydrodynamischen Radius des Monomers, bzw. Dimers ist. Die Größe q ist der Betrag des Streuvektors und lässt sich anhand folgender Gleichung berechnen:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta' / 2) \quad (4.2)$$

So lässt sich aufgrund des Rayleigh-Gans-Grenzwertes für kleine Partikel das Verhältnis zwischen den Form-Faktoren folgendermaßen erhalten:

$$\frac{I_2(q)}{2I_1(q)} = 1 + \frac{\sin(2rq)}{2rq} \quad (4.3)$$

Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen:

$$k = \frac{\nu}{r \cdot n_0} \left(\frac{dr}{dt} \right)_{t=0} \quad (4.4)$$

wobei $\nu \approx 2.1$.

4.3.4 LIBD- und PCS-Ergebnisse

Die Agglomerationsraten als Funktion von ZrO_2 -Partikelanzahldichte für die diffusionslimitierte Koagulation, d.h. die schnellen Raten sind in Abb. 4.6 dargestellt.

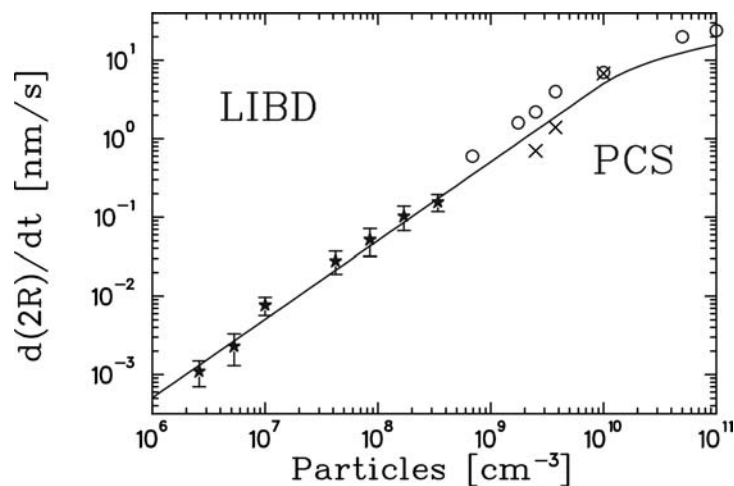


Abb. 4.6: Die mit LIBD und PCS bestimmten Agglomerationsraten in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte.

Die Symbole (*) entsprechen den mit LIBD, bzw. (x) den mit PCS erhaltenen Agglomerationsraten für 100 nm ZrO_2 -Partikel (vorliegende Arbeit). Die offene Kreise (o) entsprechen den mit PCS bestimmten Agglomerationsraten von 140 nm ZrO_2 -Kolloiden [Gec 99]. Die gemäß Gl. (2.26) (Kap. 2.1) erwartete lineare Abhängigkeit zwischen der Wachstumsrate der kolloidalen Teilchen und der Partikelkonzentration wurde mit PCS mit einer guten Reproduzierbarkeit bis zu einer Partikelanzahldichte von 10^9 Partikeln/ cm^3 gefunden. Bei niedrigeren Konzentrationen ist die Anwendung der PCS aufgrund der Nachweisgrenze der Methode eingeschränkt. Die LIBD-Ergebnisse bestätigen diesen linearen Zusammenhang selbst im Bereich niedriger Konzentrationen bis zu $2.6 \cdot 10^6$ Partikeln/ cm^3 (7.8 ppb, Massen-Konzentration). Diese Konzentration entspricht noch nicht der LIBD-Nachweisgrenze, aber wegen des langsamen Partikelwachstums bei niedrigen Konzentrationen erweist sich ein Konstanthalten der chemischen Eigenschaften der kolloidalen Suspension über den gesamten Untersuchungszeitraum (z.B. der pH_c -Wert) als sehr aufwändig. Daher enthielten experimentelle Agglomerationsraten bei noch niedrigeren Konzentrationen hohe Unsicherheiten. Eventuelle Lösungen dieses Problems wie z.B. Verwendung von pH-Puffern oder Inertgasatmosphäre, sind anfällig für Kolloidkontaminationen. Weiterhin besteht die Gefahr, dass die Zugabe weiterer Stoffe das Agglomerationsverhalten ändern könnte. Deshalb wurden Daten bei noch niedrigeren Konzentrationen von der Auswertung ausgenommen.

Eine parallele Messung mit beiden Detektionsmethoden (LIBD und PCS) war nicht möglich. Die mit der LIBD detektierbaren kolloidalen Suspensionen waren für die PCS-Untersuchungen zu stark verdünnt, weshalb sich kein ausreichendes Streulicht-Signal erzeugen ließ. Andererseits verhinderte der zur PCS-Messung erforderliche starke Streulichtanteil bei höheren Konzentrationen die LIBD-Untersuchungen. Es ist daher prinzipiell keine Überlappung der Messdaten beider Methoden in diesem Größenbereich möglich.

In Abb. 4.7 sind beide Datensätze (LIBD und PCS) mit der Smoluchowsky-Konstante k_s (Gl. (2.27a) Kap. 2.1) für die schnelle Aggregation verglichen. Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit dem theoretischen Wert.

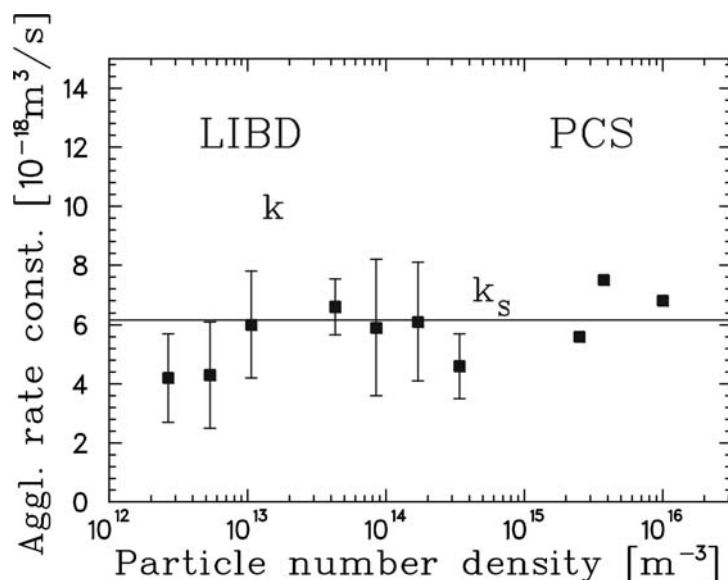


Abb. 4.7: Die mit der LIBD und PCS bestimmten Agglomerationsratenkonstanten als Funktion der Partikelanzahldichte. Vergleich mit der Smoluchowsky-Konstante.

Für die mit Gl. (2.24) (Kap. 2.1) berechnete Stabilitätsverhältnisse W streuen die LIBD-Werte zwischen 0.93 und 1.46 und die PCS-Werte liegen im Bereich 0.82 - 1.28. Stabilitätsverhältnisse $W < 1$, gleichbedeutend mit experimentellen Agglomerationsraten über dem theoretischen Wert lassen sich auf die Empfindlichkeitscharakteristik beider Detektionsmethoden zurückführen.

Die in [Gec 99] bestimmten Agglomerationsraten liegen etwas höher als die mit der Smoluchowsky-Gleichung (Gl. (2.27a) Kap. 2.1) berechneten Werte. Das liegt daran, dass die Voraussetzungen unter denen die Smoluchowsky-Theorie streng gültig ist (monomodale Größenverteilung und sphärische Partikel), nur annähernd erfüllt sind. Die in diesen Untersuchungen verwendeten Partikel lagen in Form von Agglomeraten vor, bestehend aus kleineren Substrukturen, d.h. sie waren weder monomodal noch sphärisch. Andererseits führt eine Zunahme der Partikelgröße um einen Faktor 10 z.B. zu einer Erhöhung der Lichtstreuungsintensität um bis zu 6 Größenordnungen bei der PCS (Gl. (2.31), Kap. 2.1). Deshalb werden die größeren Partikel überproportional gewichtet und führen zu scheinbar erhöhten Agglomerationsraten. Zusätzliche Unsicherheiten der PCS-Messungen bei hohen Konzentrationen ergeben sich aus dem schnellen Partikelwachstum innerhalb der Messzeit und der daraus folgenden Schwierigkeit der zeitaufgelösten Beobachtung der Agglomeration.

Aus der Agglomerationsratenkonstanten lässt sich aufgrund Gl. (2.30) (Kap 2.1) die sogenannte Halbwertszeit θ berechnen. Diese entspricht der Zeit in der die ursprüngliche Partikelkonzentration auf die Hälfte abnimmt. Die erhaltenen Halbwertszeiten (extrapoliert auf das Anfangsstadium der Agglomeration), sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

In dieser Tabelle bedeuten: n_0 die Zahl der Primärpartikel, dr/dt die experimentell bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel, k die experimentelle Agglomerationsratenkonstante, θ_{theor} die mit der Smoluchowsky-Konstante k_s ($6.16 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3/\text{s}$ bei Raumtemperatur) berechnete Halbwertszeit und θ_{exp} die mit der experimentellen Agglomerationsratenkonstanten k berechnete Halbwertszeit. n_1 entspricht der Zahl von Agglomeraten zweier Partikel, die in der kolloidalen Suspension nach einer gewissen Zeit vorhanden sind und die mit Gl. (2.29) für eine Zeit $t = 10$ Stunden berechnet wurde. $n_{1\ theor}$ wurde mit θ_{theor} und $n_{1\ exp}$ mit θ_{exp} berechnet.

Tabelle 4.1: Theoretische und experimentell bestimmten Parameter der Aggregation von 100 nm ZrO_2 -Kolloiden.

Massen-Konzentration	n_0 (m^{-3})	dr/dt (m/s)	k (m^3/s)	θ_{theor} (s)	θ_{exp} (s)	$n_{1\ theor}$ (m^{-3})	$n_{1\ exp}$ (m^{-3})
1ppm	$3.4 \cdot 10^{14}$	$7.8 \cdot 10^{-11}$	$4.6 \cdot 10^{-18}$	476.1	637.5	$5.8 \cdot 10^{10}$	$1.0 \cdot 10^{11}$
500ppb	$1.7 \cdot 10^{14}$	$5.2 \cdot 10^{-11}$	$6.1 \cdot 10^{-18}$	954.9	964.3	$1.1 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{11}$
250ppb	$8.5 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{-11}$	$5.9 \cdot 10^{-18}$	1909.9	1994.1	$2.1 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$
125ppb	$4.3 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$6.6 \cdot 10^{-18}$	3810.7	3556.7	$3.9 \cdot 10^{11}$	$3.4 \cdot 10^{11}$
31.2ppb	$1.0 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{-12}$	$6.0 \cdot 10^{-18}$	15314.9	15723.3	$9.4 \cdot 10^{11}$	$9.8 \cdot 10^{11}$
15.6ppb	$5.3 \cdot 10^{12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$4.3 \cdot 10^{-18}$	30457.3	43631.9	$1.2 \cdot 10^{12}$	$1.6 \cdot 10^{12}$
7.8ppb	$2.6 \cdot 10^{12}$	$5.5 \cdot 10^{-13}$	$4.3 \cdot 10^{-18}$	61029.2	89509.5	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{12}$

Die Berechnung gilt lediglich für die frühen Agglomerationsstadien, wo sich die schnelle Aggregation der kolloidalen Teilchen sehr gut durch die Smoluchowsky-Theorie beschreiben lässt. Wenn schon ein wesentlicher Anteil der Partikel agglomeriert ist und somit eine Fraktion Dimere mit größerem Durchmesser entstanden ist, werden die Diffusionskonstanten (Gl. (2.7) Kap. 2.1) geringer. Das hat eine langsamere Bewegung der Kolloide zur Folge und damit weniger Kollisionen, was zu niedrigeren Agglomerationsratenkonstanten führt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Verhalten experimentell beobachtet, aber die niedrige Statistik ermöglicht keine eindeutige Schlussfolgerung. Deshalb werden nur die Beobachtungen der Agglomeration bei kurzen Zeiten beschrieben, zu denen erst ein kleiner Anteil der Kolloide agglomeriert ist und zur Dimerbildung geführt hat.

4.4 Schlussfolgerungen

In zahlreichen Anwendungen spielt die Agglomeration kolloidaler Partikel eine bedeutende Rolle. Weil die meisten Untersuchungen bei hohen Konzentrationen insbesondere im Rahmen der Entwicklung von dispersen Stoffen durchgeführt wurden, ist zur Zeit wenig bekannt über die Aggregationskinetik in verdünnten kolloidalen Suspensionen, die typisch für natürliche Grundwässer sind. Die Langzeitsicherheitsuntersuchungen nuklearer Endlagerstätten macht es notwendig, das Augenmerk auf die Bildung von Pseudokolloiden, aber auch von Eigenkolloiden vierwertiger Actiniden zu richten. ZrO_2 -Nanopartikel wurden als Modellspezies für vierwertige Actinide verwendet. Durch die LIBD-Aggregationsuntersuchungen wurde zum ersten Mal die für die endlagerrelevanten aquatischen Systeme benötigte hohe Empfindlichkeit erreicht. Im Bereich niedriger Konzentrationen durchgeführte Messungen bestätigen den linearen Zusammenhang zwischen Aggregationsrate und Partikelkonzentration bis zu einer Konzentration von $2 \cdot 10^6$ Partikeln/cm³. Die erhaltenen Agglomerationsratenkonstanten sind im Einklang mit der Smoluchowsky-Theorie für die frühen Stadien des Agglomerationsprozesses. Das spricht für eine diffusionslimitierte Agglomeration von ZrO_2 -Kolloiden bei pH_{IEP} 8.20 und $I = 0.1$ M $NaClO_4$ d.h., dass unter diesen Bedingungen keine abstoßende Barriere besteht. Um Informationen über das Verhalten eines komplexen aquatischen Systems zu gewinnen, wären in situ LIBD-Messungen hilfreich.

5 Anwendung II: Bildung und Stabilität von Thorium(IV)-Kolloiden

Die vierwertigen Actiniden besitzen aufgrund ihrer hohen Ladung eine hohe Tendenz zur Hydrolyse. Im Falle von Th(IV) setzt die Hydrolyse ein bei $\text{pH}_c = 2.5 - 3.0$ und führt über Polynukleationsreaktionen zur Bildung von Kolloiden im Größenbereich unterhalb 20 nm [Nec 02]. Diese Abläufe können mit der LIBD als empfindlicher Kolloiddetektionsmethode direkt beobachtet werden. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Bildung von Th(IV)-Kolloiden bei Th(IV)-Gesamtkonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-2} M im Bereich $\text{pH}_c = 3 - 5$ in 0.5 M NaCl und deren Langzeit-Stabilität.

Kolloidale Th(IV)-Suspensionen, die aus der coulometrischen pH-Titration kolloidfreier Th(IV)-Lösungen bis zur Überschreitung der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze von Th(IV)-Hydroxid resultierten, wurden untersucht. Die kolloidale Th(IV)-Konzentration in diesen Suspensionen hängt zum einen ab von der Th(IV)-Gesamtkonzentration, zum anderen vom Übersättigungsgrad (bezogen auf die thermodynamische Löslichkeit von Th(IV)-Hydroxid bei einem gegebenen pH_c -Wert). Die gebildeten Th(IV)-Kolloide waren relativ klein (Durchmesser 2 - 10 nm) und blieben innerhalb des Untersuchungszeitraumes (bis zu 490 Tagen) stabil. Sie zeigten keine Tendenz zur Agglomeration oder Ausfällung.

Die Verdünnung einer Th(IV)-Suspension bei konstantem pH-Wert, hin zu Bedingungen unterhalb der Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, führte zur Auflösung der Th(IV)-Kolloide, d.h. zur Bildung mononuklearer ionischer Spezies. Die Verdünnung mit pH-neutraler 0.5 M NaCl, hin zu einem höheren Übersättigungsgrad, führte zur Bildung zusätzlicher Th(IV)-Kolloide, was auch durch die anschließende pH-Verschiebung zu niedrigeren Werten hin deutlich wurde. In diesen frisch hergestellten kolloidalen Suspensionen stellte sich nach einigen Tagen ein stationäres Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies ein. Dieses Gleichgewicht ist vergleichbar mit dem thermodynamischen Fest-Flüssig-Gleichgewicht von festem $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$. Die anhand LIBD und Ultrafiltration erhaltene Ergebnisse ermöglichen eine präzise

Quantifizierung der Kolloidanteile bei experimentellen Löslichkeiten aus der Auflösung vom festen Th(IV)-Hydroxid.

5.1 Einleitung

Die Th(IV)-Gesamtkonzentration in Löslichkeitsuntersuchungen mit Röntgenamorphen Th(IV)-Bodenkörpern $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bzw. $\text{ThO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ wird häufig von Eigenkolloid-Anteilen dominiert [Nec 02, Rot 02]. Dies führt zu beträchtlichen Diskrepanzen zwischen den publizierten Löslichkeitsdaten für amorphe Th(IV)-Bodenkörper [Fel 91, Moo 89, Nab 64, Nec 02, Öst 94, Rai 97, Rai 00]. Die dominante Rolle der Kolloide wurde sowohl anhand der LIBD als auch anhand EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) Spektroskopie nachgewiesen [Nec 02, Rot 02].

Die Anwendbarkeit der LIBD zur Detektion von Th(IV)-Kolloiden wurde bereits von Bundschuh et al. [Bun 00] aufgezeigt. So wurde durch die Kombination von coulometrischer pH-Titration mit der LIBD das erste Einsetzen der Kolloidbildung als Funktion der H^+ - und Th(IV)-Konzentrationen in 0.5 M HCl / NaCl untersucht. Beim Überschreiten der Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{cr})$ während der Titration im pH_c -Bereich 1.5 - 2.5 bilden sich kleine Th(IV)-Kolloide (Durchmesser ca. 20 nm), die dann weiter agglomerieren bis zur Bildung eines mikrokristallinen Thoriumdioxid-Bodenkörpers [Rot 02]. Unter Verwendung derselben Methode (coulometrische Titration / LIBD), allerdings in einem Bereich höherer pH_c -Werte (2.7 - 4.5), führt die Hydrolyse und Polynukleation zur Bildung von amorphen Thoriumhydroxid-Kolloiden [Nec 02, Rot 02]. Betrachtet man Kolloide als sehr kleine Festphasen-Partikel, so definieren die H^+ - und Th(IV)-Konzentrationen beim Einsetzen der Kolloidbildung die thermodynamische Löslichkeit vom $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, d.h. ohne kolloidale Anteile. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, in der die Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion stetig erhöhter Laserpulsenergie gemessen wurde (s-Kurven), erfolgten die Untersuchungen in [Nec 02] bei einer konstanten Laserpulsenergie etwas unterhalb der Einsatzschwelle des durch die 0.5 M NaCl gegebenen Untergrundes. Der Einsatz der Kolloidbildung in diesen Experimenten führte zu einem plötzlichen steilen Anstieg der Breakdown-Wahrscheinlichkeit.

In Abb. 5.1 sind die experimentelle und theoretische Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{cr})$ und $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ zum Vergleich zusammen dargestellt.

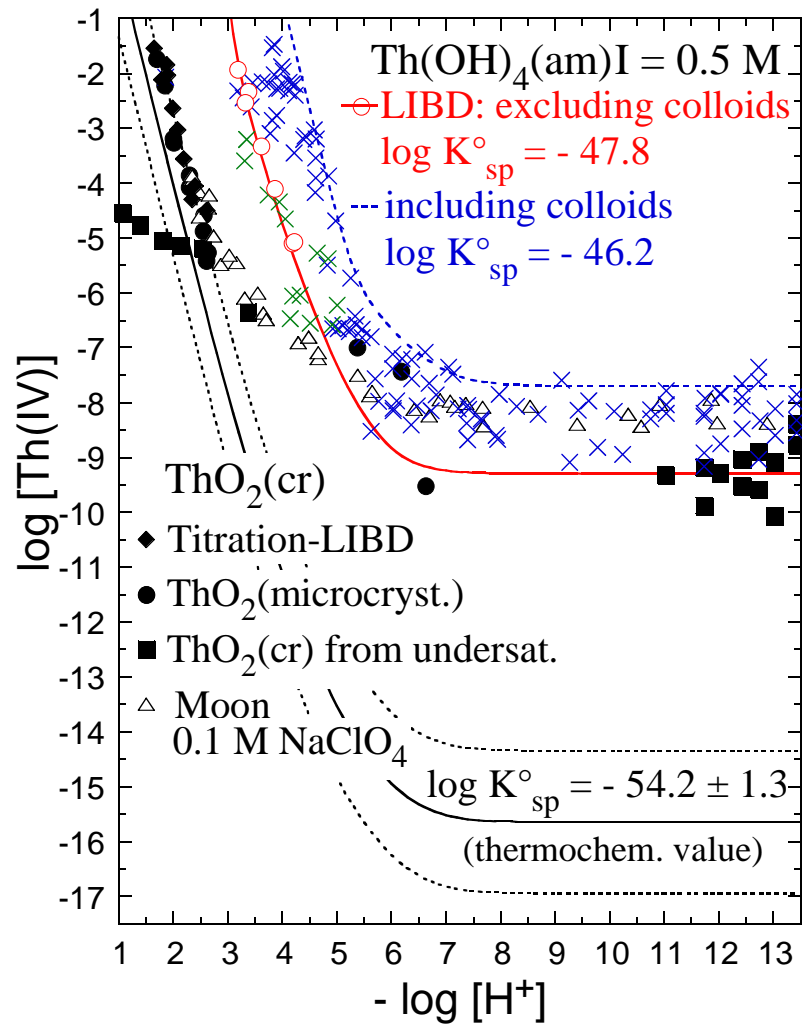


Abb. 5.1: Experimentelle und berechnete Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{cr})$ und $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$. Die Löslichkeitsdaten für $\text{ThO}_2(\text{cr})$ wurden bei $I = 0.5 \text{ M}$ (\bullet) und (\blacksquare) aus der Untersättigung [Nec 03], (\blacklozenge) durch coulometrische Titration / LIBD [Bun 00], bzw. bei $I = 0.1 \text{ M}$ (\triangle) [Moo 89] bestimmt. Für die amorphen Festphasen $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$, die blaue Symbole (\times) stammen aus Löslichkeitsuntersuchungen bei $I = 0.5 - 0.6 \text{ M}$ [Fel 91, Moo 89, Nab 64, Rya 87]. Eine gute Übereinstimmung ist zwischen den durch coulometrische Titration / LIBD [Nec 02] (die roten Punkten (\circ)) und den von [Öst 94] (die grüne Symbole (\times)) erhaltenen Löslichkeitsdaten bei $I = 0.5 \text{ M}$ zu erkennen.

Die durchgezogene rote Linie zeigt die in [Nec 02] durch coulometrische Titration / LIBD bestimmte Löslichkeitskurve von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$. Das berechnete Löslichkeitsprodukt ist $\log K_{\text{sp}}^\circ = -47.8 \pm 0.3$ (bei $I = 0$ mit den SIT-Koeffizienten von NEA-TDB). Die Ergebnisse dieser Arbeit [Nec 02] sind vergleichbar mit klassischen Löslichkeitsdaten für einen Röntgen-amorphen Bodenkörper, der nach Fällung bei

pH_c 10 eine Woche lang bei Raumtemperatur in einem Vakuum-Exsikkator getrocknet wurde [Öst 94, Nec 02].

In den anderen Arbeiten [Fel 91, Moo 89, Nab 64, Rai 97, Rai 00] wurden die amorphen Fällungsprodukte nicht getrocknet, sondern nur mit Wasser gewaschen. Die Löslichkeitsdaten für nicht getrocknete Bodenkörper enthalten hohe Anteile an Th(IV)-Kolloiden und liegen um bis zu 3 - 4 Größenordnungen höher. LIBD- und EXAFS-Untersuchungen bei vergleichbaren Th(IV)- und H⁺-Konzentrationen [Nec 02] belegen eindeutig, dass unter diesen Bedingungen Th(IV)-Kolloide die vorherrschenden Spezies sind. Da in diesen kolloidalen Suspensionen weder die Auflösung noch die Agglomeration zu einem Fällungsprodukt beobachtet wurde, kamen Neck et al. [Nec 02] zur Schlussfolgerung, dass die durch die chemische Polynukleation entstehenden Th(IV)-Kolloide unter Umständen thermodynamisch stabile Spezies sein könnten.

In Abb. 5.2 sind die durch coulometrische Titration / LIBD erhaltenen Löslichkeitsdaten von Th(OH)₄(am) sowie die berechnete Löslichkeitskurve von Th(OH)₄(am) [Nec 02] gezeigt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Bildung und der Stabilität von Th(OH)₄(am)-Kolloiden als Funktion der Zeit. Zuerst wurde die Bildung von Th(IV)-Kolloiden durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl bei verschiedenen H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen ermittelt. Die frisch hergestellten Th(IV)-Kolloide wurden über eine Dauer von 150 Tagen als Funktion der Zeit untersucht. Zur Untersuchung der Langzeit-Stabilität der Th(OH)₄(am)-Kolloide wurden auch die durch coulometrische Titration in den vorangegangenen Arbeiten [Nec 02] hergestellten kolloidalen Th(IV)-Suspensionen über einen Zeitraum von 490 Tagen weiter beobachtet. Um eine unabhängige Information über die Zeitentwicklung und Partikelkonzentration zu erhalten, wurden die LIBD-Messungen mit Ultrafiltration kombiniert.

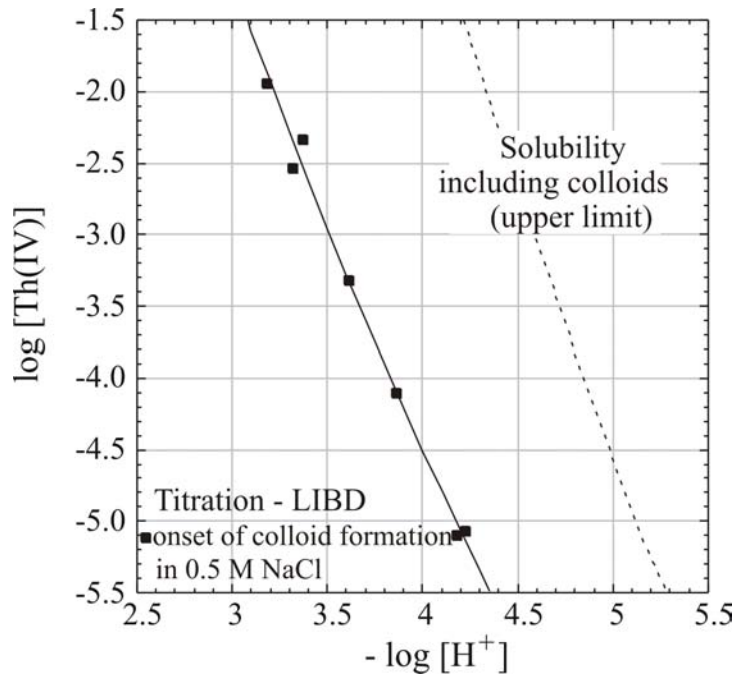


Abb. 5.2: Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bei $I = 0.5 \text{ M}$ und 25°C ; die durch coulometrische Titration / LIBD bestimmten experimentellen Daten (■) [Nec 02] entsprechen der unteren Löslichkeitskurve (ohne Beiträge von Kolloiden). Die gestrichelte Linie entspricht der Obergrenze von Löslichkeitsdaten (mit Beiträgen von Kolloiden). Die durchgezogene Kurve ist mit $\log K_{\text{sp}}^\circ = -47.8$ berechnet, die gestrichelte Linie mit $\log K_{\text{sp}}^\circ = -46.2$ sowie den Hydrolysekonstanten aus [Nec 01, Nec 02].

5.2 Experimenteller Teil

5.2.2 Ausgangschemikalien und analytischen Methoden

Als Ausgangschemikalien wurden $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p.a.), NaCl (p.a.) und HCl (ultrapur) der Fa. Merck verwendet. Sämtliche Lösungen wurden in einem Reinraumabzug der Klasse 100 durch Verdünnung mit ultrapurem Wasser (Milli-Q, Academic) mit einem spezifischen Widerstand von $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ hergestellt. Um den Reinheitsgrad des verwendeten NaCl (in Bezug auf Kolloid-Kontaminationen) zu untersuchen, wurden unterschiedlich vorbehandelte 0.5 M NaCl-Lösungen mit LIBD gemessen (Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der Laserpulsenergie, s. Kapitel 3). Zum einen wurde mit dem kommerziellen NaCl (p.a.) direkt eine 0.5 M NaCl-Lösung hergestellt und über Filter verschiedener Porenweiten (2.8 nm , bzw. 1.2 nm) filtriert, zum anderen wurde das NaCl (p.a.), entsprechend der bereits in [Bun 99] ermittelten Er-

kenntnisse, zuvor zweifach umkristallisiert. Die erhaltenen s-Kurven der frisch filtrierten NaCl-Lösungen, bzw. der gealterten Lösung des umkristallisierten Salzes sind in Abb. 5.3 mit denjenigen für ultrapures Wasser verglichen.

Daraus geht hervor, dass die gealterte Lösung des zweifach umkristallisierten NaCl den höchsten Reinheitsgrad besitzt, d.h. die Einsatzschwelle der s-Kurve kommt derjenigen des Reinstwassers am nächsten. Zur Herstellung der Th(IV)-Lösungen für Untersuchungen bei konstanter Ionenstärke (0.5 M) wurde daher diese NaCl-Lösung benutzt.

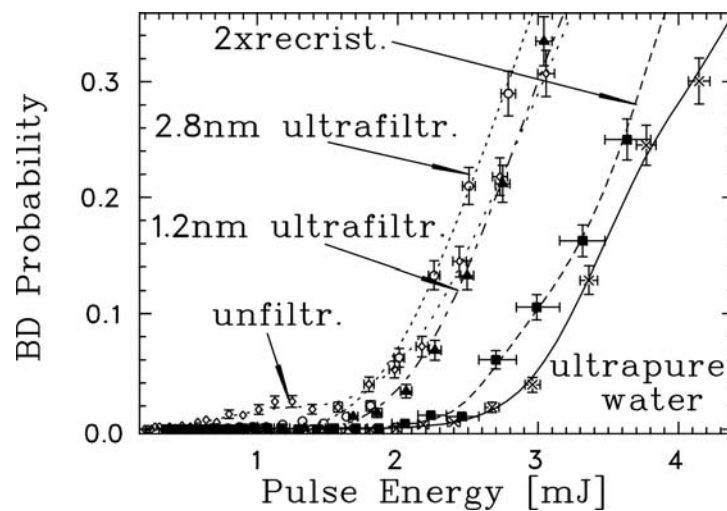


Abb. 5.3: LIBD-Untersuchung der Reinheit unterschiedlich vorbehandelter 0.5 M NaCl-Lösungen (Untergrund der kolloidalen $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ -Suspensionen).

Kolloidfreie Th(IV)-Lösungen wurden durch Auflösen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 0.5 M HCl / NaCl und anschließender zweimaliger 10 kD - Ultrafiltration (Amicon) hergestellt. Die frischen kolloidalen Suspensionen wurden durch Verdünnung einer Th(IV)-Ausgangssuspension ($[\text{Th}(\text{IV})] = 1.12 \cdot 10^{-2}$ M, pH_c 3.26) mit neutraler 0.5 M NaCl-Lösung hergestellt, d.h. durch gleichzeitige Erniedrigung der Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen. Die untersuchten gealterten 10^{-2} - 10^{-5} M Th(IV)-Suspensionen im Bereich $\text{pH}_c = 2.7 - 4.1$ in 0.5 M NaCl stammen aus den in einer früheren Arbeit [Nec 02] durchgeführten coulometrischen Titrationsexperimenten.

Der experimentelle Aufbau der Verdünnungstitration ist schematisch in Abb. 5.4 dargestellt. Um lokale Übersättigungen zu vermeiden, wurden die Verdünnungsexperimente unter intensivem Rühren mit einem Magnetrührer bei sehr niedrigen Zugaberraten von 20 μL 0.5 M NaCl-Lösung pro Minute, unter Verwendung eines Titroprozessores (Metrohm, Model 686), durchgeführt. Zur Absicherung des Verdünnungsfaktors, wurden die kolloidalen Th(IV)-Suspensionen vor und nach der Verdünnung gewogen. Es sollte erwähnt werden, dass in keiner der untersuchten kolloidalen Suspensionen die Ausfällung von Thoriumhydroxid beobachtet wurde. Zur Vermeidung der in [Nec 02] bei niedrigen Th(IV)-Konzentrationen ($[\text{Th(IV)}] \leq 10^{-5}$ M und $\text{pH}_c > 4$) beobachteten Kolloidsorption an der Glasoberfläche der Titrationsgefäße wurden die Untersuchungen mit Perfluoralkoxy (PFA)-Gefäßen durchgeführt. Die benutzten Schlauchverbindungen bestanden ebenfalls aus PFA.

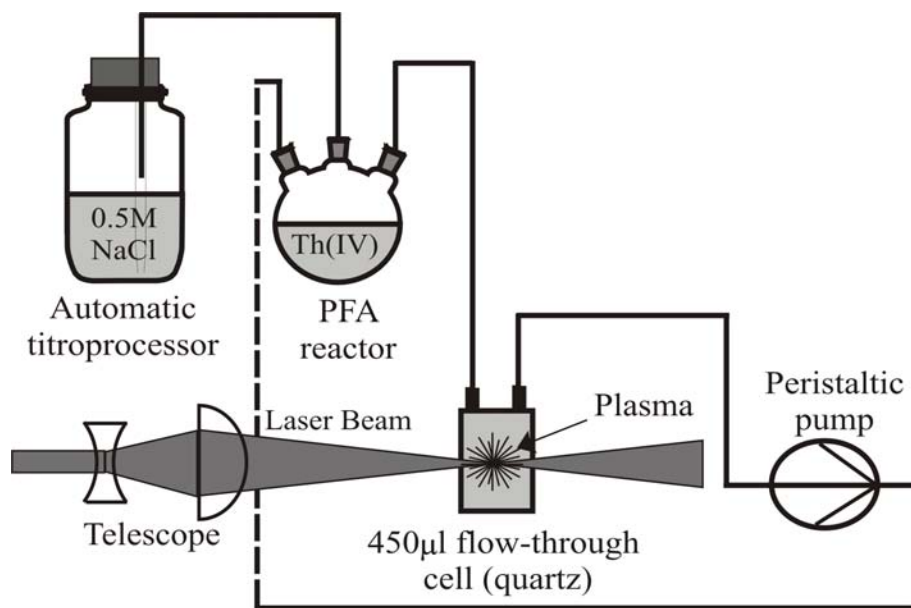


Abb. 5.4: Schematischer Aufbau der Instrumentierung zur Methode der Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl kombiniert mit anschließender LIBD-Messung.

Die Th(IV)-Gesamtkonzentrationen wurden photometrisch anhand der in [Sav 61] beschriebenen Arsenazo III - Methode bestimmt. Die Anteile der kolloidalen bzw. ionischen Spezies wurden über 1 kD - Ultrafiltration bestimmt (Filtron, Porenweite 1.2 nm).

Die H^+ -Konzentration der 0.5 M NaCl-Lösungen wurde wie in [Bun 00, Nec 02] beschrieben, mit einer kombinierten pH-Elektrode (ROSS, Orion Co.) ermittelt. Die Einstabs - Elektrode wurde unter Verwendung von x M HCl / $(0.5 - x)$ M NaCl Standard-Lösungen (mit x im Bereich 0.001 - 0.1) gegen die H^+ -Konzentration, bzw. gegen $-\log [H^+]$ kalibriert. Diese Kalibration wurde zusätzlich überprüft anhand der Messung kommerzieller pH-Standardpuffer (pH_c 1 - 4, Merck), wobei der in Salzlösungen gemessene pH-Wert (pH_{exp}) über folgende Beziehung mit der H^+ -Konzentration verknüpft ist:

$$-\log [H^+] = pH_{exp} + A \quad (5.1)$$

Der Parameter $A = \log \gamma_H + \Delta pH = 0.00 \pm 0.02$ hängt ab vom Aktivitätskoeffizient der H^+ -Ionen und vom Glied ΔpH , welches aus den unterschiedlichen Diffusionspotentialen bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke bzw. in 0.5 M NaCl-Lösung resultiert [Nec 02].

5.2.3 Untersuchungen mit LIBD

Das Prinzip der LIBD wurde in Kap. 3.1 ausführlich beschrieben. Die Untersuchungen wurden unter Verwendung der in Kap. 3.2.1 (Abb. 3.5) beschriebenen LIBD-Instrumentierung durchgeführt. Die Messungen wurden im geschlossenen Kreislauf unter Verwendung einer 450 μ L - Durchflusszelle bei einer Durchflussrate von 800 μ L/Min durchgeführt. Die Breakdown-Wahrscheinlichkeit wurde als Funktion der Laserpulsenergie aus jeweils 500 Laserschüssen bestimmt.

Um die Durchführbarkeit der Experimente im geschlossenen Kreislauf zu testen, wurden die kleinsten erhältlichen Polystyrol-Partikel (20 nm) bei niedrigen (50 ppt, d.h. $1.1 \cdot 10^7$ Partikel/cm³), bzw. hohen Partikelkonzentrationen (10 ppb, d.h. $2.2 \cdot 10^9$ Partikel/cm³) mit der LIBD unter Verwendung einer peristaltischen Pumpe (Mehrkassettens-Kompaktpumpe, Ismatec GmbH) mit Fluoran HC-Schläuchen (Fluoropolymerelastomer) untersucht. Die erhaltenen s-Kurven sind in Abb. 5.5 dargestellt.

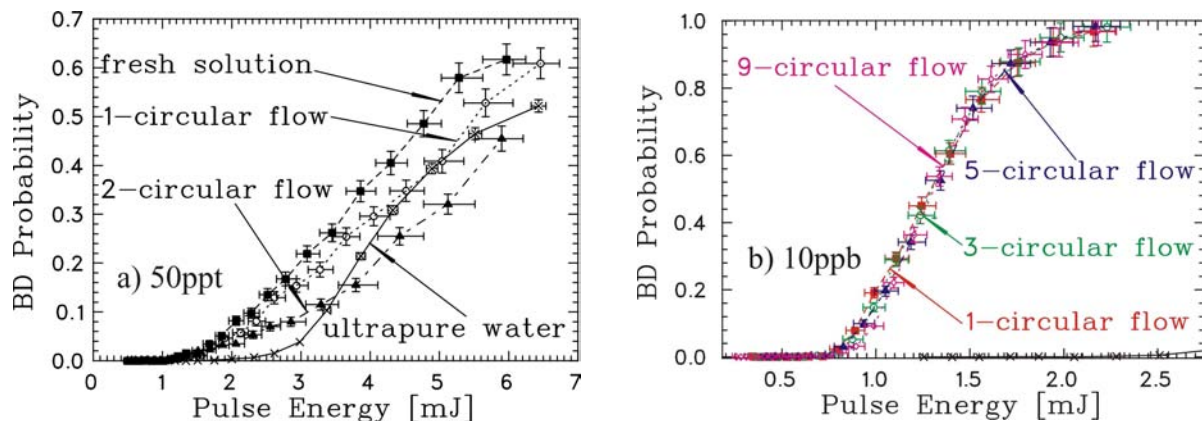


Abb. 5.5: Überprüfung der LIBD-Messungen im geschlossenen Kreislauf mit 20 nm Polystyrol-Partikeln bei a) niedriger Konzentration (50 ppt), b) hoher Konzentration (10 ppb).

Bei niedriger Partikelkonzentration wurde eine erhebliche Sorption der Kolloide an den Schläuchen beobachtet. Dies ist in Abb. 5.5 a an der Abnahme der Steigung der s-Kurven nach dem ersten, bzw. dem zweiten Umlauf zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind bei hoher Partikelkonzentration (Abb. 5.5 b) keine Änderungen der s-Kurven nach dem 1. bis 9. Umlauf zu erkennen, d.h. unter der Annahme ähnlicher Sorptionseigenschaften können bei hohen Partikelkonzentrationen die Untersuchungen im geschlossenem Kreislauf ohne störende Sorption von Kolloiden durchgeführt werden. Sowohl die Kalibration mit Polystyrol-Partikeln als auch die Untersuchungen an Th(IV)-Kolloiden wurden bei einer Raumtemperatur von $22 \pm 2^\circ\text{C}$ durchgeführt.

5.2.4 Ultrafiltration

Da die LIBD-Instrumentierung ohne Material-bezogene Kalibration keine hinreichend genaue Quantifizierung der Th(IV)-Kolloide erlaubt, wurden die kolloidalen Anteile an der Th(IV)-Gesamtkonzentration mittels Ultrafiltration ermittelt. Für diesen Zweck wurden nicht-sorbierende Polyethersulfon-Membranfilter (Filtron, 1 kD; Porenweite ca. 1.2 nm) benutzt. Die von Th(IV)-Eigenkolloiden stammende Th(IV)-Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ wird berechnet aus der Differenz zwischen der gesamten Th(IV)-Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{tot}}$ und der Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{filtr}}$ nach der 1 kD - Ultrafiltration:

$$[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}} = [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}} - [\text{Th(IV)}]_{\text{filtr}} \quad (5.2)$$

5.3 Ergebnisse und Diskussion

5.3.2 Auflösung und Bildung von Th(IV)-Kolloiden als Funktion der Zeit

Zur Untersuchung der Auflösung und Bildung von Th(IV)-Kolloiden als Funktion der Zeit wurde das in Abb. 5.6 a dargestellte Vorgehen gewählt. Zunächst wurde die durch coulometrische Titration erhaltene kolloidale Suspension A [Nec 02] mit $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}} = -1.95$, $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}} = -3.11$, $-\log [\text{H}^+] = 3.26$, bei konstantem pH_c -Wert mit einer 0.5 M HCl / NaCl derselben H^+ -Konzentration 1:30 verdünnt. Die resultierende Lösung B (mit Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen unterhalb der Löslichkeitskurve von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$) war nach 26 Tagen kolloidfrei. Die weitere Verdünnung der Lösung B mit pH-neutralem 0.5 M NaCl führte zur kolloidfreien Lösung C noch unterhalb der Löslichkeitskurve von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$. Während der Verdünnung der kolloidalen Suspension A (pH_c 3.26) zur kolloidfreien Lösung B (pH_c 3.36), wurde eine geringfügige pH-Verschiebung zu höheren Werten beobachtet, was sich mit der (weiter unten noch näher zu diskutierenden) Auflösung der Kolloide erklären lässt (s. weiter unten Gl. (5.4)). Nach weiterer Verdünnung der Lösung C mit neutralem 0.5 M NaCl zu D (oberhalb der Löslichkeitskurve von $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$) wurde die Kolloidbildung beobachtet. Aufgrund dieser Reaktion verschob sich der pH_c -Wert der kolloidalen Suspension D mit der Zeit zu niedrigeren Werten hin (s. weiter unten Gl. (5.4)).

Abb. 5.6 b zeigt die LIBD-Untersuchungen der oben diskutierten Th(IV)-Lösungen und kolloidalen Suspensionen A bis D. Bei der nach einem Tag gemessenen s-Kurve für die kolloidale Suspension B liegt die Einsatzschwelle bei demselben Wert wie bei Stammsuspension A. Daraus ist zu erkennen, dass sich die Th(IV)-Kolloide noch nicht aufgelöst hatten (erst nach 26 Tagen war die Lösung B kolloidfrei). Die s-Kurve der kolloidfreien Lösung C ist vergleichbar mit derjenigen für 0.5 M NaCl, hat also einen noch geringeren kolloidalen Anteil. Die Bildung von Th(IV)-Kolloiden bei der Verdünnungstitration zu D (mit Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen oberhalb der Löslichkeitskurve), konnte anhand der LIBD-Messung eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 5.6 b), sowohl durch die Abnahme der Einsatzschwelle als auch durch den steileren Anstieg der s-Kurve. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit der oben beschriebenen pH-Erniedrigung und werden weiter unten erklärt.

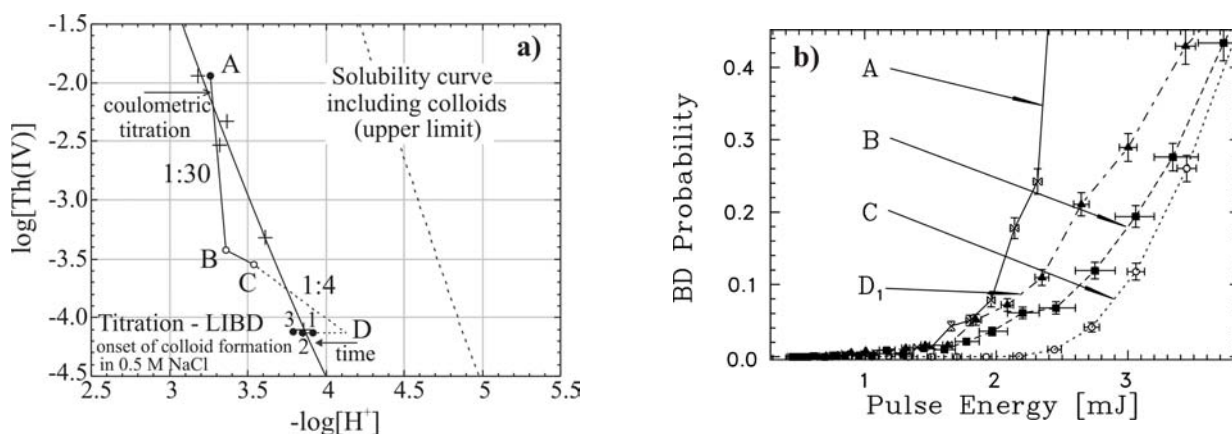


Abb. 5.6: a) Th(IV) - und H^+ -Konzentrationen in Th(IV) -Stammsuspension A und in den Lösungen und kolloidalen Suspensionen B – D (Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl); b) s-Kurven der LIBD-Messungen.

Die H^+ - und Th(IV) -Konzentrationen der kolloidalen Stammsuspension A sowie der Lösungen und kolloidalen Suspensionen B – D sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: H^+ - und Th(IV) -Konzentrationen der Stammsuspension A und der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Lösungen und kolloidalen Suspensionen (B - D) bei Ionenstärke $I = 0.5 \text{ M}$ (NaCl) und $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Kolloidale Th(IV) -Suspensionen	Zeit (Tage)	$-\log [\text{H}^+]$	$\log [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}}$ (unfiltriert)	$\log [\text{Th(IV)}]_{\text{filtr}}$ (1 kD - filtr.)	$\log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$
A	1	3.26	-1.95	-1.98	-3.11
A ₁	111	3.28	-1.95	-1.98	-3.10
A ₂	260	3.28	-1.94	-1.98	-3.05
B	26	3.36	-3.42		keine Kolloide

C	1	3.54	-3.54		keine Kolloide
D ₀	0	4.13 ^{a)}	-4.13 ^{a)}		keine Kolloide
D ₁	3	3.92	n.g.	n.g.	
D ₂	64	3.85	-4.13	-4.16	-5.27
D ₃	141	3.77	-4.12	-4.15	-5.24

a): Die Werte bei $t = 0$ wurden aus den Messwerten $-\log [H^+]$, $\log [Th(IV)]_{tot}$ und $\log [Th(IV)]_{coll}$, der kolloidalen Suspensionen vor der Verdünnung mit 0.5 M NaCl zu weiteren kolloidalen Suspensionen sowie dem jeweiligen Verdünnungsfaktor berechnet.

Ein ähnliches Verhalten wie bei der Verdünnungstitration von *C* zu *D*, wurde auch bei der Verdünnung der Th(IV)-Stammsuspension *A* mit neutralem 0.5 M NaCl im Übersättigungsbereich beobachtet (Abb. 5.7). Die resultierende kolloidale Suspension *E* weist einen wesentlich höheren Übersättigungsfaktor f_{ov} (s. weiter unten Gl. (5.3)) bezüglich der Löslichkeit von $Th(OH)_4(am)$ auf, was zur Bildung zusätzlicher Kolloide und als Konsequenz zur Erniedrigung des pH_c -Wertes führt. Mit abnehmenden pH_c -Werten sinkt auch der Übersättigungsfaktor und damit die Triebkraft zur Kolloidbildung, bis letztendlich ein stationärer Zustand erreicht wird. Der Übersättigungsfaktor f_{ov} lässt sich anhand folgender Gleichung berechnen:

$$\log f_{ov} = \log [Th(IV)]_{tot} - \log [Th(IV)]_{eq} \quad (5.3)$$

und entspricht dem vertikalen Abstand zur Löslichkeitskurve (die durchgezogene Kurve in Abb. 5.7). $[Th(IV)]_{eq}$ ist die Th(IV)-Gleichgewichtskonzentration.

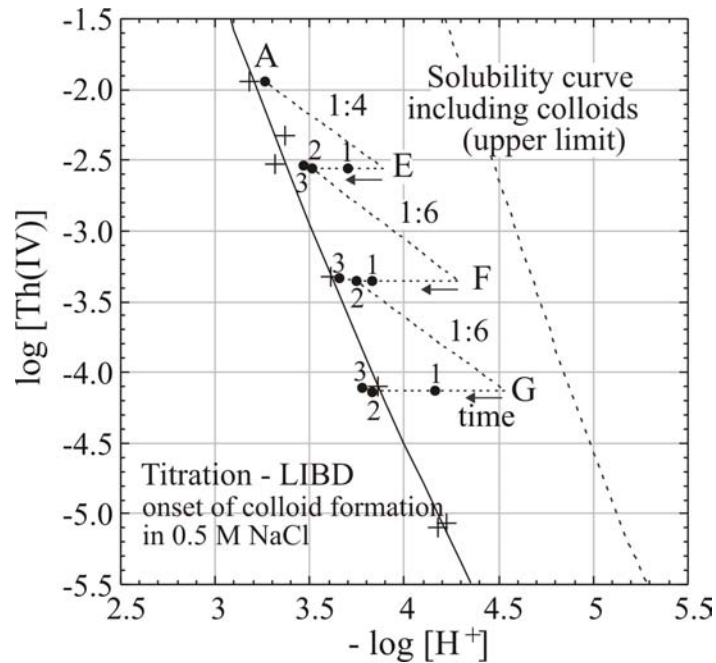


Abb. 5.7: Th(IV) - und H^+ -Konzentrationen in den kolloidalen Th(IV) -Suspensionen A – G (im Übersättigungsbereich).

Die kolloidale Th(IV) -Suspension F wurde aus der kolloidalen Suspension E_2 (nach 6 Tagen) durch Verdünnungstitration mit neutralem 0.5 M NaCl erhalten, die kolloidale Suspension G entsprechend durch weitere Verdünnung mit 0.5 M NaCl der kolloidalen Suspension F_2 nach 6 Tagen (s. Abb. 5.7).

Abb. 5.8 zeigt die nach einem Tag gemessenen s -Kurven für die kolloidale Th(IV) -Suspensionen F_1 und G_1 im Vergleich zur s -Kurve für kolloidalen Suspension E_2 mit einer wesentlich höheren kolloidalen Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ (s. weiter unten Tabelle 5.2). Die höhere Kolloidkonzentration spiegelt sich wider in der höheren Steigung dieser s -Kurve.

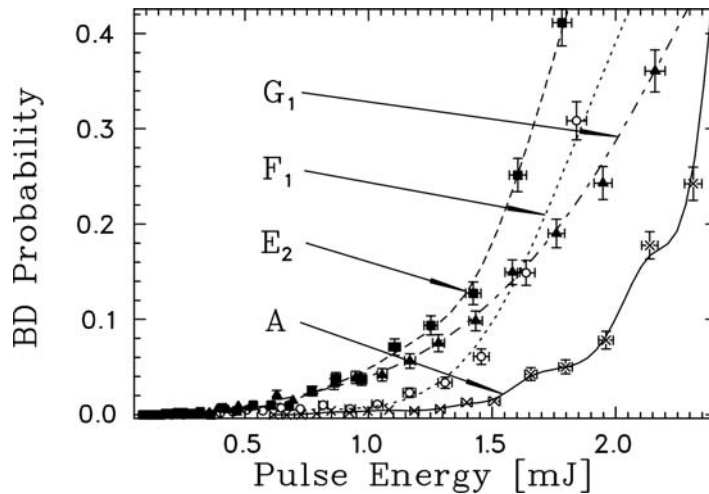
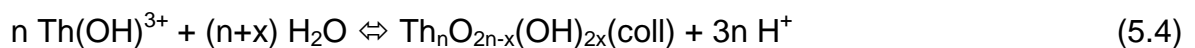


Abb. 5.8: *s*-Kurven der LIBD-Messungen in den kolloidalen Suspensionen A, E₂, F₁ und G₁.

Sowohl die pH-Messung, mit einer erheblichen pH-Verschiebung zu niedrigeren Werten hin als auch die LIBD-Messungen der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen E - G zeigen deutliche Hinweise für die Kolloidbildung bis zur Erreichung eines stationären Zustandes. Hier sind die H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen der kolloidalen Suspensionen im Einklang mit den von Neck et al. [Nec 02] bestimmten Löslichkeitsdaten von Th(OH)₄(am).

Die chemische Zusammensetzung der Th(IV)-Kolloide kann folgendermaßen geschrieben werden: Th_nO_{2n-x}(OH)_y^{nz+}, wobei die Ladung z im Bereich 0 < z < 1 pro Th-Einheit variiert. Bei niedrigen Th(IV)-Konzentrationen im Bereich pH_c = 3.2 - 4.5 ist ThOH³⁺ der dominante Hydroxokomplex in der Lösung [Ekb 00, Nec 02]. Dementsprechend können die Hydrolyse- und Polynukleationsreaktionen in diesem pH_c-Bereich durch das folgende Gleichgewicht beschrieben werden:



Aufgrund dieser Reaktion lässt sich die Zunahme des pH_c-Wertes bei der Kolloidauflösung bzw. die durch Kolloidbildung verursachte Ansäuerung der Th(IV)-Lösung erklären.

Die H^+ - und Th(IV)-Konzentrationen der kolloidalen Suspensionen *E* – *G* sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: H^+ - und Th(IV)-Konzentrationen der durch Verdünnung mit 0.5 M NaCl erhaltenen kolloidalen Suspensionen (*E* - *G*) bei Ionenstärke $I = 0.5$ M (NaCl) und $T = 22 \pm 2$ °C.

Kolloidale Th(IV)-Suspensionen	Zeit (Tage)	$-\log [H^+]$	$\log [Th(IV)]_{tot}$ (unfiltriert)	$\log [Th(IV)]_{filtr}$ (1 kD - filtr.)	$\log [Th(IV)]_{coll}$
<i>E</i> ₀	0	3.89 ^{a)}	-2.56 ^{a)}		-3.72 ^{a)}
<i>E</i> ₁	3	3.70	n.g.	n.g.	
<i>E</i> ₂	6	3.51	n.g.	n.g.	
<i>E</i> ₃	66	3.47	-2.54	-2.57	-3.72
<i>F</i> ₀	0	4.29 ^{a)}	-3.35 ^{a)}		-4.50 ^{a)}
<i>F</i> ₁	1	3.83	n.g.	n.g.	
<i>F</i> ₂	6	3.75	n.g.	n.g.	
<i>F</i> ₃	56	3.66	-3.33	-3.39	-4.22
<i>G</i> ₀	0	4.53 ^{a)}	-4.13 ^{a)}		-4.95 ^{a)}
<i>G</i> ₁	1	4.16	n.g.	n.g.	
<i>G</i> ₂	48	3.83	-4.14	-4.25	-4.78
<i>G</i> ₃	125	3.78	-4.11	-4.21	-4.80

a): Die Werte bei $t = 0$ wurden aus den Messwerten $-\log [H^+]$, $\log [Th(IV)]_{tot}$ und $\log [Th(IV)]_{coll}$ der kolloidalen Suspensionen vor der Verdünnung mit 0.5 M NaCl zu weiteren kolloidalen Suspensionen sowie dem jeweiligen Verdünnungsfaktor berechnet. b) n.g.: nicht gemessen.

Abb. 5.9 zeigt die zeitliche Abnahme des pH_c -Wertes in den kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *D*, *E*, *F* und *G*, wobei nach jeweils 10 - 20 Tagen asymptotisch ein konstanter Wert erreicht wurde. Dieser stationäre Zustand lässt sich erklären mit der Einstellung des von der Partikelgröße unabhängigen Gleichgewichtes zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies (Reaktionsgleichung (5.4)).

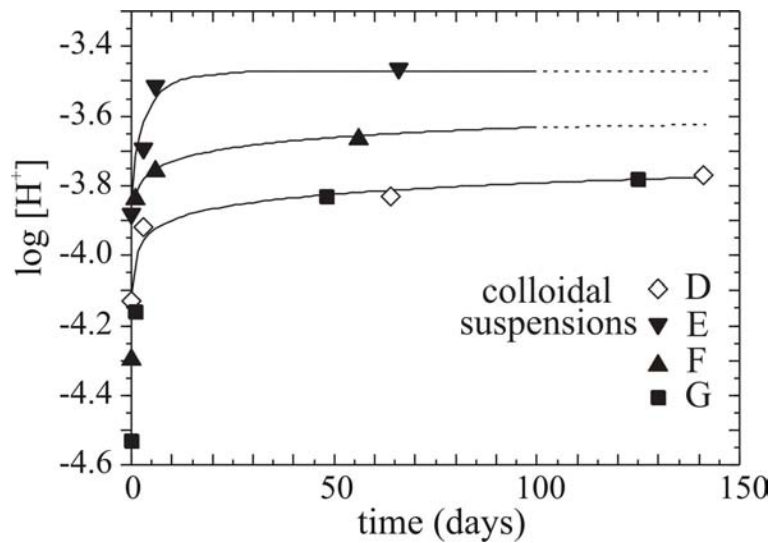


Abb. 5.9: Zunahme der H^+ -Konzentration (Abnahme des pH_c -Wertes) in den Th(IV)-Suspensionen D, E, F und G als Funktion der Zeit.

Da die kolloidalen Suspensionen D und G auf verschiedenen Wegen hergestellt wurden, aber die gleiche Th(IV)-Gesamtkonzentration aufweisen ($\log [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}} = -4.13$), bietet sich ein Vergleich der Konzentrationen im stationären Zustand an. Die kolloidale Suspension D resultierte aus der Verdünnung der kolloidfreien Th(IV)-Lösung B zu C und weiter zur kolloidalen Suspension D_0 (mit einem mittleren Übersättigungsfaktor von $f_{ov} = 6$ beim Zeitpunkt $t = 0$), wohingegen die kolloidale Suspension G durch Verdünnung der kolloidalen Suspension F_2 (mit einem hohen Übersättigungsgrad von $f_{ov} = 81$ in G_0) hergestellt wurde. Die in diesen kolloidalen Suspensionen gemessenen pH_c -Werte ($-\log [H^+]$) von 3.77 in D_3 und 3.78 in G_3 sowie $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{eq}} \approx \log [\text{Th(IV)}]_{\text{filtr}} = -4.15$ in D_3 und -4.21 in G_3 sind sehr ähnlich. Die kolloidale Th(IV)-Konzentration in G_3 ($\log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}} = -4.80$, d.h. 20% von $[\text{Th}]_{\text{tot}}$) liegt jedoch etwas höher als in D_3 ($\log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}} = -5.24$, d.h. 8% von $[\text{Th}]_{\text{tot}}$). Diese experimentellen Beobachtungen untermauern die Schlussfolgerung, dass in diesen kolloidalen Th(IV)-Suspensionen ein Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies vorliegt.

Diskussion der LIBD-Messungen (s-Kurven) in kolloidalen Suspensionen E, F und G

Die in den kolloidalen Suspensionen *E*, *F* und *G* gebildeten Th(IV)-Kolloide haben keine monomodale Größenverteilung. Sie sind größer als die Th(IV)-Kolloide in den Suspensionen *A* und *D*, vermutlich wegen der wesentlich höheren Übersättigungsgrade kurz nach der Verdünnung.

Die Entwicklung der Kolloidbildung in Th(IV)-Suspension *E* ist anhand von LIBD-Messungen in Abb. 5.10 illustriert. Die s-Kurve von Suspension *E*₁ (nach 3 Tagen) weist ein Plateau der Einsatzschwelle auf (0.4 - 1.4 mJ), was auf eine breite Größenverteilung hindeutet. Suspension *E*₂ (nach 6 Tagen) besitzt eine offenbar geringere Polydispersivität, erkennbar an der wesentlich klarer Einsatzschwelle der s-Kurve. Die Steigung dieser s-Kurve ist steiler, d.h. die Partikelanzahldichte hat zugenommen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass größere Th(IV)-Kolloide zu kleineren Partikeln desaggregieren. In der s-Kurve von kolloidaler Suspension *E*₃ (nach 66 Tagen) ist keine nennenswerte Änderung der Partikelgröße (konstante Einsatzschwelle) und nur eine geringfügige Erhöhung der Partikelkonzentration zu erkennen. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den oben diskutierten pH-Messungen.

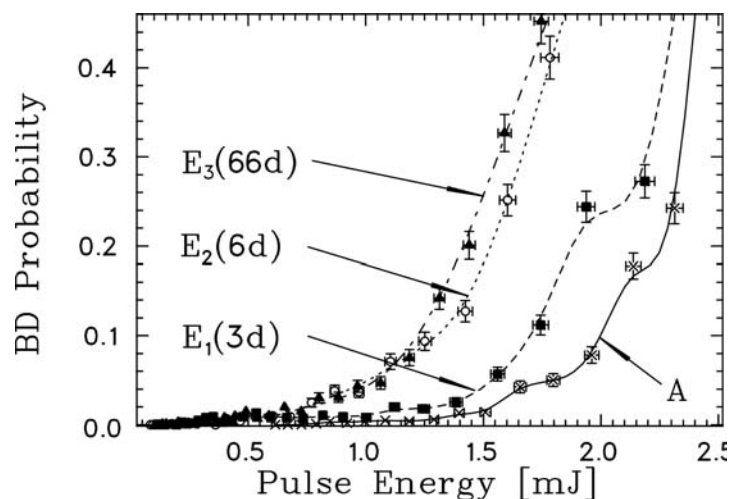


Abb. 5.10: s-Kurven der LIBD-Messungen in den kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *A* und *E*, gemessen nach unterschiedlichen Zeiten (*E*₁ (3 d), *E*₂ (6 d) und *E*₃ (66 d)).

Schon nach kurzer Zeit (einige Tagen) sind die Th(IV)-Kolloide stabil. Abb. 5.11 zeigt LIBD-Messungen am System G. Die nach unterschiedlichen Zeiten gemessenen s-Kurven für diese Th(IV)-Suspension zeigen nur kleine Änderungen, die Kolloidkonzentration nach 125 Tagen (G_3) ist nur geringfügig oberhalb der Kolloidkonzentration der Suspension G_1 beim Zeitpunkt $t = 1$ Tag.

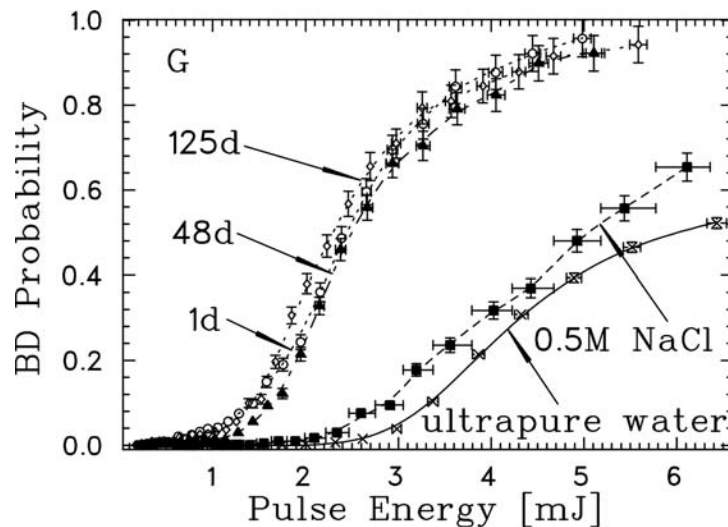


Abb. 5.11: s-Kurven der LIBD-Messungen in kolloidaler Th(IV)-Suspension G gemessen nach unterschiedlichen Zeiten (G_1 (1 d), G_2 (48 d) und G_3 (125 d)).

5.3.3 Langzeit-Stabilität von Th(IV)-Kolloiden

Kolloidale Th(IV)-Suspensionen wurden untersucht, die aus der coulometrischen pH-Titration kolloidfreier Th(IV)-Lösungen bis zur Überschreitung der thermodynamischen Löslichkeitsgrenze von Th(IV)-Hydroxid resultierten (s. Abb. 5.12, CT-1...CT-4, wobei CT-4 die kolloidale Suspension A aus Kap. 5.3.1 ist). Unter Bedingungen mit H^+ - und Th(IV)-Konzentrationen zwischen den beiden Kurven in Abb. 5.12 bilden sich bei einer pH-Titration Th(IV)-Kolloide ohne dass dabei die Ausfällung von $Th(OH)_4(am)$ beobachtet wird. In Abb. 5.12 sind die Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen in den am Ende der coulometrischen Titrations in [Nec 02] erhaltenen Suspensionen (\circ) sowie die 242 - 384 Tage später gemessenen Konzentrationen (\bullet) dargestellt. Die geringfügige Zunahme des pH_c -Wertes mit der Zeit lässt sich anhand der Auflösung einer kleinen Menge von (instabilen) Th(IV)-Kolloiden er-

klären, die vermutlich aus lokalen Übersättigungen im Verlauf der coulometrischen Titrations stammen.

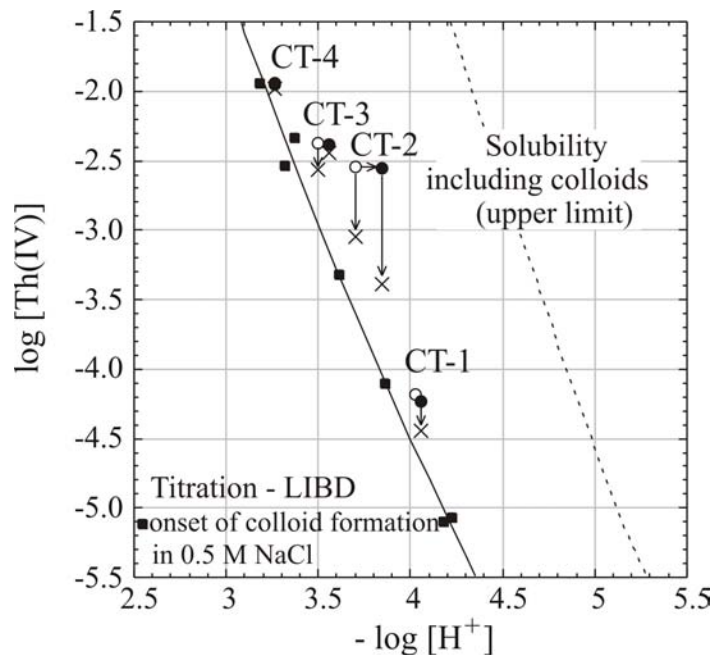


Abb. 5.12: Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bei $I = 0.5 \text{ M}$ und 25°C ; die durch coulometrische Titration / LIBD bestimmten experimentellen Daten (■) [Nec 02] entsprechen der unteren Löslichkeitskurve (ohne Beiträge von Kolloiden). Die gestrichelte Linie entspricht der Obergrenze von Löslichkeitsdaten (mit Beiträgen von Kolloiden). Die kolloidalen Suspensionen beim Endpunkt der coulometrischen Titration [Nec 02] sind als offene Kreise bzw. die nach 242 - 384 Tagen als gefüllte Kreise dargestellt. Die Symbole (x) entsprechen den nach 1 kD - Filtration gemessenen Th(IV)-Konzentrationen.

Die nach der Ultrafiltration gemessenen Th(IV)-Konzentrationen (Kreuze (x) in Abb. 5.12) liegen generell etwas höher als die Gleichgewichtskonzentrationen $[\text{Th}(\text{IV})]_{\text{eq}}$ (von ionischen Th(IV)-Spezies im Gleichgewicht mit $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) bzw. beim Einsatz der Kolloidbildung (durchgezogene Linie in Abb 5.12):

$$[\text{Th}(\text{IV})]_{\text{filtr}} = [\text{Th}(\text{IV})]_{\text{eq}} + e \quad (5.5)$$

mit e ein Korrekturfaktor.

Dies deutet darauf hin, dass die Ultrafiltration nicht zur vollständigen Abtrennung der Kolloide führt.

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen vor und nach der Ultrafiltration dieser kolloidalen Suspensionen (CT-1...CT-4) sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen der durch coulometrische Titration erhaltenen kolloidalen Suspensionen (CT-1...CT-4) bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2 °C.

Kolloidale Th(IV)-Suspensionen	Zeit (Tage)	- log [H ⁺]	log [Th(IV)] _{tot} (unfiltriert)	log [Th(IV)] _{filtr} (1 kD - filtr.)	log [Th(IV)] _{coll}
CT-1	1	4.03	-4.18	n.g.	
	348	4.06	-4.23	-4.44	-4.65
	489	4.07	-4.23	-4.35	-4.87
CT-2	1	3.70	-2.54	-3.05	-2.70
	117	3.85	-2.55	-3.39	-2.62
	242	3.87	-2.53	-3.09	-2.67
CT-3	1	3.50	-2.36	-2.57	-2.79
	384	3.56	-2.38	-2.42	-3.44
CT-4 = A	1	3.26	-1.95	-1.98	-3.11

n.g.: nicht gemessen.

Abb. 5.13 zeigt die Ergebnisse der LIBD-Messungen mit den 242 - 384 Tagen gealterten Th(IV)-Suspensionen zusammen mit denen von ultrapurem Wasser und 0.5 M NaCl. Die s-Kurven der Th(IV)-Suspensionen ergeben eindeutig definierte Einsatzschwellen, was auf eine relativ schmale Größenverteilung hinweist. Lediglich die s-Kurve der kolloidalen Suspension CT-2 hat eine „Schulter“, die für einen kleinen Anteil größerer Partikel spricht. Die beobachteten Einsatzschwellen korrelieren mit dem Übersättigungsfaktor f_{ov} (s. Gl. (5.3)) in der jeweiligen kolloidalen Suspension. Mit zunehmender Konzentration [Th(IV)]_{coll} (die durch Ultrafiltration bestimmten Werte

sind $2 \cdot 10^{-5}$ M in der kolloidalen Suspension CT-1, $4 \cdot 10^{-4}$ M in CT-3, $8 \cdot 10^{-4}$ M in CT-4 und $2 \cdot 10^{-3}$ M in CT-2) steigen auch die mittlere Größe der Th(IV)-Kolloide und die Partikelkonzentration. Dies ist zum einen aus der Abnahme der Einsatzschwelle (zunehmende Partikelgröße) zum anderen aus der Zunahme der Steigung der s-Kurven (zunehmende Partikelkonzentration) zu erkennen.

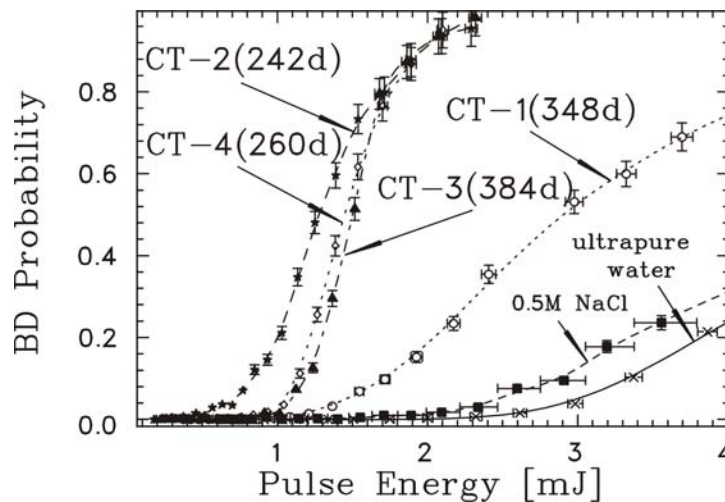


Abb. 5.13: LIBD-Messungen von gealterten Th(IV)-Suspensionen aus coulometrischen Titrationsexperimenten in [Nec 02]. Die s-Kurven von ultrapurem Wasser und 0.5 M NaCl (Untergrund) sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Für die kolloidale Suspensionen CT-1, CT-3 und CT-4 mit niedrigen Konzentrationen an kolloidalem Th(IV) $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ entspricht die Einsatzschwelle der s-Kurve sehr kleinen Durchmessern von 2 - 10 nm (gemäß der Polystyrol-Kalibration). Diese niedrigen Partikelgrößen basieren jedoch auf einer Extrapolation, die sich nicht verifizieren lässt, weil keine Polystyrol-Kolloide mit einem Durchmesser unterhalb 20 nm verfügbar sind. Für die kolloidale Suspension CT-2 mit der höchsten Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ entspricht die Einsatzschwelle der s-Kurve einer Partikelgröße von ca. 250 nm, d.h. koagulierte Th(IV)-Kolloide.

Die nach unterschiedlichen Zeiten, d.h. nach 117 - 242, bzw. 348 - 489 Tagen gemessenen s-Kurven für die kolloidale Suspensionen CT-1 (niedrigste Kolloidkonzentration) und CT-2 (höchste Kolloidkonzentration) zeigen keine wesentlichen Änderun-

gen (Abb. 5.14). Die zu beobachtenden Unterschiede reflektieren eher die Reproduzierbarkeit der LIBD-Messungen (die Fehlerbalken in den Abbildungen beziehen sich lediglich auf den statistischen Fehler, nicht auf Unsicherheiten aufgrund möglicher Instabilitäten bei der Einstellung der Messparameter) als Änderungen in Kolloidgröße oder -konzentration. In erster Näherung können die kolloidalen Suspensionen innerhalb des Untersuchungszeitraumes als stabil angesehen werden, wie auch zu erwarten gemäß Kap. 5.3.1.

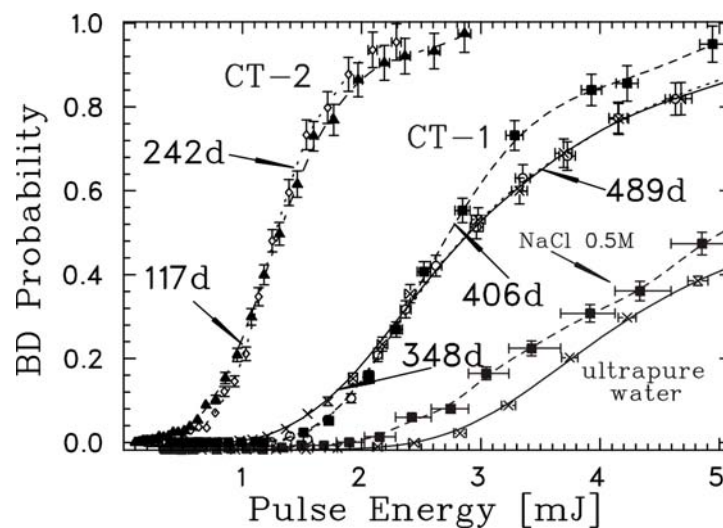


Abb. 5.14: LIBD-Untersuchungen der gealterten Th(IV)-Suspensionen CT-1 (niedrigste Konzentration $[Th(IV)]_{coll}$) und CT-2 (höchste Konzentration $[Th(IV)]_{coll}$) nach unterschiedlichen Zeiten.

Die obigen Angaben zur Partikelgröße erfordern darüber hinaus eine generelle Anmerkung zur direkten Übertragbarkeit der Kalibration mit Polystyrol-Partikeln auf Th(IV)-Kolloide. Normiert man die Breakdown-Wahrscheinlichkeit bei einer konstanten Laserpulsenergie auf molare Konzentrationen von Th(IV) bzw. Phenyl-Gruppen, so stellt man fest, dass die Empfindlichkeit der LIBD für Th(OH)₄(am)-Kolloide um ca. 4 Größenordnungen niedriger ist als für Polystyrol-Partikel. Dies lässt sich eventuell erklären anhand einer höheren Elektronenaustrittsarbeit im Falle von Th(IV)-Kolloiden, d.h. mit einer höheren Ordnung des Breakdown-Prozesses als derjenigen für Polystyrol-Partikel. Bei Anwendung der Partikelgrößen-Kalibration mit Polystyrol-Partikeln muss daher eine Unsicherheit von mindestens einem Faktor 2 eingeräumt werden. Die LIBD-Messungen liefern dennoch hilfreiche Informationen über die relativen Unterschiede bezüglich der Konzentration und Größe der Th(IV)-Kolloide.

In Abb. 5.15 ist die Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ bzw. Polystyrol-Konzentration bei konstanter Laserpulsenergie (1.2 mJ) dargestellt.

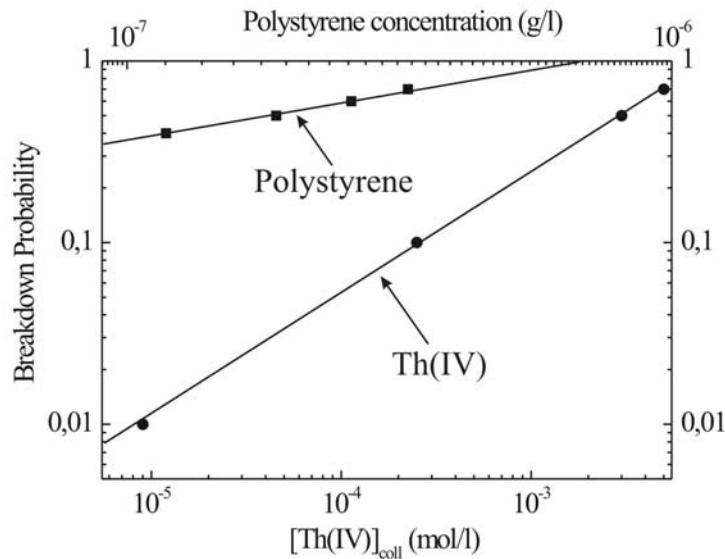


Abb. 5.15: Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ bzw. Polystyrol-Konzentration bei konstanter Laserpulsenergie (1.2 mJ).

5.3.4 Vergleich der durch Titrationsverdünnung mit 0.5 M NaCl und coulometrische Titration erhaltenen kolloidalen Th(IV)-Suspensionen

Die Th(IV)-Kolloide, die durch verschiedenen Methoden (Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl, bzw. coulometrische Titration) hergestellt wurden, erweisen sich als thermodynamisch stabil (in Bezug auf Partikelgröße und -konzentration). Aufgrund unterschiedlicher kinetischer Effekte, die auch zu verschiedener Struktur der Th(IV)-Kolloide führen, unterscheidet sich auch das erreichte stationäre Gleichgewicht. Die kolloidale Th(IV)-Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$ in den durch Verdünnungstitration erhaltenen kolloidalen Suspensionen *D - G* ist relativ niedrig und beträgt lediglich 7 - 20% der gesamten Th(IV)-Konzentration $[\text{Th(IV)}]_{\text{tot}}$ (s. Abbildungen 5.6 a und 5.7), d.h. $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}} \approx \log [\text{Th(IV)}]_{\text{eq}}$ (gemäß Gl. (5.2) und (5.5)). Deshalb liegen die Konzentrationen von H^+ und $[\text{Th(IV)}]_{\text{tot}}$ im stationären Zustand sehr nahe an der Löslichkeitskurve für $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$. Im Gegensatz dazu ist in den gealterten kolloidalen Suspen-

sionen *CT-2* und *CT-3* (erhalten durch coulometrische Titration) die gesamte Th(IV)-Konzentration wesentlich höher als die Gleichgewichtskonzentration der ionischen Spezies $[\text{Th(IV)}]_{\text{eq}}$ (s. Abb. 5.12). Daher liegt in diesen kolloidalen Suspensionen fast das gesamte Th(IV) in kolloidaler Form vor. In Verbindung mit Gl. (5.2) und (5.5) folgt $\log [\text{Th(IV)}]_{\text{tot}} \approx \log [\text{Th(IV)}]_{\text{coll}}$.

5.3.5 Vergleich der Ergebnisse aus der Ultrafiltration kolloidaler Th(IV)-Suspensionen von Titrationsverdünnung mit 0.5 M NaCl und coulometrischen Titration

Die nach 1 kD - Filtration gemessenen Th(IV)-Konzentrationen $[\text{Th(IV)}]_{\text{filtr}}$ im stationären Zustand der kolloidalen Suspensionen *CT-1...CT-4* (aus coulometrischer Titration) und *D – G* (aus Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl) sind in Abb. 5.16 als offene, bzw. gefüllte Dreiecke in das doppelt-logarithmische Löslichkeitsdiagramm für $\text{Th(OH)}_4(\text{am})$ eingetragen.

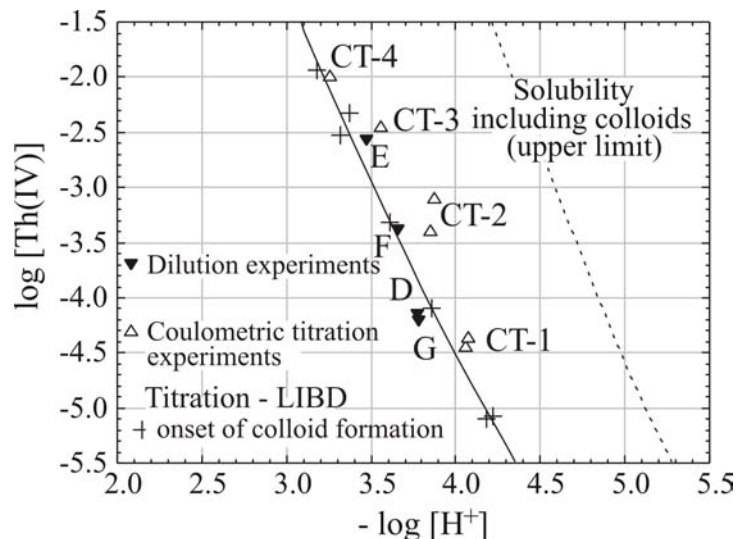


Abb. 5.16: Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen nach Ultrafiltration der kolloidalen Suspensionen *D, E, F* und *G* (hergestellt durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl) sowie der kolloidalen Suspensionen *CT-1...CT-4* (hergestellt durch coulometrische Titration).

Mit Ausnahme der stark kolloidhaltigen Suspensionen *CT-2* und *CT-3*, bei denen die Ultrafiltration - wie bereits an andere Stelle erwähnt - nicht zur vollständigen Abtrennung der Kolloide führt, sind die nach 1 kD - Filtration gemessenen Th(IV)-Konzentrationen vergleichbar mit den Löslichkeitsdaten, die in [Nec 02] aus dem Einsatz der Kolloidbildung in coulometrischen Titrationsexperimenten mittels LIBD ermittelt wurden (Kreuze in Abb. 5.16). Die unterschiedlichen experimentellen Ansätze führen demnach zu konsistenten Ergebnissen für die thermodynamische Löslichkeit von Th(OH)₄(am), d.h. für die Löslichkeit ohne kolloidale Beiträge.

5.4 Schlussfolgerungen

Bei Th(IV)- und H⁺-Konzentrationen oberhalb einer akkuraten Löslichkeitsgrenze von Th(OH)₄(am) bilden sich sofort Th(IV)-Eigenkolloide. In den Verdünnungstitrationen (zu höheren pH_c-Werten hin) oberhalb der Löslichkeitsgrenze von Th(OH)₄(am) (im Übersättigungsbereich) zeigen sowohl die als Funktion der Zeit durchgeführten LIBD-Messungen und Ultrafiltrationen als auch die zeitlichen pH-Änderungen, dass sich nach wenigen Wochen ein stationäres Gleichgewicht (s. Gl. (5.4)) zwischen frisch erzeugten Th(IV)-Kolloiden und ionischen Th(IV)-Spezies einstellt. Dieses Gleichgewicht ist unabhängig von der Größe der Th(IV)-Kolloide. Die Verdünnung einer kolloidalen Suspension bei konstantem pH_c-Wert zu Bedingungen unterhalb der Löslichkeitsgrenze von Th(OH)₄(am) führt wie erwartet zur Auflösung der Eigenkolloide in mononukleare oder oligomere Th(IV)-Spezies. Die mit unterschiedlichen Methoden: coulometrische Titration - LIBD [Nec 02] bzw. Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl - LIBD (vorliegende Arbeit) erhaltenen Ergebnisse sind konsistent im Bezug auf thermodynamische Löslichkeit von Th(OH)₄(am).

Die im Rahmen coulometrischer Titrationen entstandenen kolloidalen Th(IV)-Suspensionen (*CT-1...CT-4*) erweisen sich innerhalb des Untersuchungszeitraumes von bis zu 490 Tagen als stabil in Bezug auf Konzentration und Partikelgröße. Die kolloidale Th(IV)-Konzentration [Th(IV)]_{coll} und die Partikelgröße steigen mit zunehmender Konzentration [Th(IV)]_{tot} sowie mit dem Übersättigungsfaktor.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ermöglichen eine genaue Quantifizierung der Beiträge von Th(IV)-Eigenkolloiden in klassischen Löslichkeitsexperimenten mit amorphen Th(IV)-Bodenkörpern. In vielen Fällen beträgt dieser Anteil mehr als 99% an der gesamten Th(IV)-Konzentration, d.h. die aus dem Löslichkeitsprodukt und den Gleichgewichtskonstanten der mononuklearen und oligomeren Hydroxidkomplexe berechnete Löslichkeit wird durch die Bildung (zumindest) metastabiler Eigenkolloide und durch die kinetischen Effekte um mehrere Größenordnungen erhöht. Kolloidale Beiträge zur Gesamtlöslichkeit von Oxiden / Hydroxiden hochgeladener Metallionen in natürlichen aquatischen Systemen sind ein allgemeines Phänomen und nicht nur für Th(IV), sondern auch z.B. im Falle von Fe(III)-, Silicat- oder Aluminatkolloiden von großer Bedeutung.

6 Anwendung III: Hydrolyse und Kolloidbildung von Plutonium(IV)

Analog zu den im 5. Kapitel beschriebenen thermodynamischen Arbeiten für Th(IV) wurden auch Untersuchungen zu Hydrolyse und Kolloidbildung an Pu(IV) durchgeführt. Aufgrund der komplexen Redox-Chemie von Plutonium, wurden die Arbeiten durch spektroskopische Untersuchungen zur Speziation von Pu-Lösung im Wellenlängenbereich 400 – 860 nm ergänzt. In Verdünnung-Titrationsexperimenten wurde der pH_c -Wert im Bereich 0.30 - 2.40 und die Pu-Gesamtkonzentration im Bereich $1.2 \cdot 10^{-3}$ - $5.3 \cdot 10^{-7}$ M variiert, unter konstanter Ionenstärke von 0.5 M (NaCl). Beim Überschreiten der Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ wurde die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden sowohl mittels der LIBD als auch spektroskopisch nachgewiesen. Informationen über die zeitliche Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden bezüglich Partikelgröße und Partikelkonzentration wurden anhand der LIBD erhalten. Bei Pu(IV)-Konzentrationen oberhalb der Löslichkeitsgrenze von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, d.h. oberhalb der Einsatzschwelle der Kolloidbildung, zeigten die charakteristischen Pu(IV)-Absorptionsbanden bei 470 nm, bzw. 653 nm eine Abhängigkeit vom pH_c -Wert im Bereich $\text{pH}_c = 0.40 - 1.40$. Die Bandenlage blieb konstant, wobei der molare Extinktionskoeffizient mit zunehmendem pH_c abnahm.

6.1 Einleitung

6.1.2 Literaturdaten zur Löslichkeit von Pu(IV)

Die Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht [Cap 98, Kas 49, Kim 89, Kno 99, Lie 86, Pér 65, Rai 80, Rai 82, Rai 84, Rai 99]. Speziell im Bereich $\text{pH}_c > 1.5$ wird Pu(IV) leicht oxidiert zu Pu(V), und Disproportionierungsreaktionen führen zu Pu(III) und Pu(VI) [Cap 92, Cap 98, Kim 89, Rai 82, Rai 84]. Das Löslichkeitsprodukt kann nur aus Daten mit experimentell abgesicherten Pu(IV)-Konzentrationen berechnet werden, d.h. wenn der Oxidationszustand der aquatischen Spezies spektroskopisch oder anhand von Extraktionsmethoden bestimmt wurde [Cap 98, Kas 49, Kim 89, Kno 99, Lie 86, Rai 84, Rai 99]. In anderen Arbeiten [Lie 86, Pér 65, Rai 80, Rai 82] wurde die Erhöhung der Löslichkeit aufgrund der Bildung aquatischer Spezies in anderen Oxidationsstufen beobach-

tet. Die hohe Tendenz von Pu(IV) zur Polynukleation und Kolloidbildung ist eine weitere Quelle für erhöhte gemessene Pu(IV)-Konzentrationen. Kim und Kanellakopulos [Kim 89] haben gezeigt, dass selbst bei $\text{pH}_c \approx 0$ und gesamten Pu-Konzentrationen oberhalb 10^{-3} M, ein hoher Anteil von Pu(IV) in kolloidaler Form vorliegt.

Abb. 6.1 zeigt die experimentellen Löslichkeitsdaten bei unterschiedlicher Ionenstärke (0.1 - 5 M) sowie die in [Nec 01] berechnete Löslichkeitskurve von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als Funktion der H^+ -Konzentration bei 20 - 25°C.

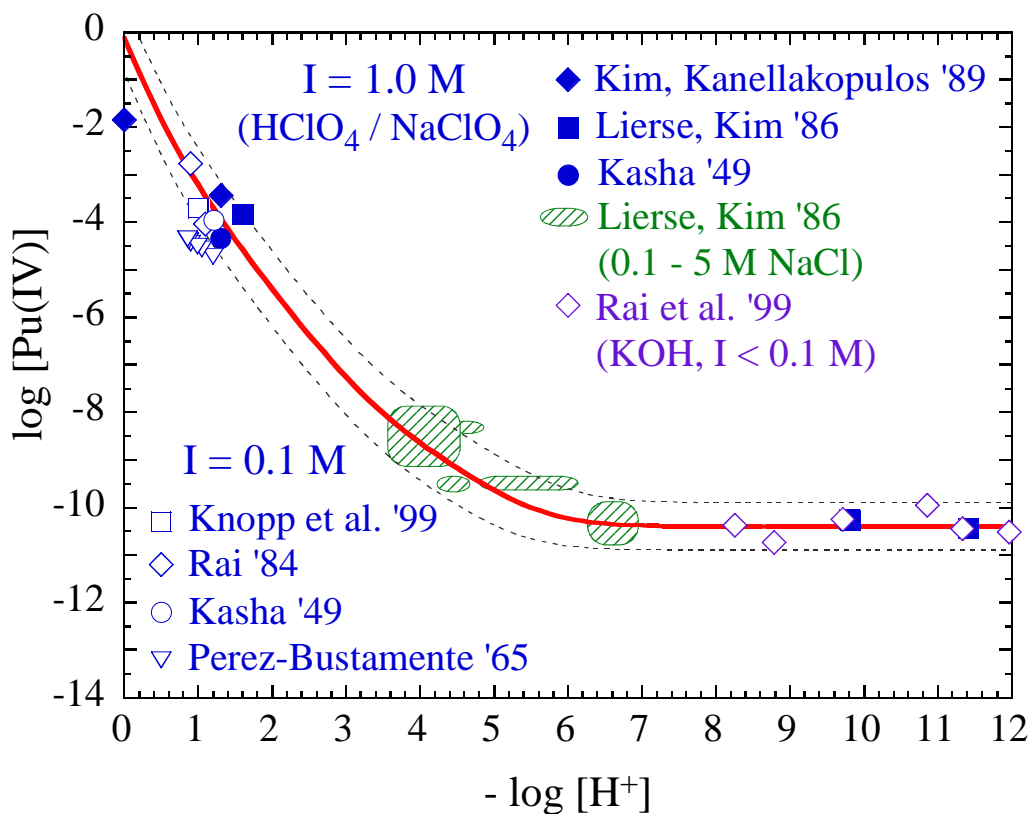


Abb. 6.1: Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als Funktion der H^+ -Konzentration bei 20 - 25°C. Die experimentellen Daten entsprechen Löslichkeitsuntersuchungen in 1 M $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$ (gefüllte Symbole in Blau), in saurer Lösung bei Ionenstärke 0.1 M (offene Symbole in Blau) und in 0.1 - 5 M NaCl (grüne Symbole) und stammen aus [Kas 49, Kim 89, Kno 99, Lie 86, Pér 65, Rai 84, Rai 99]. Die durchgezogene Kurve [Nec 01] ist für Ionenstärke 0.1 M und 1 M berechnet mit der Hydrolysekonstante von [Met 72].

Eine Vergrößerung der vorigen Abbildung im Bereich $\text{pH}_c = 0 - 2$ (Abb. 6.2) zeigt, wie die experimentellen Daten über mehr als 2 Größenordnungen streuen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den in [Nec 01] berechneten Löslichkeitskurven, die gestrichelten Linien dem Unsicherheitsbereich der Literatur-Löslichkeitsdaten.

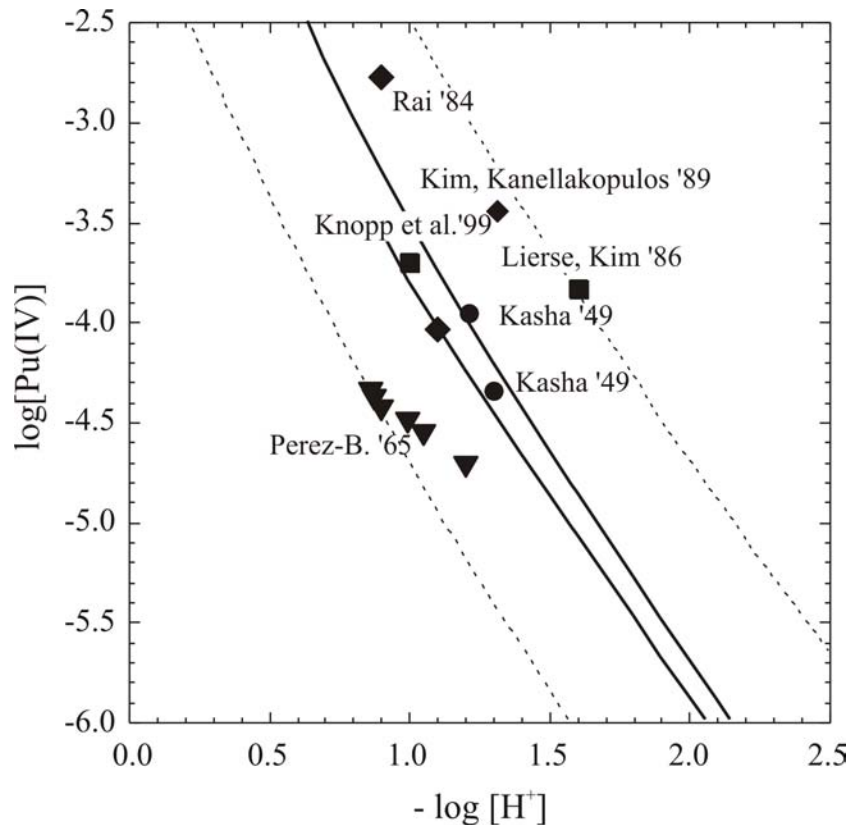


Abb. 6.2: Löslichkeitsdaten von $\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ als Funktion der H^+ -Konzentration bei 20 – 25°C, im Bereich $\text{pH}_c = 0 - 2.0$, bei Ionenstärke 0.1 M, bzw. 1 M ($\text{HClO}_4 / \text{NaClO}_4$). Die durchgezogenen Linien entsprechen den in [Nec 01] berechneten Löslichkeitskurven.

6.1.3 Hydrolyse- und Redoxreaktionen von Pu(IV)

Das tetravalente Pu-Ion liegt nur bei extrem niedrigem pH in nicht-hydrolysierten Form vor. Bei höheren pH-Werten dominieren (mononukleare) Hydroxo-Komplexe. Die Hydrolyse von Pu(IV), d.h. die Bildung von Hydroxokomplexen $\text{Pu}_x(\text{OH})_y^{4x-y}$ kann formuliert werden als:



oder:



Die Hydrolysekonstanten K'_{xy} (in einem gegebenen Medium) und K°_{xy} (bei unendlicher Verdünnung) sowie die entsprechenden Bildungskonstanten β'_{xy} und β°_{xy} der Komplexe $\text{Pu}_x(\text{OH})_y^{4x-y}$ sind gegeben durch:

$$K'_{xy} = [\text{Pu}_x(\text{OH})_y^{4x-y}] [\text{H}^+]^y / [\text{Pu}^{4+}]^x \quad (6.3)$$

$$K^\circ_{xy} = K'_{xy} (\gamma_{\text{Pu}_x(\text{OH})_y}) (\gamma_{\text{H}})^y / (\gamma_{\text{Pu}})^x (a_w)^y \quad (6.4)$$

bzw.

$$\beta'_{xy} = [\text{Pu}_x(\text{OH})_y^{4x-y}] / [\text{Pu}^{4+}]^x [\text{OH}^-]^y \quad (6.5)$$

$$\beta^\circ_{xy} = \beta'_{xy} (\gamma_{\text{Pu}_x(\text{OH})_y}) / (\gamma_{\text{Pu}})^x (\gamma_{\text{OH}})^y \quad (6.6)$$

$[i]$ beschreibt die Konzentration der Spezies i , γ_i den Aktivitätskoeffizienten und a_w die Wasseraktivität. Gemäß der Specific Ion Interaction Theory (SIT) [Cia 80, Gre 92] ist der Aktivitätskoeffizient γ_i eines Ions i in einer Elektrolytlösung gegeben durch den Debye-Hückel Term, erweitert durch einen linearen von der Konzentration abhängigen spezifischen Ion-Ion Wechselwirkungsterm:

$$\log \gamma_i = -z_i^2 \cdot D + \sum \varepsilon_{ij} \cdot m_j \quad (6.7)$$

mit z_i Ladung des Ions i , m_j (mol/kg H_2O) molale Konzentration des Ions j . D ist der Debye-Hückel Term bei 25°C: $D = 0.509 \sqrt{I} / (1 + B \text{\AA} \sqrt{I})$, mit $B \text{\AA} = 1.5$ als fixiertem Wert. I ist die molale Ionenstärke und ε_{ij} ist der Wechselwirkungsparameter für ein Paar von entgegengesetzt geladenen Ionen. (Für gleichsinnig geladene Ionen wird $\varepsilon_{ij} = 0$ gesetzt, ebenso für elektrisch neutrale Spezies.)

Die Löslichkeit von amorphem Pu(IV)-Hydroxid $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder Pu(IV)-Oxid $\text{PuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{am})$ wird bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt:

$$K'_{\text{sp}} = [\text{Pu}^{4+}][\text{OH}^-]^4 = K^{\circ}_{\text{sp}} / \gamma_{\text{Pu}} (\gamma_{\text{OH}})^4 \quad (6.8)$$

und den Hydrolysereaktionen des Pu^{4+} -Ions. Sofern keine Kolloide oder Komplexe mit anderen anorganischen Liganden anwesend sind, ist die totale Pu(IV)-Gleichgewichtskonzentration gegeben durch:

$$\begin{aligned} [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} &= [\text{Pu}^{4+}] + \sum x [\text{Pu}_x(\text{OH})_y]^{4x-y} \\ &= K'_{\text{sp}} [\text{OH}^-]^{-4} + \sum x ((K'_{\text{sp}} [\text{OH}^-]^{-4})^x \beta'_{xy} [\text{OH}^-]^y) \end{aligned} \quad (6.9)$$

Die mit den Pu(IV)-Hydrolysekonstanten von [Met 72] berechnete Pu(IV)-Speziesverteilung [Nec 01] ist in Abb. 6.3 veranschaulicht.

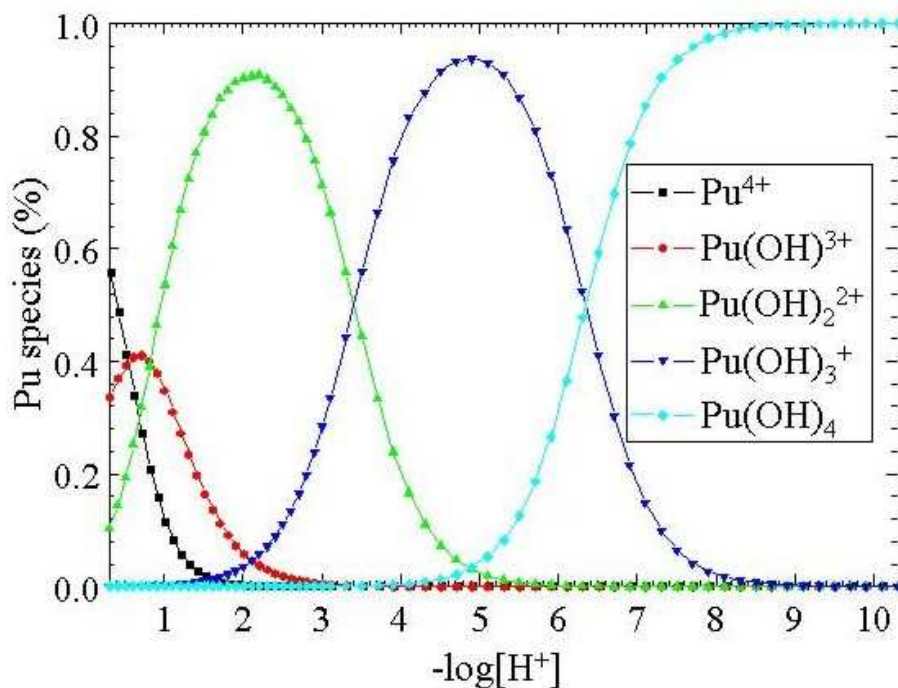
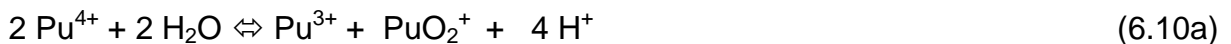


Abb. 6.3: Die Pu(IV)-Speziation in 0.5 M HCl / NaCl bei 25°C, die für Pu(IV)-Spurenkonzentrationen mit der Hydrolysekonstante von [Met 72] berechnet worden ist [Nec 01].

Die experimentellen Untersuchungen mit Pu(IV) sind durch die Redox-Instabilität erschwert, d.h. durch die Oxidation zu Pu(V) und Disproportionierungsreaktionen. In der Literatur werden die folgenden Redoxreaktionen formuliert:

1. Die Gleichgewichtseinstellung von Pu(IV) in sauren Lösungen kann folgendermaßen formuliert werden [Cap 92, Wei 86]:



2. Die Disproportionierung von Pu(V) kann generell formuliert werden als [Sil 00]:



oder:



Die Reaktion (6.11) ist in konzentrierten Säurelösungen signifikant. Gemäß der Gl. (6.10a), unterdrücken hohe H^+ -Konzentrationen die Disproportionierung von Pu(IV). Die Reaktion (6.12) findet generell in verdünnten Säurelösungen statt, in denen die Disproportionierung von Pu(IV) gemäß der Gl. (6.10b) wahrscheinlicher ist. Wenn die Disproportionierungsreaktion vollständig ist, bleibt kein Pu(IV) in der Lösung.

Mit zunehmendem pH_c -Wert führen die gleichzeitigen Hydrolyse von Pu^{4+} bzw. Disproportionierung von Pu(V) zu folgenden Reaktionen [Wei 86]:



und:

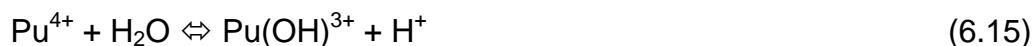


Die erste mononukleare Hydrolysestufe von Pu(IV) wurde in zahlreichen Publikationen zumeist spektroskopisch untersucht [Cle 68, Kra 50, Nit 96, Pau 70, Rab 60]. Die Pu(IV)-Konzentration in diesen Arbeiten ($[Pu(IV)] = 1.3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) übersteigt jedoch beträchtlich die Löslichkeit von Pu(IV)-Hydroxid im Bereich $pH_c = 1 - 2$ [Kno 99]. In den Filtrations- und LIBD-Experimenten von Knopp et al. [Kno 99] wurde eindeutig nachgewiesen, dass die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden die vorherrschende Reaktion ist, wenn die Löslichkeit überschritten wird. Demzufolge muss angenommen werden, dass alle oben genannten Löslichkeitsexperimente von der Kolloidbildung überlagert sind, was letztendlich zu Fehlinterpretationen und falschen Daten führen kann. Lediglich die Hydrolysekonstanten von Metivier und Guillaumont [Met 72] wurden aus Experimenten unterhalb der Löslichkeitsgrenze bestimmt, und zwar durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Spurenkonzentrationen von Pu-238. Deshalb wurde auch die Löslichkeitskurve in [Nec 01] von $Pu(OH)_4(am)$ oder $PuO_2 \cdot xH_2O(am)$ (Abb. 6.1 und 6.2), bzw. die Pu(IV)-Speziation (Abb. 6.3) mit den Hydrolysekonstanten von [Met 72] berechnet. Für oligomere Pu(IV)-Hydrolyse-spezies existieren noch keine Literaturdaten.

6.1.4 Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll durch LIBD überprüft werden, inwieweit die Löslichkeitskurve für $Pu(OH)_4(am)$ in Abb. 6.2 mit der Einsatzschwelle der Kolloidbildung übereinstimmt, wie z.B. bei analogen Experimenten zur Löslichkeit von $Th(OH)_4(am)$, bei denen coulometrische Titrations kombiniert mit der LIBD eine akkurate Bestimmung des Löslichkeitsproduktes ermöglichen [Nec 02] (s. Kap. 5). Die Stabilität der Pu(IV)-Kolloide, d.h. die Änderungen der Partikelgröße und Partikelkonzentration wird in ähnlicher Weise wie bei den Th(IV)-Untersuchungen (s. Kap. 5) anhand der LIBD als Funktion der Zeit ermittelt.

In einer Reihe von Publikationen [Cle 68, Kra 50, Nit 96, Rab 60] wurde beschrieben, dass für Pu(IV)-Lösungen mit konstanter Konzentration die Erhöhung des pH_c -Wertes im Bereich $pH_c = 0 - 2$ zur Erniedrigung der molaren Extinktion der charakteristischen Pu(IV)-Absorptionsbanden führt. Diese Beobachtung wurde mit der mononuklearen Hydrolysereaktion:



erklärt. Diese Interpretation führt aber zu einer wesentlich niedrigeren Hydrolysekonstante $\log K_1$ als in den Arbeiten von Metivier und Guillaumont [Met 72]. Diese Problematik ist ausführlich beschrieben in [Nec 01] und soll in der vorliegenden Arbeit anhand LIBD geklärt werden. Die oben beschriebenen Redoxreaktionen von Plutonium erschweren die angestrebten Untersuchungen zum chemischen Verhalten von Pu(IV). Sie erfordern eine gleichzeitige Redox-Speziation der untersuchten Lösungen zur Bestimmung des Pu(IV)-Anteils an der Pu-Gesamtkonzentration. In der vorliegenden Arbeit erfolgt dies, soweit möglich ($[\text{Pu}(\text{IV})] \geq 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), über UV / Vis / NIR - Absorptionsspektroskopie.

6.2 Experimenteller Teil

6.2.2 Ausgangschemikalien und Herstellung der Pu(IV)-Stammlösung

87 mg PuO_2 (braunes Pulver) wurde in 20 mL 14 M HNO_3 / 0.1 M HF - Gemisch aufgenommen und für etliche Stunden unter Rückfluss aufgewärmt, bis das Pulver aufgelöst wurde. Um die Flusssäure zu entfernen wurde die Lösung mehrmals in 8 M HNO_3 abgeraucht und anschließend in 8 M HNO_3 aufgenommen. Aus der erhaltenen Lösung wurden Aliquoten mit Alpha- und Gammaskpektrometrie sowie mit ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) untersucht. Die α -Spektrometrie Messung zeigte die Anwesenheit von drei Isotopen: Pu-242, Pu-239/240 und Pu-238. Da das α -Maximum für Pu-238 (5.499 und 5.456 MeV) bei dergleichen Energie wie das α -Maximum von Am-241 (5.486 und 5.443 MeV) liegt, konnte die α -Spektrometrie nicht zwischen beiden Isotopen diskriminieren. Deshalb wurde die γ -Spektrometrie verwendet und zeigte (durch die γ -Linien bei 13.9, 26.4, 33.2 und 59.5 keV) das Vorhandensein von Am-241 (9 Bq), nämlich 67% vom α -Wert, sodass lediglich 33% vom α -Wert dem Pu-238 entsprach.

Durch die LSC (Liquid Scintillation Counting) β -Zählung wurde ein Wert von 15 Bq Pu-241 gefunden. Die ICP-MS Ergebnisse zeigten einen Beitrag von Pu-242 (11 Bq), der etwas niedriger war als das mit dem mit der α -Spektrometrie erhaltene Ergebnis

(13.6 Bq). Grund dafür ist der bei der Messung von Plutonium existierende Matrixeffekt. Außerdem war die Pu-Probe mit kleinen Mengen von Eisen kontaminiert. Die Reinigung der Pu-Probe von fremden Bestandteilen (Americium und Eisen) wurde durch die Anionenaustauschchromatographie mit Dowex 1 x 4 (50 - 100 Maschen) durchgeführt. In 8 M HNO₃ liegt Pu überwiegend in Form von Pu(IV) vor und lediglich kleine Mengen von Pu(VI) sind vorhanden. Pu(V) disproportioniert bei solchen hohen H⁺-Konzentrationen zu Pu(IV) und Pu(VI). Pu(III) wird von NO₃⁻ / NO₂⁻-Ionen zu Pu(VI) oxidiert. Die Verunreinigungen (Am(III) und Fe(III)) sowie Pu(VI) wurden durch das Spülen mit 8 M HNO₃ eluiert und lediglich Pu(IV) blieb auf der Säule. Nach dem Spülen mit 8 M HNO₃ wurde Pu(IV) reduziert und eluiert mit 0.35 M HNO₃ / 0.02 M NH₂OH-HCl Lösung. Zu Beginn der Reinigung wurde Pu(IV) als eine grüne Bande in der Obersäule beobachtet. Nach der Reduktion zu Pu(III) wurde die Bande blau und konnte am Säulenablauf beobachtet werden. Um die organischen Verunreinigungen abzutrennen, wurde die nach der Reinigung erhaltene Pu(III)-Lösung mit konzentrierter HClO₄-Lösung dreifach abgeraucht und anschließend in 5 mL 1 M HClO₄ aufgenommen. Aus der resultierenden hell-rosa Lösung wurden Aliquoten analytisch untersucht. Die mit Alfa- und Gammaspektrometrie erhaltene Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Alpha- und Gammaspektrometrie-Ergebnisse nach der Reinigung der Pu-242 Stammlösung.

Nuklide	Halbwertszeit (Jahr)	Aktivität %	Konzentration [mol/L]	Konzentration %
Pu-242	$3.76 \cdot 10^5$	75.6	$8.61 \cdot 10^{-4}$	99.39
Pu-239/240	$2.41 \cdot 10^4 / 6550$	7.0	$5.22 \cdot 10^{-6}$	0.604
Pu-238	87.7	17.2	$4.59 \cdot 10^{-8}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$
Am-241	432.6	0.2	$2.61 \cdot 10^{-9}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$

Wie hier erkennbar, wurde nach der Reinigung die Americium-Menge beträchtlich verringert. Aus der Massenbilanz kam das Pu-242 auf ca. 99.4% und die Americium-Menge konnte vernachlässigt werden. Aus der Aktivitätsbilanz kam die Pu-242 Menge auf 75.6%. Dieses Ergebnis wurde bei der Bestimmung der gesamten Pu-Konzentrationen durch die LSC-Messungen berücksichtigt.

Da die Pu-Probe mehrfach in oxidierender HClO_4 -Lösung abgeraucht wurde, zeigte die spektroskopische Untersuchung der Pu-Lösung, dass ein beträchtlicher Teil des Plutoniums in sechswertiger Oxidationsstufe vorlag. Außer dem PuO_2^{2+} -Ion enthielt diese Pu-Lösung sowohl Pu-Spezies in anderen Oxidationsstufen (Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+) als auch kolloidales Pu(IV). Die Konversion zu purer Pu(IV)-Stammlösung (Pu^{4+}) erfolgte durch die Elektrolyse bei konstantem Potential [Coh 61] mit Hilfe des in Abb. 6.4 gezeichneten Elektrolysenaufbaus.

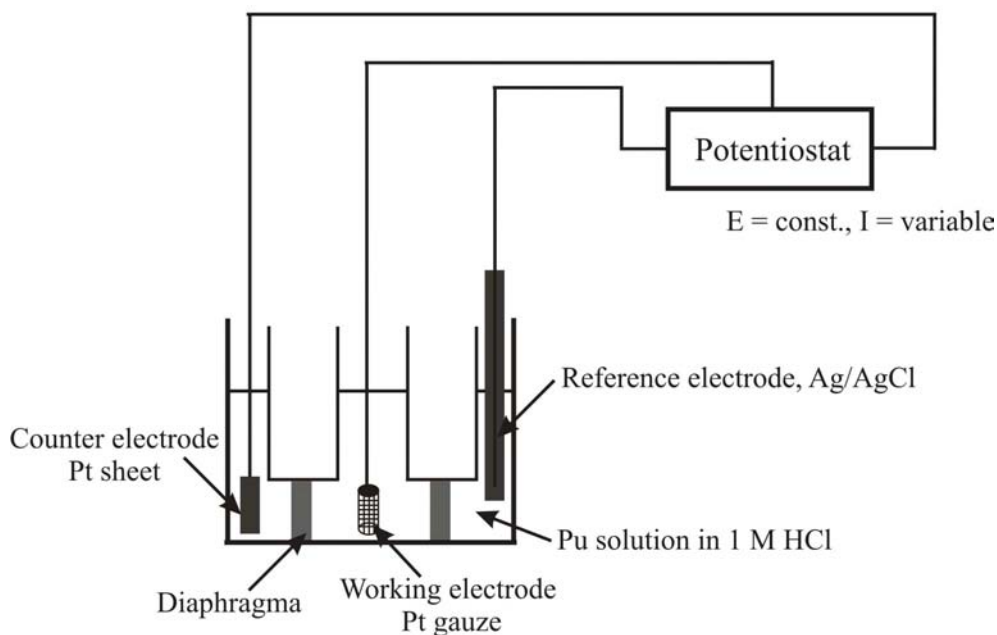


Abb. 6.4: Elektrolysenaufbau für die Erhaltung der Pu(IV)-Stammlösung.

Die Elektrolysezelle ist durch die Glasdiaphragmen in drei Kammern geteilt. Im mittleren Bereich, der die Platinarbeits-elektrode enthält, findet die Elektrodenreaktion (Oxidation oder Reduktion) statt. In den seitlichen Bereichen befinden sich die Gegenelektrode (mit Pt beschichtet) und die Referenzelektrode (Ag/AgCl). Die Elektroden sind mit einem Potentiostat verbunden, der das Potential konstant hält und dement-

sprechend den erforderlichen Strom variiert. Mit diesem Aufbau, können die Pu-Oxidationsstufen mit einer Reinheit von ca. 98% erhalten werden. Die Reinheit der Pu-Lösungen vor und nach der Elektrolyse wurde durch die UV / VIS / NIR-Absorptionsspektroskopie (Kap. 2.2, Abb. 2.5) geprüft unter Verwendung eines Cary 5 Spektrophotometers (VARIAN).

Da die Pu(IV)-Lösung lediglich vom Pu(III) erhalten werden kann, wurde zuerst die Pu-Stammlösung zu Pu(III) elektrochemisch reduziert ($E_{\text{Kathode}} = - 0.2 \text{ V}$, $t = 2 - 3$ Stunden) und in einem nächsten Schritt wurde die Pu(III)-Lösung zu Pu(IV) ($E_{\text{Anode}} = + 0.9 \text{ V}$, $t = 0.5$ Stunden) elektrolysiert. Gegenüber der langsamen elektrolytischen Reduktion, in der eine Überspannung für die Elektrodenreaktion erforderlich ist (die Sauerstoffverbindungen von PuO_2^{2+} müssen gebrochen werden), erfolgt die elektrolytische Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) diffusionskontrolliert, d.h. mit sehr schneller Reaktionskinetik.

Der Vorteil der Herstellung von Pu(IV) durch die Elektrolyse ist, dass keine störenden Ausgangschemikalien verwendet werden müssen, d.h. einerseits vermeidet man Quellen für Kolloidkontaminationen, andererseits ist das Verhältnis zwischen den Oxidationsstufen von Pu durch Komplexierung oder ähnliche Reaktionen nicht beeinflusst.

Die Pu(IV)-Lösungen mit unterschiedlichen Pu(IV)-Konzentrationen wurden durch Verdünnung der mit der Elektrolyse erhaltenen Pu(IV)-Stammlösung in 1 M HCl mit ultrapurem Wasser (Milli-Q-Synthesis Anlage mit Umkehrosmose-Einheit, Millipore) bis zu Ionenstärke 0.5 M, d.h. pH_c 0.30 hergestellt. Die verwendete 1 M HCl-Lösung (Titrisol, Merck) wurde über eine 1 kD (ca. 1.2 nm, Millipore) Ultrafiltration von Kolloidkontaminationen gereinigt. Die Pu(IV)-Lösungen mit unterschiedlichen pH_c -Werten wurden durch die Verdünnung der Pu(IV)-Lösungen in 0.5 M HCl je nach Bedarf mit neutralem 0.5 M NaCl erhalten (s. Kap. 6.2.2). Die verwendete NaCl-Lösung wurde mit zweifach umkristallisiertem NaCl (Merck p.a.) hergestellt.

6.2.3 Verdünnung-Titrationsexperimente kombiniert mit LIBD und Absorptionsspektroskopie

Zur Bestimmung des Einsatzes von Kolloidbildung bei der langsamen Verdünnungstitration (pH-Erhöhung) von Pu-Lösungen wurden 5 Experimente (A - E) in unterschiedlichen Bereichen der Pu- und H⁺-Konzentrationen durchgeführt, die in Tabelle 6.2 dargestellt sind.

Tabelle 6.2: Bereich von pH_c und Pu-Konzentrationen in den Verdünnung-Titrationsexperimente A - E mit 0.5 M NaCl bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2°C.

Verdünnung-Titrationsexperiment	pH _c - Bereich	Pu-Gesamtkonzentrationsbereich (mol/L)
A	0.32 - 2.20	$1.16 \cdot 10^{-3} - 3.42 \cdot 10^{-4}$
B	0.29 - 1.41	$6.80 \cdot 10^{-4} - 4.35 \cdot 10^{-5}$
C	0.30 - 1.50	$3.50 \cdot 10^{-4} - 2.21 \cdot 10^{-5}$
D	0.30 - 2.09	$1.38 \cdot 10^{-4} - 2.40 \cdot 10^{-6}$
E	0.33 - 2.43	$6.93 \cdot 10^{-5} - 5.34 \cdot 10^{-7}$

In Abb. 6.5 sind die H⁺- und Pu-Gesamtkonzentrationen von den im Verlauf der 5 Experimente erhaltenen Lösungen in doppelt-logarithmischer Form dargestellt. Im Bereich [Pu]_{tot} = $1.16 \cdot 10^{-3} - 1.38 \cdot 10^{-4}$ M wurde jede Pu-Probe durch 1:2 Verdünnung mit 0.5 M NaCl der vorherigen Pu-Lösung angesetzt. Im Bereich [Pu]_{tot} = $1.38 \cdot 10^{-4} - 5.34 \cdot 10^{-7}$ M wurden Batch-Proben angesetzt, die nach der Präparation aufgehoben wurden um die Zeitentwicklung der Pu-Systeme zu beobachten.

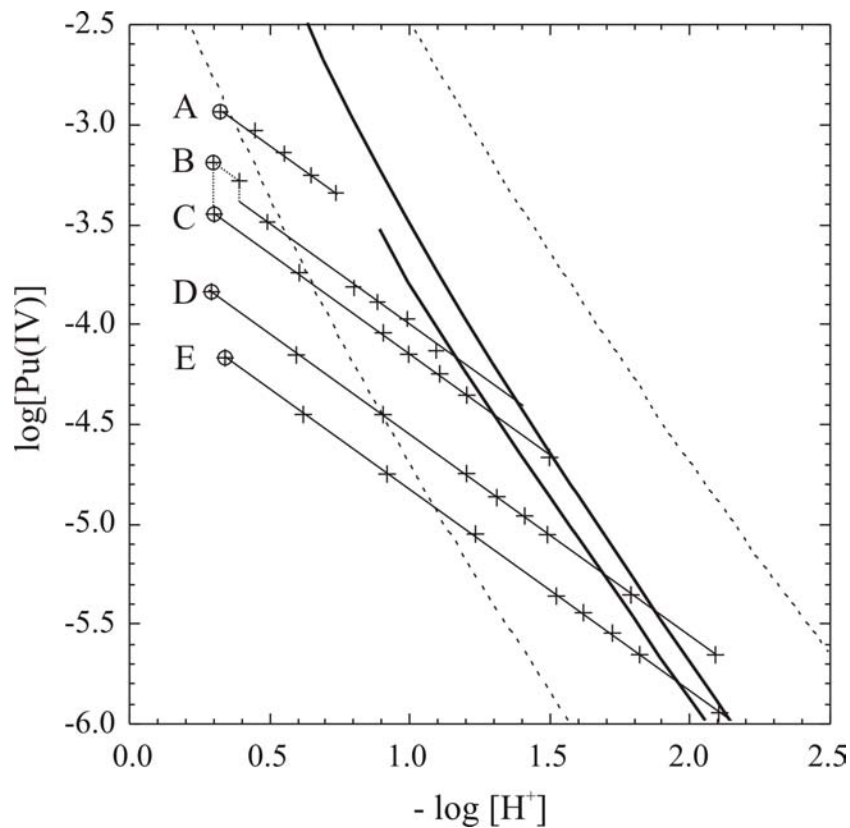


Abb. 6.5: Pu- und H^+ -Konzentrationen in den durch die Verdünnung-Titrationsexperimente A - E erhaltenen Pu-Lösungen.

Aufgrund der hohen Tendenz vierwertiger Actiniden zur Hydrolyse und Polynukleation bis hin zur Kolloidbildung, führt selbst eine leichte lokale Übersättigung bei der pH-Titration zur Bildung von Kolloiden, die nicht stabil sind und sich innerhalb einiger Tage wieder auflösen (s. Kap. 5). Bei einer pH-Titration mit NaOH-Lösung ist der Effekt von Kolloidbildung aufgrund lokaler Übersättigungen unvermeidlich. In entsprechenden Titrationsexperimenten mit Th(IV)-Lösungen war es jedoch möglich, durch langsame coulometrische pH-Erhöhung die exakte Einsatzschwelle der Kolloidbildung als Funktion der H^+ - und Th(IV)-Konzentration zu bestimmen [Nec 02]. Diese Methode für die Erhöhung des pH-Wertes konnte im Falle von Pu(IV) nicht angewandt werden. Die in [Bun 99, Nec 02] eingesetzte Titrationszelle erfordert ein Lösungsvolumen von ca. 50 mL, wofür keine ausreichende Menge an Pu-242 ($t_{1/2} = 3.76 \cdot 10^5$ a, spezifische Aktivität $1.5 \cdot 10^8$ Bq/g) zur Verfügung stand. Darüber hinaus benötigt die coulometrische Titration im pH_c -Bereich 0 - 2 ein sehr hohen Wert des Stroms sowie eine lange Zeit und die Elektronenzugabe bewirkt zudem eine Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III). Aus diesen Gründen wurden, ausgehend von sauren, kol-

loidfreien Pu(IV)-Lösungen unterhalb der Sättigungskonzentration von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, die pH_c -Werte der Pu(IV)-Lösungen durch Verdünnung mit pH-neutraler 0.5 M NaCl-Lösung erhöht. Diese Verdünnungstitrationen wurden mit einem automatischen Titrimeter (716 DMS Titrino, Metrohm) durchgeführt. Die jeweiligen Pu(IV)-Lösungen wurden vorgelegt und langsam, unter Rühren, mit 0.5 M NaCl verdünnt. Die Titrationsrate betrug $10 \mu\text{L}$ pro Minute. Auf diese Weise wurde das Auftreten lokaler Übersättigungen weitestgehend vermieden. Die pH-Erhöhung durch Verdünnungstitration hat allerdings den Nachteil, dass natürlich nicht nur die H^+ - sondern gleichzeitig auch die Pu(IV)-Konzentration gesenkt wird (Steigung -1 in der doppelt-logarithmischen Auftragung von $\log [\text{Pu}(\text{IV})]$ vs. $-\log [\text{H}^+]$ (pH_c) in Abb. 6.5).

Im Experiment A wurde die pH-Erhöhung im Bereich $\text{pH}_c = 0.32 - 0.73$ durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl durchgeführt. Die Pu-Gesamtkonzentration $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$ wurde im Bereich $1.16 \cdot 10^{-3} - 4.50 \cdot 10^{-4}$ M dementsprechend variiert. Im Bereich $\text{pH}_c = 0.73 - 2.20$ dieses Versuches wurde die pH-Erhöhung durch Titration mit 1 M NaOH durchgeführt und die Pu-Gesamtkonzentration variierte von $4.50 \cdot 10^{-4} - 3.42 \cdot 10^{-4}$ M.

Für jede Pu-Probe wurde die Pu-Gesamtkonzentration mittels LSC sowie der pH_c -Wert gemessen. Wenn die Pu-Konzentration bei gegebenem pH_c -Wert die Löslichkeit überschritten hatte, wurden die aufgrund Hydrolyse und Polynukleation gebildeten Kolloide (kleine $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ -Partikel) mit LIBD beobachtet. Zur direkten Bestimmung der Anteile von Pu(III), Pu(IV) (ionisches) und Pu(VI) wurden die Pu-Proben mit UV / Vis / NIR-Absorptionsspektroskopie untersucht.

Zur Vermeidung der Kolloidsorption an der Glasoberfläche der herkömmlichen Titrationsgefäße wurden die Verdünnungen direkt in der Quarzküvette durchgeführt und die Pu-Lösungen in Perfluor-alkoxy (PFA)-Gefäßen aufbewahrt. Die benutzten Schlauchverbindungen bestanden ebenfalls aus PFA.

Die Titrationsexperimente wurden bei konstanter Ionenstärke ($I = 0.5$ M) durchgeführt. Die Auswahl dieser Ionenstärke stellt eine gewisse Kompromisslösung dar. Einerseits erfordert die starke Hydrolyse von Pu(IV), dass die Untersuchungen bis zu möglichst hohen Säurekonzentrationen erfolgen, andererseits erhöht sich mit zu-

nehmender Ionenstärke der Untergrund der Breakdown-Wahrscheinlichkeit bei den LIBD-Messungen.

6.2.4 Analytische Methoden

LSC- und pH-Messungen

Die Bestimmung der Pu-Gesamtkonzentration $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$ erfolgte über Flüssigszintillationszählung (LSC von „liquid scintillation counting“) der α -Aktivität mit einem Tri-Carb 2500 TR/AB Messgerät. Dieses messtechnische Analysenverfahren erlaubt eine quantitative Bestimmung (annähernd 100%) bei einfachem Auflösen der Pu-Probe im Szintillationscocktail (Ultima Gold XR, Fa. Canberra-Packard).

Die pH-Messung mit einer Kombinations-Glaselektrode (Typ ROSS, Orion Co.) in 0.5 M NaCl wurde bereits in Kap. 5.2.1 ausführlich beschrieben.

Untersuchungen mit LIBD

Der experimentelle Aufbau der LIBD-Instrumentierung ist in Abb. 8.1 des Anhangs (8. Kapitel) schematisch dargestellt. Dort sind auch die wesentlichen Unterschiede zu der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Apparatur hervorgehoben. Die LIBD-Kalibration wurde mit kommerziell-erhältlichen Polystyrol-Referenzkolloiden mit Durchmessern zwischen 20 - 100 nm durchgeführt. Die entsprechenden s-Kurven sind in Abb. 8.2 des Anhangs dargestellt. Die erhaltene Kalibrationskurve ist in Abb. 8.3 des Anhangs aufgetragen. Wie in Kap. 5 bereits erklärt, ist eine direkte Übertragbarkeit der Kalibration mit Polystyrol-Partikeln auf Pu(IV)-Kolloide nicht möglich. Bei den Untersuchungen von Th(IV)-Kolloiden (Kap. 5) wurde festgestellt, dass die Empfindlichkeit der LIBD für Th(OH)₄(am)-Kolloide um ca. 4 Größenordnungen niedriger als für Polystyrol-Partikel ist. Dennoch werden aus den LIBD-Messungen Informationen über die relativen Unterschiede bezüglich der Konzentration und Größe der Pu(IV)-Kolloide gewonnen. In einer ersten Näherung wird angenommen, dass die bei Th(IV)-Kolloiden gefundene Nachweisgrenze der LIBD auf Pu(IV)-Kolloide übertragbar ist. Bei einer Laserpulsenergie von 2.5 mJ (der Auswertungs-Laserpulsenergie), ist eine Breakdown-Wahrscheinlichkeit unterhalb 5% für kolloidalen Pu(IV)-

Konzentrationen $< 10^{-4}$ M zu erwarten (s. Kap. 5 Abb. 5.15, wobei die Laserpulsenergie von 2.5 mJ einem Wert vom 1.2 mJ auf der im Kap. 5 verwendeten LIBD-Instrumentierung entspricht).

Im Gegensatz zu den LIBD-Untersuchungen an Th(IV)-Kolloiden (Kap. 5) wurden die LIBD-Messungen mit Pu(IV) nicht in Durchfluss-Küvetten, sondern in statischen Quarzküvetten (3 mL) unter Magnetrühren durchgeführt. Grund dafür ist das für Durchfluss-Küvetten benötigte Volumen (mindestens 15 mL), das für Pu-242 nicht zur Verfügung stand. Die Breakdown-Wahrscheinlichkeit wurde als Funktion der Laserpulsenergie aus jeweils 500 Laserschüssen bestimmt. Sowohl die Kalibration mit Polystyrol-Partikeln als auch die Untersuchungen an Pu-Lösungen wurden bei Raumtemperatur ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) durchgeführt.

Spektroskopische Untersuchungen

Die UV / Vis / NIR-Absorptionsspektren wurden aufgenommen mit einem Spektrometer Cary 5 (VARIAN) unter Verwendung von 3 mL-Quarzküvetten. Das Prinzip zur Untersuchung wurde bereits in Kap. 2.2 (Abb. 2.5) beschrieben. Bezüglich der UV / Vis / NIR-Messungen wurden zuerst reine Pu(III)-, Pu(IV)- und Pu(VI)-Lösungen untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 6.6 dargestellt. Die Konzentrationen an Pu(V) konnten nicht gemessen werden. Zum einen ist der Extinktionskoeffizient der charakteristischen 569 nm-Bande (überlagert mit Pu(IV)) sehr niedrig, zum anderen ist Pu(V) in sauren Lösungen nicht stabil [Sil 00] und disproportioniert zu Pu(IV) und Pu(VI) (s. Gl. (6.11)). Die charakteristischen Absorptionsbanden der Aquoionen von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) sowie deren molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Da die Extinktionskoeffizienten der Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^+ -Bande ziemlich niedrig sind, liegen die mit UV / Vis / NIR-Absorptionsspektroskopie messbaren Konzentrationen dieser Aquoionen oberhalb $2 \cdot 10^{-5}$ M. Für die PuO_2^{2+} -Bande mit einem hohen Extinktionskoeffizient ($550 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 833 nm) liegt die Nachweisgrenze dieses Aquoiones bei $2 \cdot 10^{-6}$ M. Die Quantifizierung der Absorptionsspektren von Pu-Lösungen mit mehr Oxidationsstufen oder/und anwesenden kolloidalen Spezies erweist sich als sehr schwierig.

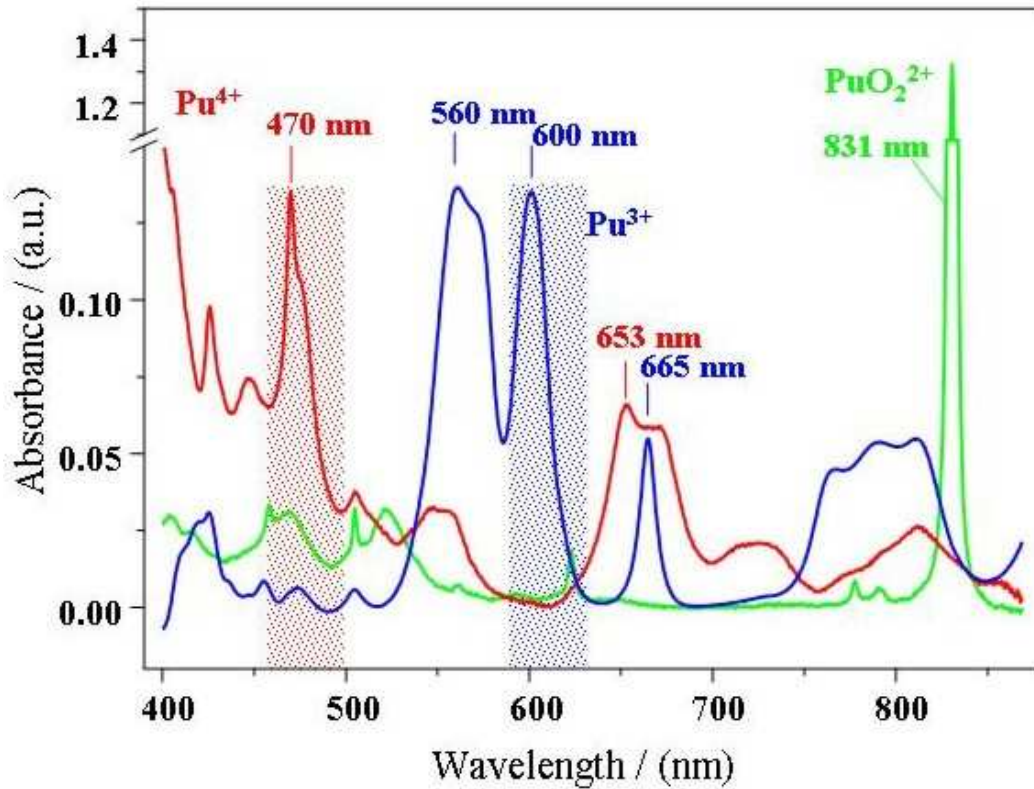


Abb. 6.6: UV / Vis / NIR-Absorptionsspektren von Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^{2+} -Ionen mit den charakteristischen Absorptionsbanden.

Tabelle 6.3: Charakteristische Absorptionsbanden und molare Extinktionskoeffizienten der Aquoionen Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ und PuO_2^{2+} [Kat 86].

Absorptions- bande [nm]	Molaren Extinktionskoeffizienten [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]			
	$\epsilon_{\text{Pu}^{3+}}$	$\epsilon_{\text{Pu}^{4+}}$	$\epsilon_{\text{PuO}_2^+}$	$\epsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}$
665 (III)	14.65	30.90	0.43	0.55
603 (III)	35.40	0.96	0.60	1.20
600 (III)	35.30	0.91	0.50	1.35
560 (III)	36.10	11.64	3.60	2.50
653 (IV)	3.10	37.0	1.15	0.90
470 (IV)	3.46	49.60	1.82	11.25
775 (V)	12.40	11.90	9.87	2.90
569 (V)	34.30	5.60	17.10	1.75
831 (VI)	5.25	15.50	4.00	550

In Pu-Lösungen in 0.5 M HCl / NaCl ist die Pu-Gesamtkonzentration $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$ als folgende Summe gegeben:

$$[\text{Pu}]_{\text{tot}} = [\text{Pu(III)}]_{\text{aq}} + [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} + [\text{Pu(V)}]_{\text{aq}} + [\text{Pu(VI)}]_{\text{tot}} \quad (6.16)$$

mit:

$$[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = [\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} + [\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} \quad (6.17)$$

$$[\text{Pu(VI)}]_{\text{tot}} = [\text{PuO}_2^{2+}] + [\text{PuO}_2\text{Cl}^+] \quad (6.18)$$

wobei *tot* der Index für Gesamtkonzentration und *aq* der Index für die Konzentrationen der Aquoionen Pu^{3+} , PuO_2^+ , bzw. der mononuklearen Pu(IV)-Spezies $\text{Pu}(\text{OH})_n^{4-n}$ sind. $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$ ist die Konzentration von kolloidalem Pu(IV). Pu(V) wurde in diesen Untersuchungen nicht identifiziert.

Die Quantifizierung der Absorptionsspektren zur Bestimmung der Anteile von Pu(III), Pu(IV) (ionisches und kolloidales), Pu(V) und Pu(VI) wurde in der vorliegenden Arbeit folgendermaßen gemacht:

1. Bestimmung der Pu(III)-Konzentration: Nach der Subtraktion eines Pu(III)-Referenzspektrums wurde ein Faktor *a* erhalten, mit dem die Konzentration aus dem Referenzspektrum multipliziert wurde:

$$[\text{Pu(III)}]_{\text{aq}} = a \cdot [\text{Pu(III)}]_{\text{ref}} \quad (6.19)$$

wobei $[\text{Pu(III)}]_{\text{ref}} = 2.6 \cdot 10^{-3}$ M der Konzentration vom Pu(III)-Referenzspektrum entspricht. Das nach der Subtraktion resultierende Spektrum enthielt lediglich die Pu(IV)- und Pu(VI)-Anteile.

2. Bestimmung der Pu(VI)-Konzentration: Nach der Korrektur der Basislinie und Peak-Entfaltung (Gauss/Lorenz - Peakform) wurde aus der Höhe der charakteristi-

schen Peaks bei 830.6 nm für PuO_2^{2+} ($\epsilon(831) = 550 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), bzw. 837.2 nm für PuO_2Cl^+ ($\epsilon(837) = 290 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) [Kra 54] die gesamte Pu(VI)-Konzentration berechnet (s. Gl. (6.18)).

3. Aus dem vom 2. Schritt erhaltenen Spektrum wurde die Konzentration des Pu(IV)-Aquoions berechnet. Da während der Untersuchungen mit LIBD und Absorptionsspektroskopie eine signifikante Änderung des Absorptionsspektrums unterhalb 600 nm beobachtet wurde (s. Kap. 6.3.2), wurde die Konzentration des Pu(IV)-Aquoions aus dem Absorptionsmaximum bei 653 nm (gegenüber der Absorption bei 600 nm) mit $\epsilon(653) = 37$ berechnet. Bei dieser Wellenlänge gibt es keine bedeutende Absorption von anderen Pu-Spezies im Pu(III)-korrigierten Spektrum. Für 1 cm-Messküvette ist die Konzentration des Pu(IV)-Aquoions:

$$[\text{Pu(IV)}]_{aq} = \frac{A(653)}{\epsilon_{\text{Pu}^{4+}}(653)} \quad (6.20)$$

4. Die Pu(IV)-Gesamtkonzentration wurde aus Gl. (6.16) berechnet, als Differenz zwischen Pu-Gesamtkonzentration und den Konzentrationen von anderen Pu-Spezies. Die Konzentration von kolloidalem Pu(IV) wurde als Differenz zwischen der Pu(IV)-Gesamtkonzentration und der Konzentration vom Pu(IV)-Aquoion berechnet (s. Gl. (6.17)).

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.2 Untersuchungen mit LIBD

Untersuchungen mit LIBD an Ausgangskemikalien und Pu(IV)-Stammlösung

Die Reinheit der Ausgangskemikalien wurde zuerst mit LIBD überprüft. Die energieabhängige Breakdown-Wahrscheinlichkeit von 1M HCl und unterschiedlich vorbehandelten 0.5 M NaCl-Lösungen (über 1 kD ultrafiltrierte Lösung und zweifach umkristallisiertes NaCl) sind in Abb. 6.7 dargestellt.

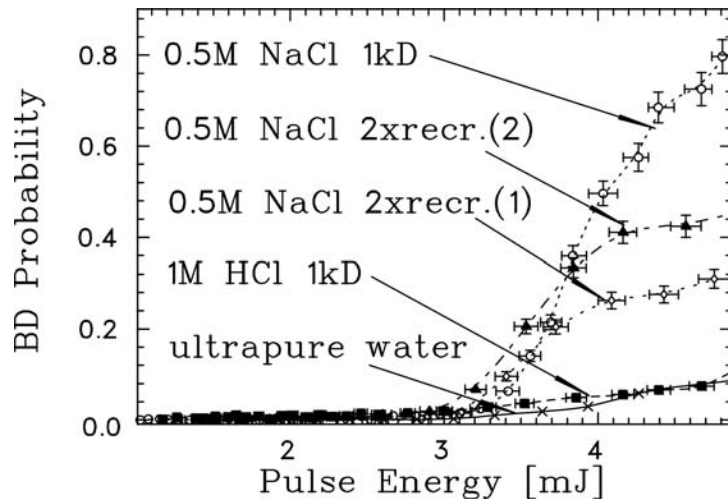


Abb. 6.7: LIBD-Untersuchung der Reinheit unterschiedlich vorbehandelter 0.5 M NaCl-Lösungen (Untergrund der Pu-Lösungen). Die s-Kurven von ultrapurem Wasser und der nach 1 kD – filtrierten 1 M HCl-Lösung sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Wie hier erkennbar, liegen die Einsatzschwellen dieser s-Kurven als Hinweis für die Partikelgröße bei sehr hohen Energien verglichen zu Polystyrol-Partikeln mit Durchmesser von 20 nm (1.42 mJ, s. Abb. 8.3 in Anhang), d.h. es besteht keine Gefahr der Kolloidkontamination von den Ausgangschemikalien. Da die Lösungen des zweifach umkristallisierten NaCl (1 und 2) frisch hergestellt wurden, enthielten diese Lösungen einen höheren Anteil von Kolloiden als die in Kap. 5 gealterte NaCl-Lösung des zweifach umkristallisierten Salzes (s. Abb. 5.3). Für die Verdünnungstitrationsexperimente wurde das NaCl (1) verwendet.

Die durch Elektrolyse hergestellte Pu-Stammlösung mit einer Gesamtkonzentration von $2.5 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV) in 1 M HCl (pH_c 0) wurde mit LIBD untersucht. Die s-Kurve dieser Lösung ist in Abb. 6.8 gezeigt. Hier sind ebenso die s-Kurven der über 1 kD ultrafiltrierten 1M HCl-Lösung (Untergrund) sowie der mit Argon gesprudelten 1 M HCl-Lösung (Blindprobe in der Elektrolysezelle) dargestellt. Die Pu(IV)-Stammlösung hat einen hohen Kolloidgehalt, der sich zum einen in der Einsatzschwelle der s-Kurve als Hinweis für die Partikelgröße (die einem Durchmesser von 20 nm gemäß der Polystyrol-Kalibration entspricht) und zum anderen in der Steigung der s-Kurven als Indiz für die Partikelkonzentration widerspiegelt. Um den Kolloidgehalt in der Pu(IV)-

Stammlösung zu vermindern, wurde die elektrolytische Reduktion zu Pu(III) und anschließend die elektrolytische Oxidation dieser Lösung zurück zu Pu(IV) durchgeführt. Die mit LIBD erhaltene s-Kurve der Pu(III)-Lösung ist in Abb. 6.9 dargestellt und zeigt einen niedrigeren Kolloidgehalt (Einsatzschwelle zu höheren Energien verschoben).

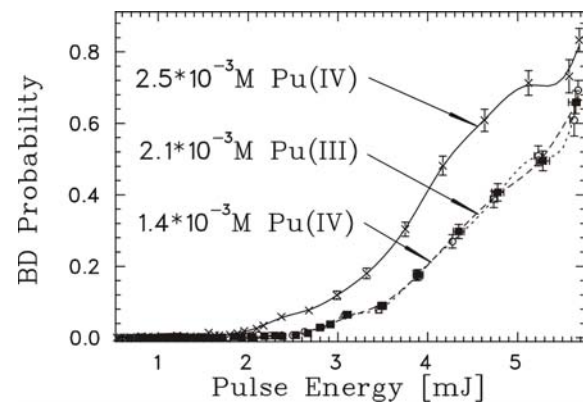
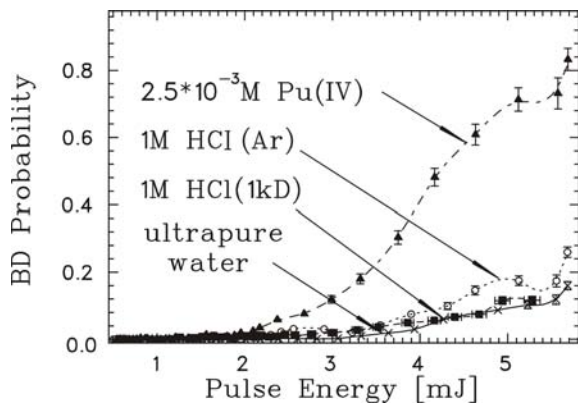


Abb. 6.8: LIBD-Messung der durch Elektrolyse erhaltene $2.5 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)-Lösung in 1 M HCl und der nach 1 kD - ultrafiltrierten 1 M HCl-Lösung.

Abb. 6.9: s-Kurven der LIBD-Messungen von $2.5 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)- („kolloidhaltig“), $2.1 \cdot 10^{-3}$ M Pu(III)- („kolloidarm“) und $1.4 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)- („kolloidarm“ durch den Verdünnungseffekt bei der Elektrolyse) Lösungen in 1 M HCl.

Der Kolloidgehalt der Pu(IV)-Lösung kam erst nach zwei sukzessiven Elektrolyserien auf den der Pu(III)-Lösung (s. Abb. 6.9). Durch die Elektrolysen wurde die Pu-Gesamtkonzentration auf $1.4 \cdot 10^{-3}$ M gesenkt. Die LIBD-Untersuchungen der durch Elektrolyse hergestellten Pu(IV)-Lösungen mit höheren Pu-Gesamtkonzentrationen zeigen stets die Anwesenheit von Kolloiden.

Untersuchungen mit LIBD zur Pu(IV)-Kolloidbildung

Ausgehend von der $1.4 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)-Stammlösung wurden die oben erwähnten 5 Experimente (Tabelle 6.2, Abb. 6.5) durchgeführt.

Experiment A

Der mit LIBD erhaltene Partikeldurchmesser der Pu(IV)-Kolloide in den Pu-Lösungen dieses Experiments ($[Pu]_{\text{tot}} = 1.16 \cdot 10^{-3} - 4.50 \cdot 10^{-4}$ M und $pH_c = 0.32 - 0.73$) als Funktion des pH_c -Wertes ist in Abb. 6.10 dargestellt. Die Pu-Lösung mit $[Pu]_{\text{tot}} = 1.16 \cdot 10^{-3}$ M und pH_c 0.32 enthält sehr kleine Kolloide. Bei $[Pu]_{\text{tot}} = 9.34 \cdot 10^{-4}$ M und pH_c 0.45 zeigen die LIBD-Untersuchungen durch die Verschiebung der Einsatzschwelle zur niedrigeren Laserpulsenergie (1.53 mJ), dass es zur Kolloidbildung kommt (s. Abb. 6.11). Die durch Hydrolyse und Polynukleation entstehenden Pu(IV)-Kolloide haben einen Durchmesser von ca. 13 nm (gemäß der Polystyrol-Kalibration). Diese Partikelgröße basiert jedoch auf einer Extrapolation, die sich nicht verifizieren lässt, weil keine Polystyrol-Kolloide mit einem Durchmesser unterhalb 20 nm verfügbar sind. Die Pu(IV)-Kolloide bei pH_c 0.45 bzw. 0.55 haben dieselbe Größe, bei pH_c 0.63 sind die Pu(IV)-Kolloide etwa größer. Jedoch bei pH_c 0.73, eine Abnahme der Partikelgröße wurde beobachtet.

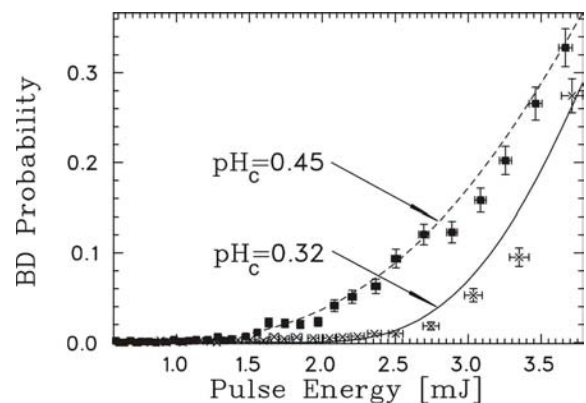
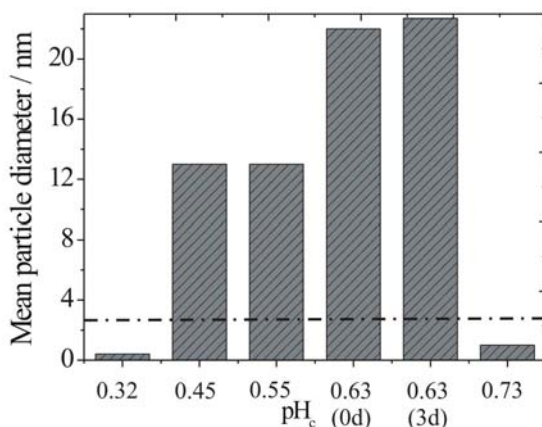


Abb. 6.10: Der mit LIBD bestimmte Partikeldurchmesser von Pu(IV)-Kolloiden als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment A durch Verdünnungstitration.

Abb. 6.11: Die anhand der LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[Pu]_{\text{tot}} = 9.34 \cdot 10^{-4}$ M und pH_c 0.45 im Experiment A durch Verdünnungstitration (s. Tabelle 8.3 des Anhangs).

Experiment B

Der mittels LIBD erhaltene Partikeldurchmesser in den Pu-Lösungen dieses Experiments ($[Pu]_{\text{tot}} = 6.80 \cdot 10^{-4} - 4.35 \cdot 10^{-5}$ M und pH_c 0.29 - 1.41) als Funktion des pH_c -Wertes ist in Abb. 6.12 dargestellt. Bei $pH_c \leq 0.80$, ein niedriger Anteil kleiner Kolloide

wurde beobachtet. Bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.40 \cdot 10^{-4}$ und pH_c 0.88 zeigte die LIBD-Untersuchung durch die Verschiebung der Einsatzschwelle zu niedrigerer Laserpulsenergie (1.54 mJ), dass es zur Kolloidbildung kommt (Abb. 6.13). Bei $\text{pH}_c = 0.88 - 1.09$ haben die durch Hydrolyse und Polynukleation gebildeten Pu(IV)-Kolloide eine Größe zwischen 14 – 16 nm. Bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 4.35 \cdot 10^{-5}$ M und pH_c 1.41 sind die Pu(IV)-Kolloide nicht mehr mit LIBD detektierbar. Grund dafür sind die niedrigen Pu(IV)-Konzentrationen und damit die niedrigen Konzentrationen von Pu(IV)-Kolloiden (unterhalb der LIBD-Nachweisgrenze, s. Kap. 5, Abb. 5.15).

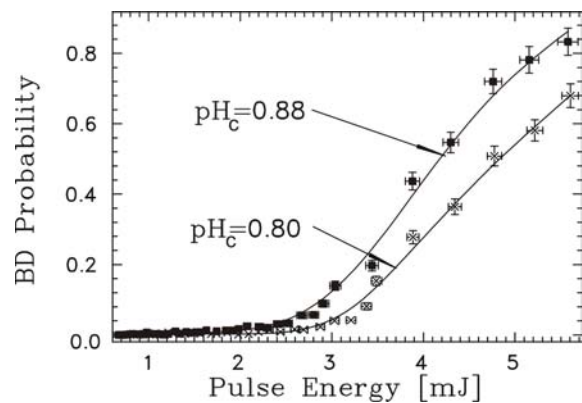
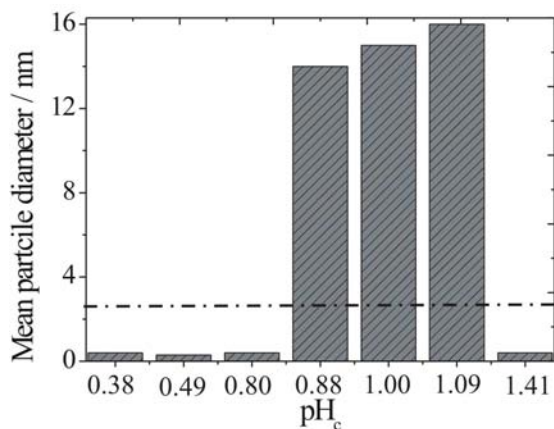


Abb. 6.12: Der mit LIBD bestimmte Partikeldurchmesser von Pu(IV)-Kolloiden als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment B.

Abb. 6.13: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.40 \cdot 10^{-4}$ M und pH_c 0.88 im Experiment B (s. Tabelle 8.6 des Anhangs).

Experiment C

Die in Abb. 6.14 dargestellten s-Kurven der Pu-Lösung bei pH_c 0.30, bzw. der Pu-Lösung bei pH_c 1.19 dieses Experiments (Bereich pH_c 0.30 - 1.50 und Pu-Gesamtkonzentrationen $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 3.50 \cdot 10^{-4} - 2.21 \cdot 10^{-5}$ M) zeigen die Bildung von Pu(IV)-Kolloiden durch Hydrolyse und Polynukleation bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 4.50 \cdot 10^{-5}$ M und pH_c 1.19.

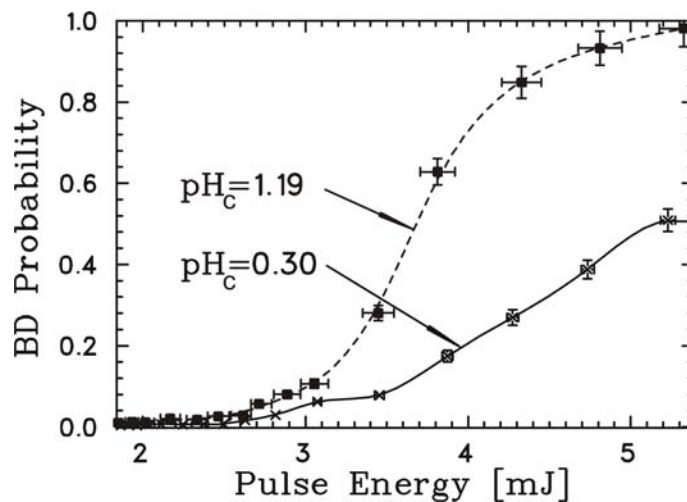


Abb. 6.14: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[Pu]_{tot} = 4.50 \cdot 10^{-5} M$ und $pH_c = 1.19$ im Experiment C (s. Tabelle 8.9 des Anhangs).

Experiment D

In diesem Experiment wurde der pH_c -Wert zwischen 0.30 - 2.09, bzw. die Pu-Gesamtkonzentration von $1.38 \cdot 10^{-4} - 2.40 \cdot 10^{-6} M$ variiert. In Abb. 6.15 sind die s-Kurven der Pu-Lösungen bei $pH_c = 1.20, 1.32$ und 1.43 dargestellt.

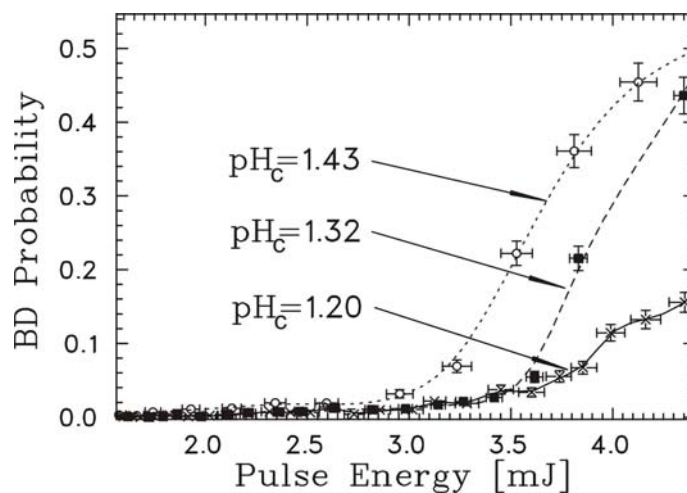


Abb. 6.15: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[Pu]_{tot} = 1.13 \cdot 10^{-5} M$ und $pH_c = 1.43$ im Experiment D (s. Tabelle 8.12 des Anhangs).

Bei pH_c 1.20 sprechen sowohl die Einsatzschwelle als auch die Steigung der s-Kurve für einen niedrigen Kolloidgehalt. Bei pH_c 1.32 bleibt die Einsatzschwelle der s-Kurve konstant d.h. keine Kolloidbildung, da jedoch bei diesem pH_c -Wert nahezu die gesamte Ionenstärke 0.5 M von der 0.5 M NaCl-Lösung beigesteuert wird, wird die Steigung der s-Kurve steiler und entspricht der der 0.5 M NaCl s-Kurve. Allerdings, bei pH_c 1.43 und $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.13 \cdot 10^{-5}$ M, sind sowohl die Verschiebung der Einsatzschwelle, als auch die steilere Steigung der s-Kurve ein deutlicher Hinweis für die Kolloidbildung.

Experiment E

Dieser Versuch wurde bei noch niedrigeren Pu-Gesamtkonzentrationen $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 6.93 \cdot 10^{-5} - 5.34 \cdot 10^{-7}$ M und $\text{pH}_c = 0.33 - 2.43$ durchgeführt. In Abb. 6.16 ist die durch Hydrolyse und Polynukleation verursachte Kolloidbildung bei pH_c 1.72 und $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 2.66 \cdot 10^{-6}$ M mit LIBD zu erkennen.

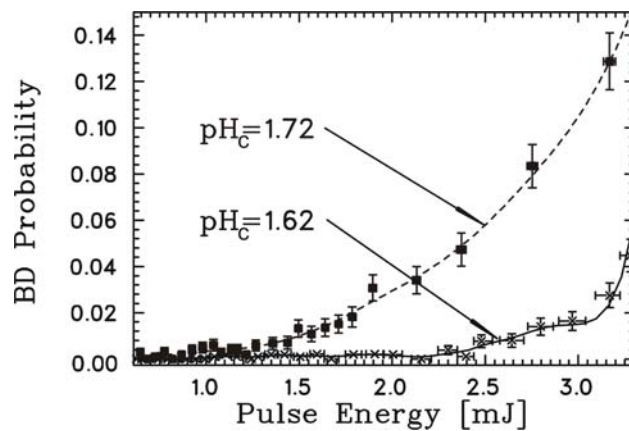
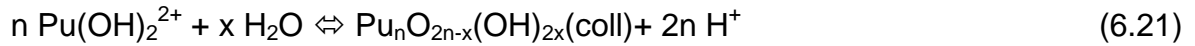


Abb. 6.16: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 2.66 \cdot 10^{-6}$ M und pH_c 1.72 im Experiment E (s. Tabelle 8.13 des Anhangs).

In Abb. 6.17 sind die mit LIBD erhaltenen Löslichkeitspunkte für die oben beschriebenen Verdünnung-Titrationsexperimente dargestellt. Die Symbole (●) entsprechen den mit LSC bestimmten Pu-Gesamtkonzentrationen, bzw. den experimentellen pH_c -Werten. Die erhaltene Löslichkeitskurve hat eine Steigung - 2 d.h., dass in diesem

Bereich von Pu- und H⁺-Konzentrationen die durch Hydrolyse gebildete Kolloide im Gleichgewicht mit dem Dyhydroxokomplex Pu(OH)₂²⁺ sind:



Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von Knopp et al. [Kno 99] berechnete Pu(IV)-Speziesverteilung (Abb. 6.3). Dieses Gleichgewicht ist analog zu dem beobachteten Gleichgewicht zwischen kolloidalen und ionischen Th(IV)-Spezies (s. Kap. 5.3).

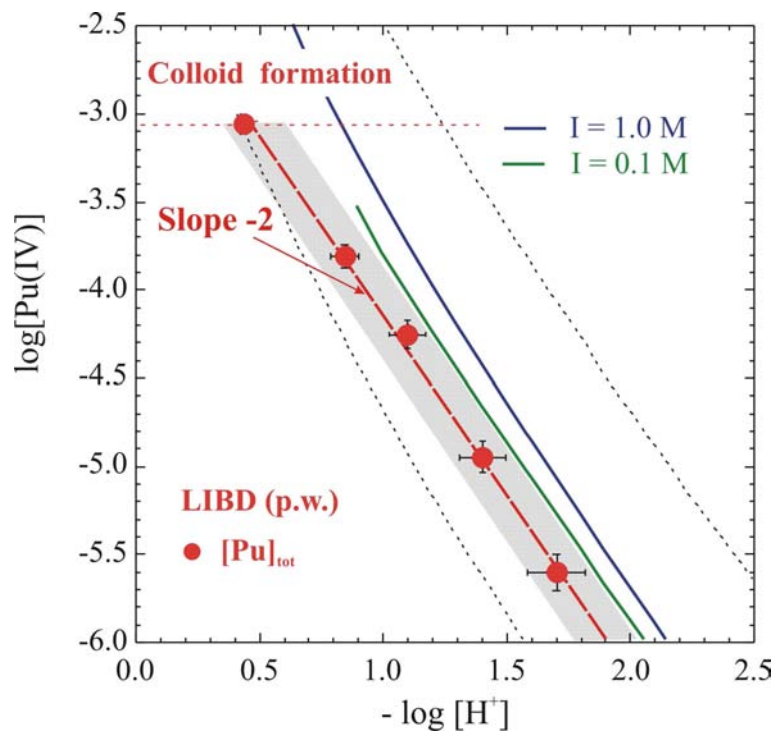


Abb. 6.17: Die durch Verdünnungstitrations mit 0.5 M NaCl und LIBD erhaltene Löslichkeitsdaten für Pu(OH)₄(am) oder PuO₂·xH₂O(am). Die durchgezogene Linien entsprechen den in [Nec 01] berechneten Löslichkeitskurven. Die gestrichelte Linien entsprechen dem Unsicherheitsbereich der Literatur-Löslichkeitsdaten. Der graue Keil zeigt den mit LIBD erhaltenen Unsicherheitsbereich.

Untersuchungen mit LIBD zur Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden

Im Rahmen der Verdünnung-Titrationsexperimente *D* und *E*, in denen Batch-Proben von Pu(IV) angesetzt wurden, wurde ebenfalls die zeitliche Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden, d.h. die zeitliche Änderung der Partikelgröße und Partikelkonzentration mit LIBD untersucht. In Abb. 6.18 und Abb. 6.19 sind als Beispiel die s-Kurven der LIBD-Messungen für die Pu-Lösung mit $[Pu]_{\text{tot}} = 2.40 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $\text{pH}_c 2.09$ (Experiment *D*), bzw. $[Pu]_{\text{tot}} = 2.14 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $\text{pH}_c 1.80$ (Experiment *E*) dargestellt.

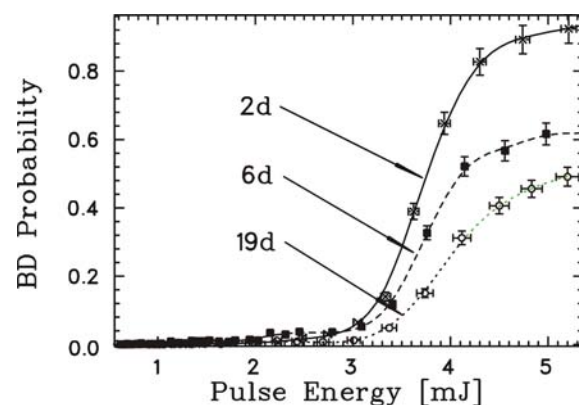
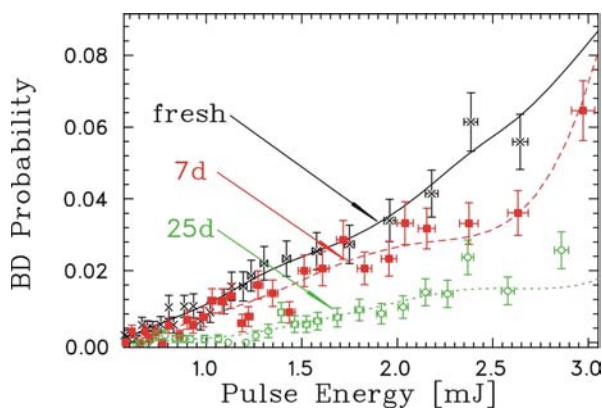


Abb. 6.18: LIBD-Untersuchung der Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden in Pu-Lösung mit $[Pu]_{\text{tot}} = 2.40 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $\text{pH}_c 2.09$ des Experiments *D*.

Abb. 6.19: LIBD-Untersuchung der Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden in Pu-Lösung mit $[Pu]_{\text{tot}} = 2.14 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $\text{pH}_c 1.80$ des Experiments *E*.

In beiden Abbildungen ist die zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration zu erkennen. Die LSC-Untersuchungen der Pu-Lösungen nach 25 Tagen (Experiment *D*), bzw. 19 Tagen (Experiment *E*) zeigten, dass die Pu-Gesamtkonzentration konstant geblieben ist, d.h. keine Sorption der Pu(IV)-Kolloide an der Quarz-Oberfläche des Behälters (Quarzküvette) stattfand. Hier ist zu betonen, dass die zeitliche Abnahme der Breakdown-Wahrscheinlichkeit nur im Falle von Pu(IV), jedoch nicht bei den Th(IV)-Untersuchungen beobachtet wurde (s. Kap. 5). Grund dafür ist zum einen die (weiter unten noch näher zu diskutierenden) Disproportionierung von Pu(IV) (s. Gl. (6.10)), die bei $\text{pH}_c < 3.5$ gegenüber Polynukleation überwiegt und zum anderen, dass gealterte Pu(IV)-Kolloide als Katalysator für die Disproportionierungsreaktion wirken können [New 84].

6.3.3 Spektroskopische Untersuchungen zur mononuklearen Hydrolyse von Pu(IV)

Zur Untersuchung des Einflusses mononuklearer Hydrolyse-Reaktionen von Pu(IV) auf die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu⁴⁺, mit dem Maximum der intensivsten Banden bei 470 nm ($\epsilon = 49.6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 653 nm ($\epsilon = 37 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), wurden zuerst Absorptionsspektren von $9.8\cdot 10^{-5} \text{ M}$ Pu(IV)-Lösungen aufgenommen im Wellenlängenbereich von 400 - 860 nm. Bei konstanter Ionenstärke von $I = 0.5 \text{ M}$ (HCl / NaCl) wurde die Säurekonzentration variiert von 0.4 - 0.04 M ($\text{pH}_c = 0.40, 0.90$ und 1.40). Die H⁺- und Pu-Gesamtkonzentrationen sowie die durch Absorptionsspektroskopie ermittelten Konzentrationen von Pu(III)-, Pu(IV)- und Pu(VI)-Spezies dieser Lösungen sind in Tabelle 8.1 des Anhangs dargestellt. Die Pu(IV)-Konzentrationen (bestimmt durch Subtraktion der Konzentrationen von Pu(III) und Pu(VI) aus $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$) (s. Kap. 6.2.3) betragen $8.13\cdot 10^{-5}$, $8.02\cdot 10^{-5}$ und $8.01\cdot 10^{-5} \text{ M}$. Die aufgenommenen Spektren dieser Pu-Lösungen sind in Abb. 6.20 dargestellt.

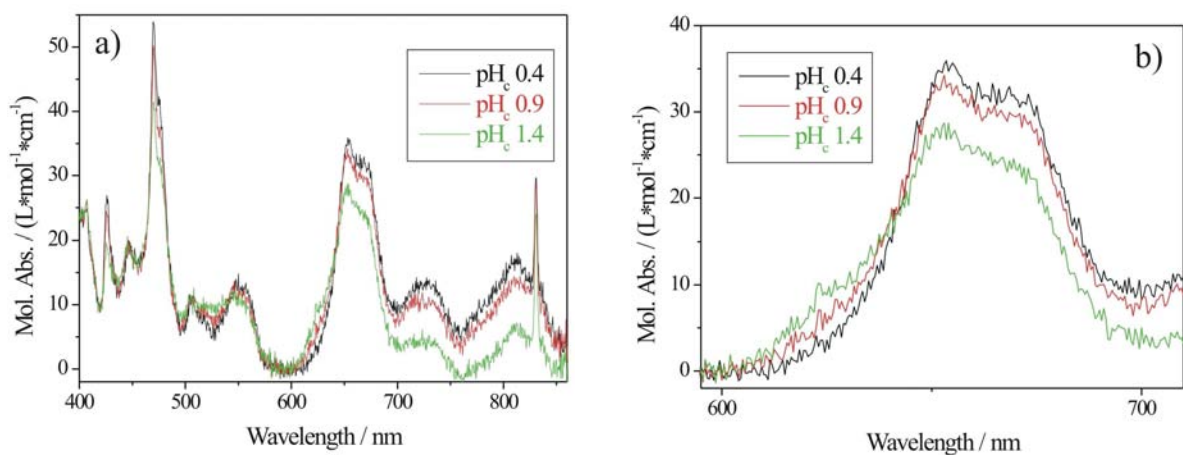


Abb. 6.20: Absorptionsspektren der Pu-Lösungen mit der Pu(IV)-Gesamtkonzentration zwischen $8.13\cdot 10^{-5}$ - $8.01\cdot 10^{-5} \text{ M}$, bei $\text{pH}_c = 0.40 - 1.40$: a) das gesamte Spektrum; b) die charakteristische Bande von Pu(IV)-Aquoion bei 653 nm ($\epsilon = 37 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), bei der die Auswertung des Absorptionsspektrums gemacht wurde.

Aus den Spektren geht ferner hervor, dass die Pu(IV)-Lösungen bei pH_c 0.40, bzw. 0.90 (beide unterhalb der berechneten Löslichkeitskurve vom Pu(OH)₄(am)) nur geringe Anteile von kolloidalem Pu(IV) (4.20%, bzw. 11.73%) enthalten. Bei pH_c 1.40

(oberhalb der berechneten Löslichkeitskurve vom $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$) zeigte das Absorptionsspektrum einen Anteil von Pu(IV)-Kolloiden in Höhe von 28.61%. Die prozentuale Zusammensetzung der in diesem Vorversuch angesetzten Pu-Lösungen sind in Tabelle 8.2 des Anhangs dargestellt.

Aus diesen spektroskopischen Untersuchungen lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- Die charakteristischen Pu(IV)-Absorptionsbanden (470 nm, bzw. 653 nm) erfahren keine Verschiebung.
- Unterhalb der berechneten Löslichkeitskurve vom $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, bleiben die molaren Extinktionen der intensivsten Banden bei 470 nm, bzw. 653 nm konstant im Rahmen der Messgenauigkeit ($\pm 5\%$) für die Pu(IV)-Konzentration (nach Subtraktion der Anteile anderer Oxidationsstufen von $[\text{Pu}]_{\text{tot}}$). Bei pH_c 1.40 ist die Abnahme der molaren Extinktion der charakteristischen Pu^{4+} -Banden bei 470 nm, bzw. 653 nm ein Hinweis für die Kolloidbildung.

In vergleichbaren spektroskopischen Untersuchungen in der Literatur wurde im gleichen pH_c -Bereich, allerdings bei höheren Pu(IV)-Konzentrationen von $7.2 \cdot 10^{-4}$ M [Kra 50] oder $1.3 \cdot 10^{-4}$ M [Nit 96], bereits eine merkliche Abnahme der molaren Extinktion beobachtet. Im diesem Kapitel wird anhand der zu den LIBD-Messungen ergänzenden Untersuchungen mit Absorptionsspektroskopie gezeigt, dass dieser Effekt nicht von mononuklearen Hydrolysereaktionen, sondern von der Polynukleation des Pu(IV) hervorgerufen wird. Im folgenden werden die ermittelten spektroskopischen Untersuchungen für die Pu-Lösungen der Verdünnung-Titrations-experimente A – C beschrieben. Eine spektroskopische Speziation der Pu-Lösungen in den Experimenten D und E war wegen den niedrigen Pu-Konzentrationen nicht mehr möglich.

Die korrigierten Absorptionsspektren der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen des Experiments A (Bereich $\text{pH}_c = 0.32 - 0.75$) sind in Abb. 6.21 dargestellt. Sie zeigen allerdings klar, dass die kolloidalen Anteile in den Lösungen mit $\text{pH}_c < 0.73$ relativ niedrig sind.

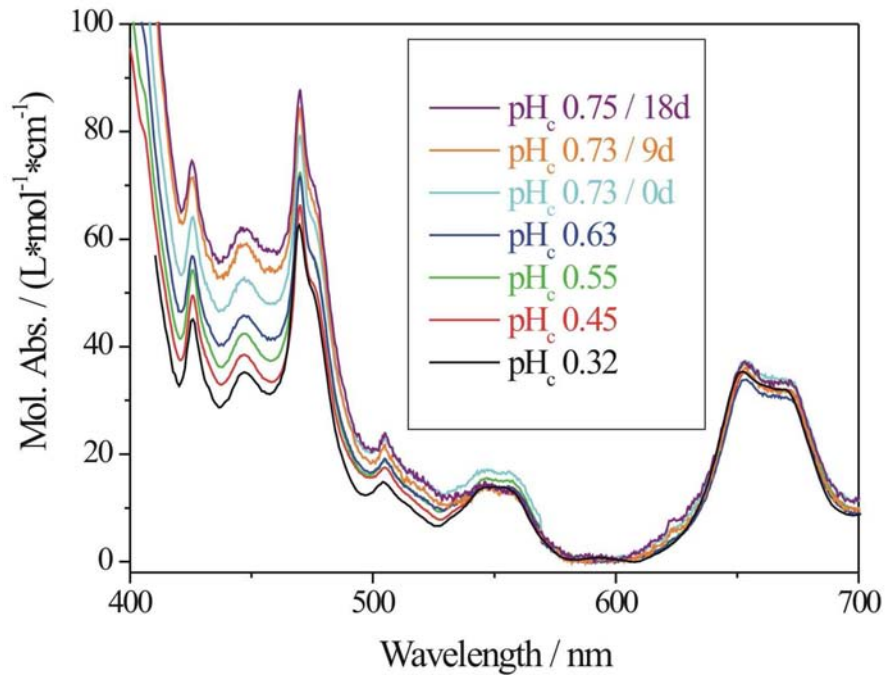


Abb. 6.21: Absorptionsspektren der durch Verdünnungstitration erhaltenen Pu-Lösungen mit Konzentrationen $[Pu(IV)]_{tot} = 1.00 \cdot 10^{-3} - 1.65 \cdot 10^{-4}$ M und $pH_c = 0.32 - 0.75$ im Experiment A (s. Tabelle 8.3 und Tabelle 8.4 des Anhangs).

Erst bei den mit 1 M NaOH zu höheren pH_c -Werten von 0.75 - 2.20 titrierten Pu-Lösungen zeigte sich eine signifikante Abnahme der molaren Extinktion der charakteristischen Banden bei 470 nm und 653 nm der ionischen Pu(IV)-Spezies mit der pH-Erhöhung. Die korrigierten Absorptionsspektren dieser Pu-Lösungen sind in Abb. 6.22 dargestellt. Hier ist auch ein Anstieg der Basislinie ab 550 nm zu niedrigen Wellenlängen zu erkennen. Grund dafür sind die Streulichteffekte kolloidaler Pu(IV)-Partikel, die ebenso für Polystyrol-Kolloide beobachtet wurden (Kap. 2.2, Abb. 2.6).

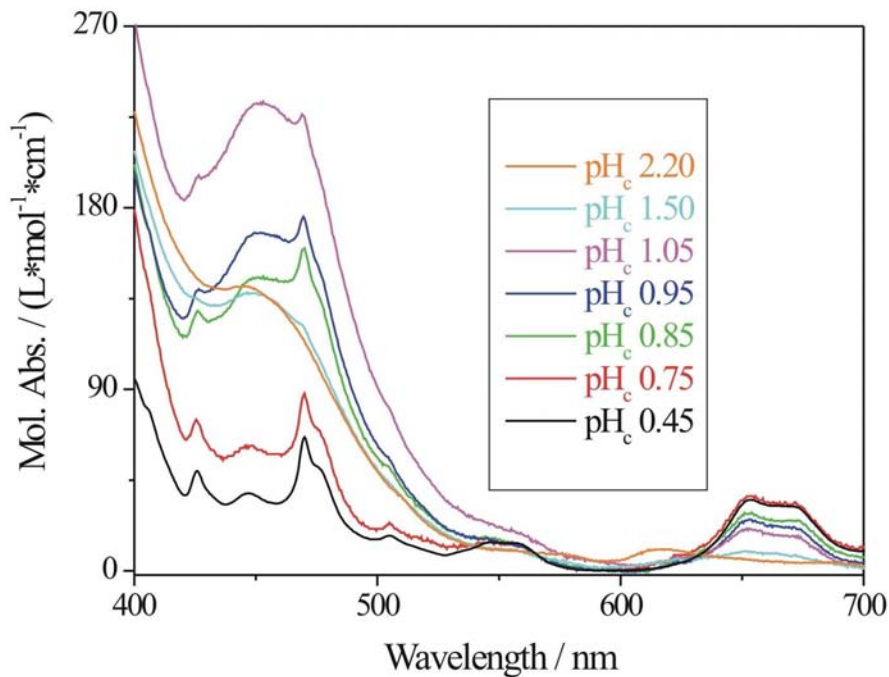


Abb. 6.22: Absorptionsspektren der durch Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen mit Konzentrationen $[Pu(IV)]_{tot} = 1.65 \cdot 10^{-4} - 3.18 \cdot 10^{-4} M$ und $pH_c = 0.75 - 2.20$ im Experiment A (s. Tabelle 8.4 des Anhangs).

Die prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl, bzw. Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment A ist in Abb. 6.23 gezeigt und Tabelle 8.5 des Anhangs dargestellt.

Bei pH_c 0.73 und $[Pu]_{tot} = 4.50 \cdot 10^{-4} M$ liegt mit zunehmender Zeit immer weniger Pu(IV) in kolloidaler Form vor, bzw. es resultiert immer mehr Pu(III) und Pu(VI). Grund dafür ist die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) (s. Gl. (6.10)). In der frisch angesetzten Pu-Lösung ist die prozentuale Zusammensetzung: 51% Pu(IV), 41% Pu(III) und ca. 8% Pu(VI). Nach 9 Tagen ändert sich das Verhältnis zwischen den Oxidationsstufen von Pu folgendermaßen: 36.7% Pu(IV), 52% Pu(III) und 11.3% Pu(VI). Nach 18 Tagen zeigt das Absorptionsspektrum dieser Pu-Lösung ein ähnliches Verhältnis zwischen den Oxidationsstufen von Pu. Diese Beobachtung bestätigt das mit LIBD gezeigte Gleichgewicht zwischen den ionischen $Pu(OH)_2^{2+}$ -Spezies und Pu(IV)-Kolloiden.

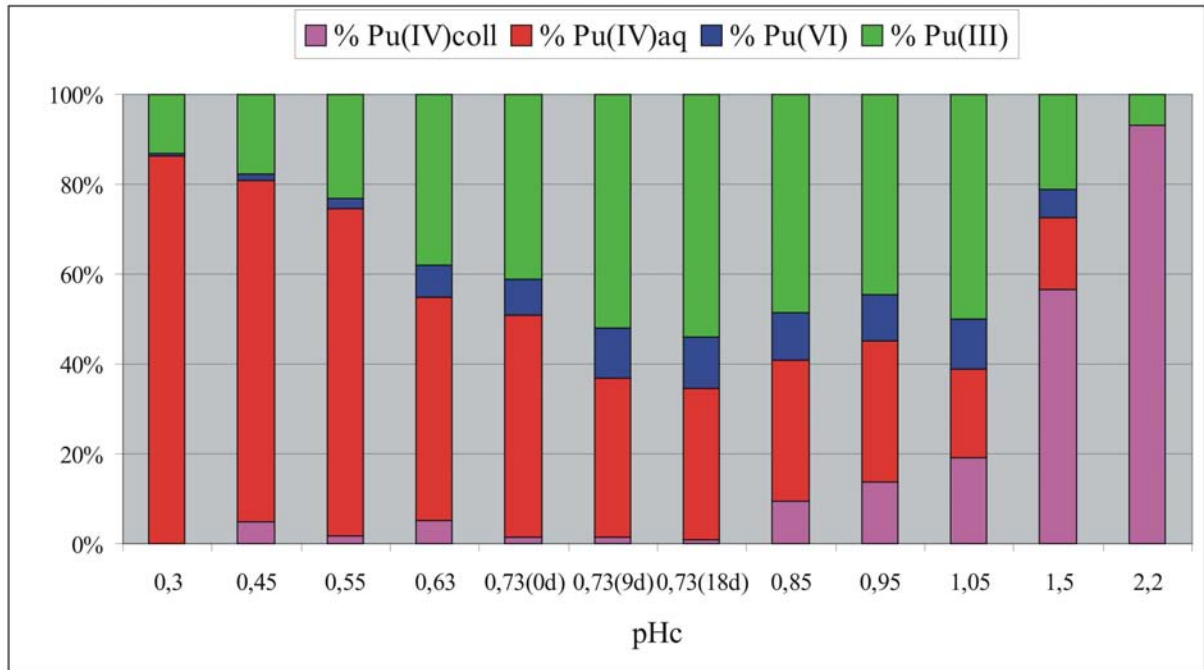


Abb. 6.23: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl und anschließende Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment A (s. Tabelle 8.5 des Anhangs).

In Abb. 6.24 sind die korrigierten Absorptionsspektren der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment B ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = 5.57 \cdot 10^{-4} - 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und $\text{pH}_c = 0.29 - 1.41$). Der für die Anwesenheit der Kolloide charakteristische Anstieg der Basislinie ab 550 nm zu niedrigeren Wellenlängen wurde auch hier mit der pH-Erhöhung ab $\text{pH}_c > 0.88$ beobachtet.

Eine Abnahme der molaren Extinktion der charakteristischen Bande der ionischen Pu(IV)-Spezies bei 470 nm, bzw. eine neue Absorptionsbande bei 496 nm, wurden mit der pH-Erhöhung beobachtet. Grund dafür ist auch, dass die Absorptionsspektroskopie-Untersuchungen (in den Experimenten B und C) nach den LIBD-Messungen durchgeführt wurden. Durch Laser-Bestrahlung der Pu(IV)-Probe kam es zu photochemischen Reaktionen in der Lösung mit Bildung der Pu(IV)-Peroxo-komplexe, die nicht stabil sind und sich innerhalb einiger Stunden auflösen. Die Bande der Pu(IV)-Peroxo-komplexe mit der Formel $[\text{Pu-OO-Pu-OH}]^{5+}$ bei 496 nm wurde auch in der Literatur beschrieben [Con 49]. Die Anwesenheit dieses Pu(IV)-Peroxo-komplexes er-

schwert die Auswertung der Absorptionsmessungen und behindert die Bestimmung der Konzentration von kolloidalem Pu(IV).

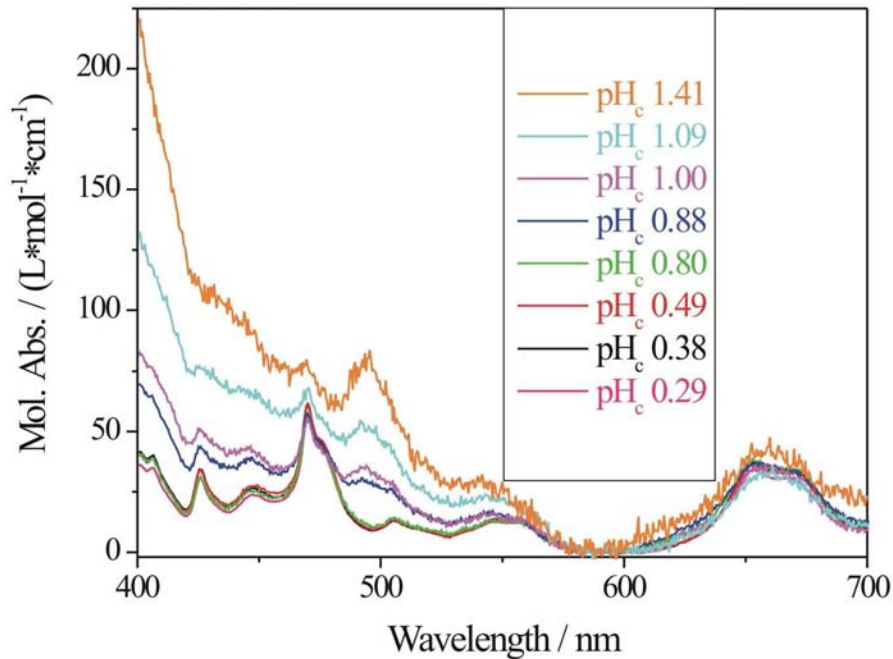


Abb. 6.24: Absorptionsspektren der Pu-Lösungen mit Konzentrationen $[Pu(IV)]_{tot} = 5.57 \cdot 10^{-4} - 1.59 \cdot 10^{-5} M$ und $pH_c = 0.29 - 1.41$ im Experiment B (s. Tabelle 8.6 des Anhangs).

Die prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment B ist in Abb. 6.25 gezeigt und in Tabelle 8.7 des Anhangs dargestellt. Wie hier erkennbar, steigen die durch Disproportionierung von Pu(IV) erhaltene Anteile von Pu(III) und Pu(VI) mit Erhöhung des pH_c-Wertes. Bei pH_c 1.41 liegt lediglich 36.5% der Pu-Gesamtkonzentration als Pu(IV) vor.

Die mit Absorptionsspektroskopie bestimmte prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment C ist in Abb. 6.26 gezeigt und in Tabelle 8.10 des Anhangs dargestellt. Wie im vorigen Experiment B, wurde auch hier beobachtet, dass die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) mit zunehmendem pH_c-Wert steigt. Bei pH_c 1.50, liegen lediglich 32.8% der Pu-Gesamtkonzentration als Pu(IV) vor.

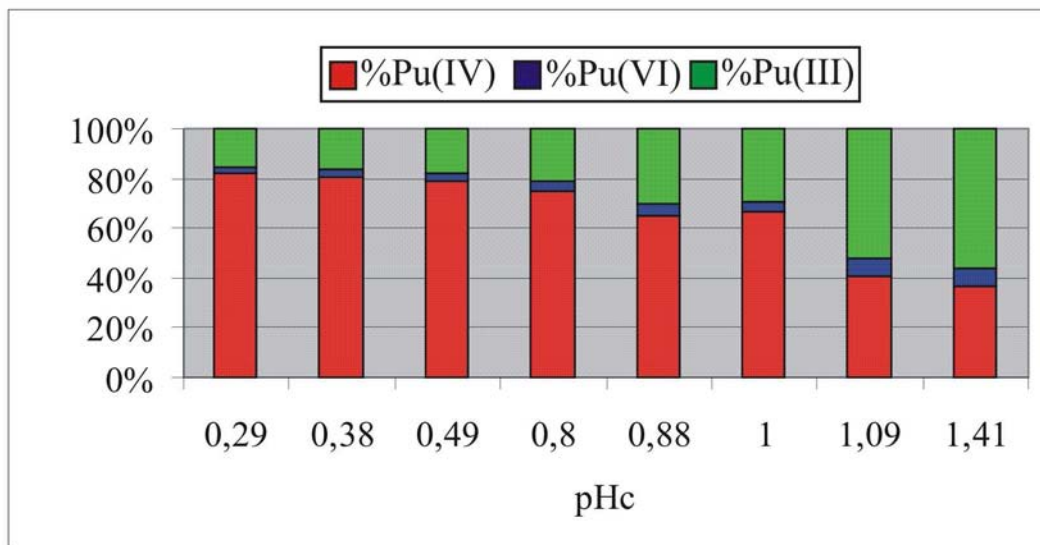


Abb. 6.25: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment B (s. Tabelle 8.7 des Anhangs).

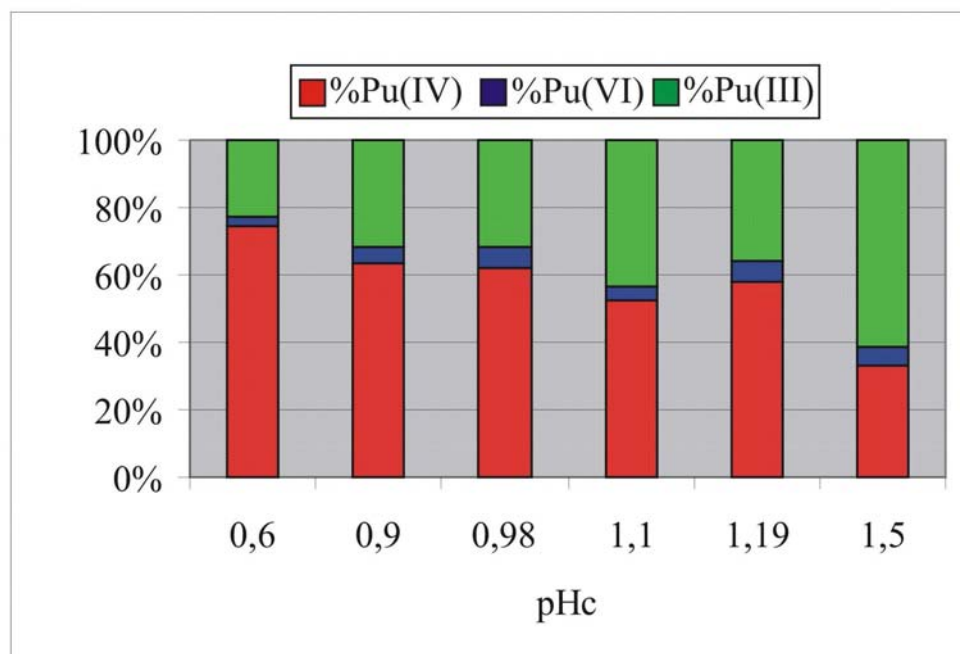


Abb. 6.26: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment C (s. Tabelle 8.10 des Anhangs).

6.3.4 *Diskussion zu thermodynamischen Untersuchungen von Pu(IV) mit LIBD und Absorptionsspektroskopie*

Da LIBD empfindlich auf absolute Konzentration von kolloidalem Pu(IV) $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$, bzw. die UV / Vis / NIR-Absorptionsspektroskopie empfindlich auf relative Konzentrationen $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} / [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$ sind, unterscheiden sich die mit beiden Methoden beobachteten Einsatzschwellen der Kolloidbildung. In Tabelle 6.5 sind die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Löslichkeitsdaten, d.h. die H^+ - und Pu-Konzentrationen, bei der die durch Hydrolyse und Polynukleation von Pu(IV) verursachte Kolloidbildung einsetzt, zusammengefasst.

Im Experiment A ($[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.16 \cdot 10^{-3} - 3.42 \cdot 10^{-4}$ und $\text{pH}_c = 0.32 - 2.20$) wurde die Kolloidbildung mit LIBD bei pH_c 0.45 beobachtet. Die durch Hydrolyse und Polynukleation von Pu(IV) (Gl. (6.1) oder (6.2)) gebildete Kolloide wurden mittels LIBD bei $\text{pH}_c = 0.45 - 0.63$ detektiert. In diesen Lösungen liegt der durch Spektroskopie bestimmten Anteil von Kolloiden $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$ im Bereich $4.47 \cdot 10^{-5} - 3.06 \cdot 10^{-5}$ M (bei $[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = 7.55 \cdot 10^{-4} - 3.25 \cdot 10^{-4}$ M) vor. Gleichzeitig mit der Bildung von Pu(IV)-Kolloiden findet aber die konkurrierende Disproportionierungsreaktion von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) (Gl. (6.10)) statt, sodass immer weniger Pu(IV) mit steigendem pH-Wert in kolloidaler Form vorliegt (s. Abb. 6.23). Dementsprechend nimmt auch die Break-down-Wahrscheinlichkeit in den LIBD-Messungen mit der Erhöhung des pH-Wertes ab.

Die UV / Vis / NIR-Absorptionsspektren des Experiments A im pH_c -Bereich 0.32 - 0.73 und $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} / [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = (0.06 \pm 0.04):1$ zeigen keine signifikanten Änderungen. Erst bei $\text{pH}_c \geq 0.85$ mit $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} / [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} \geq 0.30:1$ (ab dem Einsatz von NaOH) wurde in den Absorptionsspektren der kontinuierliche Anstieg der Basislinie ab 550 nm zu niedrigeren Wellenlängen mit der pH-Erhöhung beobachtet (Rayleigh Lichtstreuung). Ab pH_c 1.50 und $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} / [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}} = 3.60:1$ sind die für ionisches Pu(IV) charakteristischen Absorptionsbanden bei 470 nm, bzw. 653 nm nicht mehr zu erkennen. Für die Pu-Lösung mit pH_c 2.20 und ein Kolloidgehalt von 93.2% wurde eine breite und intensitätsschwache neue Absorptionsbande bei 618 nm gefunden (s. Abb. 6.22), die auch in der Literatur [Kra 54] als charakteristische Absorptionsbande von Pu(IV)-Kolloiden beschrieben wurde. Jedoch kann man keine zwingende Korre-

lation mit dem Pu(IV)-Kolloidgehalt machen. Andere für Pu(IV)-Kolloide charakteristischen Absorptionsbanden die in der Literatur beschrieben sind (s. Tabelle 6.5), wurden nicht beobachtet.

Tabelle 6.4: H⁺- und Pu-Konzentrationen an der Einsatzschwelle der Kolloidbildung *

Experiment	Methode	$-\log [H^+] / \text{pH}_c$	$\log [Pu]_{\text{tot}}$	$\log [Pu(IV)]$
Pu(IV)-Stamm-Lösung		0.00 ± 0.04	-2.60 ± 0.02	-2.64 ± 0.02
	LIBD	Bei den hohen Pu-Konzentrationen zeigt die LIBD stets die Anwesenheit von Kolloiden		
	Spektroskopie	UV / Vis / NIR-Absorptionsspektroskopie zeigt nicht die Anwesenheit von Kolloiden		
A	LIBD	0.45 ± 0.04	-3.03 ± 0.02	-3.12 ± 0.02
	Spektroskopie	0.85 ± 0.04	-3.36 ± 0.02	-3.75 ± 0.02
B	LIBD	0.88 ± 0.04	-3.85 ± 0.02	-4.04 ± 0.02
	Spektroskopie	0.88 ± 0.04	-3.85 ± 0.02	-4.04 ± 0.02
C	LIBD	1.19 ± 0.04	-4.35 ± 0.02	-4.58 ± 0.02
	Spektroskopie	0.98 ± 0.04	-4.15 ± 0.02	-4.35 ± 0.02
D	LIBD	1.43 ± 0.04	-4.95 ± 0.02	nicht bestimmt
E	LIBD	1.72 ± 0.04	-5.57 ± 0.02	nicht bestimmt

*: Mittelwerte der Konzentrationen (log-Werte) der letzten kolloidfreien Batch-Lösung und der ersten merklich kolloidhaltigen Batch-Lösung des jeweiligen Verdünnung-Titrationsexperiments.

Tabelle 6.5: Charakteristische Absorptionsbanden für kolloidales Pu(IV).

Literatur	Bande [nm]
[Con 73]	400 414 500 612
[Kim 86]	575 610 735
[Kra 54]	510 579 618 817
[Ock 56]	510 580 615 690 740 825

In Abb. 6.27 sind die mit LIBD und Absorptionsspektroskopie erhaltenen Löslichkeitspunkte für die oben beschriebenen Verdünnung-Titrationsexperimente (die roten Punkte) dargestellt.

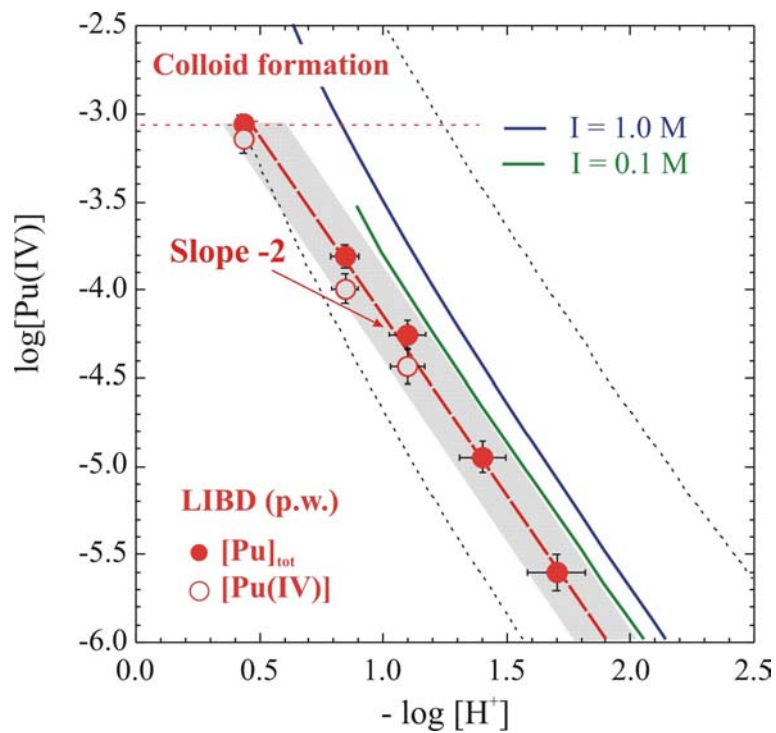


Abb. 6.27: Die durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl, LIBD und Absorptionsspektroskopie erhaltene Löslichkeitsdaten für $\text{Pu(OH)}_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Die Symbole (●) entsprechen den mit LSC bestimmten Pu-Gesamtkonzentrationen, bzw. (○) den durch Absorptionsspektroskopie bestimmten Pu(IV)-Konzentrationen und den experimentellen pH_c -Werten. Die durchgezogenen Linien entsprechen den in [Nec 01] berechneten Löslichkeitskurven von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$, die gestrichelten Linien entsprechen dem Unsicherheitsbereich der Literatur-Löslichkeitsdaten.

6.3.5 Vergleich der mit Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl kombiniert mit LIBD und Absorptionsspektroskopie erhaltenen thermodynamischen Daten mit den Literatur-Löslichkeitsdaten von Pu(IV)

Die in Kap. 6.1 gezeigten Literatur-Löslichkeitsdaten von Pu(IV) streuen über mehr als 2 Größenordnungen. Knopp et al. [Kno 99] zeigten, dass sich die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ im Bereich $\text{pH}_c = 0 - 12$ gut beschreiben lässt mit den Hydrolysekonstanten von Metivier und Guillaumont [Met 72]. Die erste Hydrolysekonstante von [Met 72] ist jedoch mehr als eine Größenordnung höher als die $\log K^{\circ}_1$ - Werte, die z.B. aus der Interpretation spektroskopischer Untersuchungen stammen (s. Tabelle 6.6).

Unter Verwendung der Pu(IV)-Hydrolysekonstanten von [Met 72] wurde aus den Literatur - Löslichkeitsdaten bei $I = 0.06 - 1 \text{ M}$ und $\text{pH}_c = 0 - 12$ ein Mittelwert von $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = - 58.7 \pm 0.9$ berechnet [Kno 99, Nec 01]. Ein ähnlicher Wert $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = - 58.3 \pm 0.5$, wurde von Capdevila und Vitorge [Cap 98] auf indirektem Wege bestimmt, d.h. aus den spektroskopisch bestimmten Konzentrationen und Pu^{3+} , PuO_2^+ und PuO_2^{2+} im Gleichgewicht mit $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ und den bekannten Redoxpotentialen $E_{\text{Pu}^{4+} / \text{Pu}^{3+}}$ und $E_{\text{PuO}_2^{2+} / \text{PuO}_2^+}$. Obwohl in diesen beiden Arbeiten völlig unterschiedliche Methoden verwendet wurden, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Löslichkeitsprodukte. Neck und Kim [Nec 01] empfahlen einen Mittelwert von $\log K^{\circ}_{\text{sp}} = - 58.5 \pm 0.7$ für das Löslichkeitsprodukt von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ bzw. $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Tabelle 6.6: Bildungskonstanten der mononuklearen Pu(IV)-Hydrolysespezies bei 20 - 25°C.

Medium / Spezies	log K'	log K°	log β°	Metode a)	Ref.
1.0 M HClO ₄ / LiClO ₄ , RT, 10 ⁻⁸ - 1 M H ⁺ , 10 ⁻⁸ M ²³⁸ Pu(IV)				extr.	[Met 72]
Pu(OH) ³⁺	-0.45	0.60	14.6 ± 0.2		
Pu(OH) ₂ ²⁺	-1.2	0.63	28.6 ± 0.3		
Pu(OH) ₃ ⁺	-4.5	-2.25	39.7 ± 0.4		
Pu(OH) ₄ (aq)	-10.8	-8.54	47.5 ± 0.5		
Andere Daten für Pu(OH) ³⁺	log K' ₁	log K° ₁	log β° ₁		
0.5 M HCl / NaCl, 25°C, 0.01 - 0.5 M H ⁺ , 7.2·10 ⁻⁴ M Pu(IV)	-1.65	-0.63	13.37	spektr.	[Kra 50]
0.5 M HClO ₄ / NaClO ₄ , 25°C, 0.01 - 0.5 M H ⁺ , 7.2·10 ⁻⁴ M Pu(IV)	-1.60	-0.64	13.36	spektr.	[Kra 50]
2.0 M HClO ₄ / NaClO ₄ , 25°C, 0.01 - 2.0 M H ⁺ , 10 ⁻³ M Pu(IV)	-1.73	-0.70	13.30	spektr.	[Rab 60]
0.19 M HClO ₄ , 23°C, 1.8·10 ⁻³ M Pu(IV)	-1.96	-1.19	12.81	spektr.	[Cle 68]
0.06 M HClO ₄ , 23°C, 1.6·10 ⁻³ M Pu(IV)	-1.48	-0.94	13.06	spektr.	[Cle 68]
0.5 M HClO ₄ / NaClO ₄ , 25°C, 0.03 - 0.5 M H ⁺ , 1.3·10 ⁻⁴ M Pu(IV)	-1.57	-0.61	13.39	spektr.	[Nit 96]
1 M HClO ₄ / NaClO ₄ , 25°C, 0.1 - 0.2 M H ⁺ , 10 ⁻³ M Pu(IV)	-1.51	-0.45	13.55	redox	[Rab 51]
2.0 M HClO ₄ / LiClO ₄ , 25°C, 0.1 - 2.0 M H ⁺ 8·10 ⁻³ M Pu(IV)	-1.27	-0.24	13.76	redox	[Rab 57]

a) extr. - Flüssig-flüssig Extraktion, spektr. - Spektroskopie, redox - Pu(III)/Pu(IV) Redoxpotential.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels LIBD gefunden, dass die durch Hydrolyse gebildete Dyhydroxokomplexe $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ die überwiegende Spezies sind (in Abb. 6.27 ist die Steigung der Löslichkeitskurve gleich - 2). Das mit der Hydrolysekonstante für $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ von [Met 72] berechnete Löslichkeitsprodukt bei Ionenstärke $I = 0$ wird:

$$\log K_{\text{sp}}^0 = - 59.26 \pm 0.30$$

d.h. niedriger als der von Literatur-Löslichkeitsdaten berechnete Wert.

6.4 Schlussfolgerungen

Die LIBD-Untersuchungen der Pu(IV)-Lösungen mit hohen Konzentrationen ($[\text{Pu}(\text{IV})]_{\text{tot}} > 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in 1 M HCl ($\text{pH}_c 0$) zeigen stets die Anwesenheit von Kolloiden. Ähnliche Beobachtungen wurden im Rahmen von EXAFS-Untersuchungen an $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Pu(IV)-Lösungen in 0.5 M HCl / NaCl ($\text{pH}_c = 0.34 - 1.95$) gemacht [Den 02]. Die Fourier-transformierten Spektren zeigten stets eine von Pu-Pu Wechselwirkungen verursachte Bande als Indiz für das Vorliegen polynuklearer Pu(IV)-Spezies. Ebenso wurde im Rahmen von Löslichkeitsuntersuchungen an $3.32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Pu(IV) in 1 M $\text{HClO}_4 / \text{NaClO}_4$ [Kim 89] gezeigt, dass ca. 80% des gesamten Pu bereits bei $\text{pH}_c 0$ in kolloidaler Form vorliegt.

Mittels LIBD wurde gefunden, dass die durch Hydrolyse gebildete Dyhydroxokomplexe $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ die überwiegende Spezies sind. Das berechnete Löslichkeitsprodukt von $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ ist $\log K_{\text{sp}}^0 = - 59.26 \pm 0.30$. Der mit LIBD erhaltene Unsicherheitsbereich der Pu(IV)-Löslichkeitsdaten ist viel enger als der aus den Literaturdaten.

In den Batch-Experimenten *D* und *E*, zeigten die LIBD-Untersuchungen eine zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration von Pu(IV)-Kolloiden, die im Falle von metastabilen Th(IV)-Kolloiden (Kap. 5) nicht beobachtet wurde. Dies spricht ebenso für die Disproportionierung von Pu(IV).

Wegen der Empfindlichkeit der Detektionsmethode (LIBD empfindlich auf $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$, bzw. Absorptionsspektroskopie empfindlich auf $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}} / [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$), unterscheiden sich die mit beiden Methoden gefundenen Einsatzschwelle der Kolloidbildung (hinsichtlich H^+ - und Pu-Konzentrationen).

Bei $\text{pH}_c \geq 0.88$ wurde in Experimenten *B* und *C* eine Absorptionsbande bei 496 nm bei den mit dem Laser bestrahlten Pu-Lösungen beobachtet. Diese entspricht dem Pu(IV)-Peroxokomplex $[\text{Pu-OO-Pu-OH}]^{5+}$. Die Anwesenheit dieser Bande erschwert die Auswertung der Absorptionsspektren. Daher konnte die $[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$ in diesen Experimenten nicht berechnet werden. Im Experiment *A* in dem die Pu-Lösungen bei $\text{pH}_c > 0.85$ nicht mehr mit dem Laser bestrahlt wurden, taucht diese Bande nicht auf und die Konzentration von kolloidalem Pu(IV) konnte dementsprechend berechnet werden.

In den durch Absorptionsspektroskopie untersuchten Pu-Lösungen der Experimente *A*, *B* und *C* wurde beobachtet, dass bei konstantem pH_c -Wert, die Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) mit zunehmender Pu-Gesamtkonzentration ansteigt. Ebenfalls wurde beobachtet, dass bei konstantem pH_c -Wert immer weniger Pu in kolloidaler Form vorliegt, bzw. immer mehr Pu(III) und Pu(VI) mit zunehmender Zeit resultieren. Bei konstanter Pu-Gesamtkonzentration wird die Disproportionierung von Pu(IV) mit zunehmendem pH_c -Wert intensiver, bis zu einem gewissen pH_c -Wert an dem die Polynukleation gegenüber Disproportionierung überwiegt.

Die im Rahmen vorliegender Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen die Komplexität der Mechanismen und konkurrierenden Reaktionen, die im Falle von Plutonium vorkommen und welche die thermodynamische Auswertung erschweren. Davon ergibt sich die Notwendigkeit von parallelen LIBD- und spektroskopischen Untersuchungen in allen Bereichen von H^+ - und Pu-Konzentrationen.

7 Schlussfolgerungen

Um die Frage, ob die kolloidale Spezies eine relevante Rolle für den Radionuklidterm spielen, beantworten zu können, ist die Quantifizierung kolloidaler Systeme und deren Stabilität erforderlich. Die Kolloidbildung vierwertiger Actiniden (Th(IV) und Pu(IV)) sowie die Stabilität dieser Kolloide und deren Homologen (Zr(IV)) wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse liefern wichtige Eingangsparameter für die Modellierung der Gleichgewichtsreaktionen in endlagerrelevanten aquatischen Systemen. Die Übertragbarkeit der erhaltenen quantitativen Aussagen aus Laborexperimenten auf reale Bedingungen muss geprüft werden.

Neben den Schlussfolgerungen im jeweiligen Kapitel, werden im Rahmen dieses Kapitels die unterschiedlichen Beobachtungen zur Stabilität von untersuchten kolloidalen Systemen diskutiert. Die Höhe der energetischen Barriere bei der Agglomeration kolloidaler Systeme hängt im wesentlichen ab von: Oberflächenpotential, Ionenstärke des Elektrolyten und Partikelgröße. Im folgenden wird der unterschiedliche Einfluss dieser Parameter auf die Stabilität der Kolloide diskutiert.

Die in Kapitel 5 und 6 beschriebenen Untersuchungen zur Stabilität zeigen, dass die Th(OH)₄(am)-Kolloide langzeitstabile Spezies sind (in Bezug auf Partikelgröße und Partikelkonzentration), während bei Pu(OH)₄(am)-Kolloiden eine zeitliche Abnahme der Partikelgröße und Partikelkonzentration beobachtet wurde. Dies spricht für die konkurrierende Disproportionierung von Pu(IV) zu Pu(III) und Pu(VI) (die nicht in kolloidaler Form vorliegen). Die Disproportionierung von Pu(IV) wurde auch anhand der UV / Vis / NIR-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen (s. Kapitel 6).

Die Beobachtungen zur Langzeit-Stabilität kleiner Eigenkolloide (2 - 10 nm) von Th(OH)₄(am) lassen sich mit der klassischen Kolloidtheorie nicht erklären. Die für Kolloide von Metalloxiden wie ZrO₂(cr) (Kap. 4) nachgewiesenen Gesetze zur Agglomeration sowie die Gesetze zu Keimbildung und Keimwachstum von Salzkristallen würden die Agglomeration oder das Anwachsen dieser Kolloide bis zur Ausfällung eines Bodenkörpers vorhersagen. Dieses Verhalten wurde auch beobachtet für mikrokristalline ThO₂-Kolloide, die sich im Verlauf coulometrischer Titrations im Bereich pH_c = 1.5 - 2.5 beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze von ThO₂(cr) bilden [Bun 00, Rot 02], nicht jedoch für die bei pH_c > 3 durch Hydrolyse- und Polynukleati-

onsreaktionen (chemische Kondensation) gebildeten Kolloide von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$. Möglicherweise führt die positive Ladung der $\text{Th}_x(\text{OH})_y^{4x-y}$ -Kolloide zu abstoßenden Wechselwirkungen, die eine Agglomeration verhindern. Diese hydrophilen Kolloide erweisen sich als langzeitstabil, d.h. es handelt sich dabei zumindest um metastabile, wenn nicht gar um thermodynamisch stabile aquatische Spezies.

Ein ähnliches Verhalten wurde für Siliciumoxyhydroxid- [Vig 94], bzw. Aluminiumoxyhydroxid-Kolloide [Duc 94] gefunden. Waite et al. [Wai 01] haben beobachtet, dass die γ -Aluminiumoxyhydroxid-Kolloide in 0.5 M NaCl stabil sind, und erst bei Ionenstärken oberhalb 0.6 M NaCl (bis zu 0.8 M) kommt es zur Aggregation kolloidalen Partikel. Ähnlich wie bei den durch Hydrolyse und Polynukleationsreaktionen gebildeten $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ -Kolloiden, wurde auch hier die Stabilität der Kolloide erklärt anhand der Bildung von Al_{13} -Polymeren bei leicht sauren pH_c -Werten, die insbesondere bei hoher Ionenstärke zu abstoßenden Wechselwirkungen führen.

Ferner initiiert NaCl viel langsamer die Agglomeration kolloidalen Partikel als andere Grundelektrolyten (NaNO_3 , NaClO_4). Grund dafür ist eine niedrigere Assoziationsgleichgewichtskonstante von Cl^- -Ionen an der Oberfläche [Yar 01]. Eine Verschiebung des pH_{IEP} zu höheren pH_c -Werten bis hin zum Verschwinden des IEP wurde bei Erhöhung der Ionenstärke des Grundelektrolyten in kolloidalen Suspensionen unterschiedlicher Oxyhydroxide ($\text{Al}(\text{III})$, $\text{Si}(\text{IV})$, $\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Zr}(\text{IV})$) beobachtet [Yar 01]. Ebenso wurde für kolloidale Aluminiumhydroxid-Suspensionen in 0.5 M NaCl eine Verschiebung des pH_{IEP} (mit zwei pH-Einheiten) gefunden, wobei in 3 M NaCl kein IEP gemessen werden konnte [Row 97]. Eine hohe Stabilität wurde auch für die Carboxyl-Polystyrol Kolloide in 1.2 M KBr beobachtet [Del 97] und anhand der Bildung einer Hydratationsschicht bei hoher Ionenstärke des Elektrolyten erklärt, die zu einer zusätzlichen energetischen Barriere führt.

Aufgrund der Partikelgröße besitzen kleine Nanopartikel mit einem Durchmesser unterhalb 10 nm eine Zwitterstellung zwischen ionischen und klassischen kolloidalen Spezies. Anhand der niedrigen Oberflächenladungsdichte (eine geringe Partikelgröße im Verhältnis zur Diffusionsschicht) lassen sich diese Spezies nicht mehr mit der klassischen DLVO-Theorie beschreiben. Wenn zwei solcher Nanopartikel zusam-

menstoßen, kommt es zu einer kompletten Überlappung der Diffusivschichten der Partikel (gegenüber den klassischen Kolloiden, die lediglich eine partielle Überlappung aufweisen). Im Gegensatz zu den metastabilen kleinen Th(IV)-Kolloiden hat Kallay [Kal 02] eine geringe Stabilität der 3 nm Hämatit-Kolloide bei Ionenstärke unterhalb 0.1 M gefunden und anhand der Theorie des Übergangszustandes für aktivierte Komplexe (Brönsted-Konzept) erklärt: Der Übergangszustand bei dem Zusammenstoß von zwei kleinen Partikeln kann durch ein Paar wechselwirkender Ionen mit gemeinsamer ionischer Wolke angenähert werden. Literaturangaben für Stabilitätsuntersuchungen von Nanopartikeln mit kleinen Durchmessern (< 10 nm) bei Ionenstärke oberhalb 0.1 M wurden nicht gefunden. Speziell für ein Endlagerszenario im Salzstock ist jedoch ein tiefgehendes Verständnis der Stabilitätsverhältnisse bei hohen Ionenstärken unabdingbar und erfordert weitere Untersuchungen.

8 Anhang

8.1 Experimentelles

In Abb. 8.1 ist der für die Untersuchungen zur Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV) experimentelle Aufbau der LIBD-Instrumentierung schematisch dargestellt.

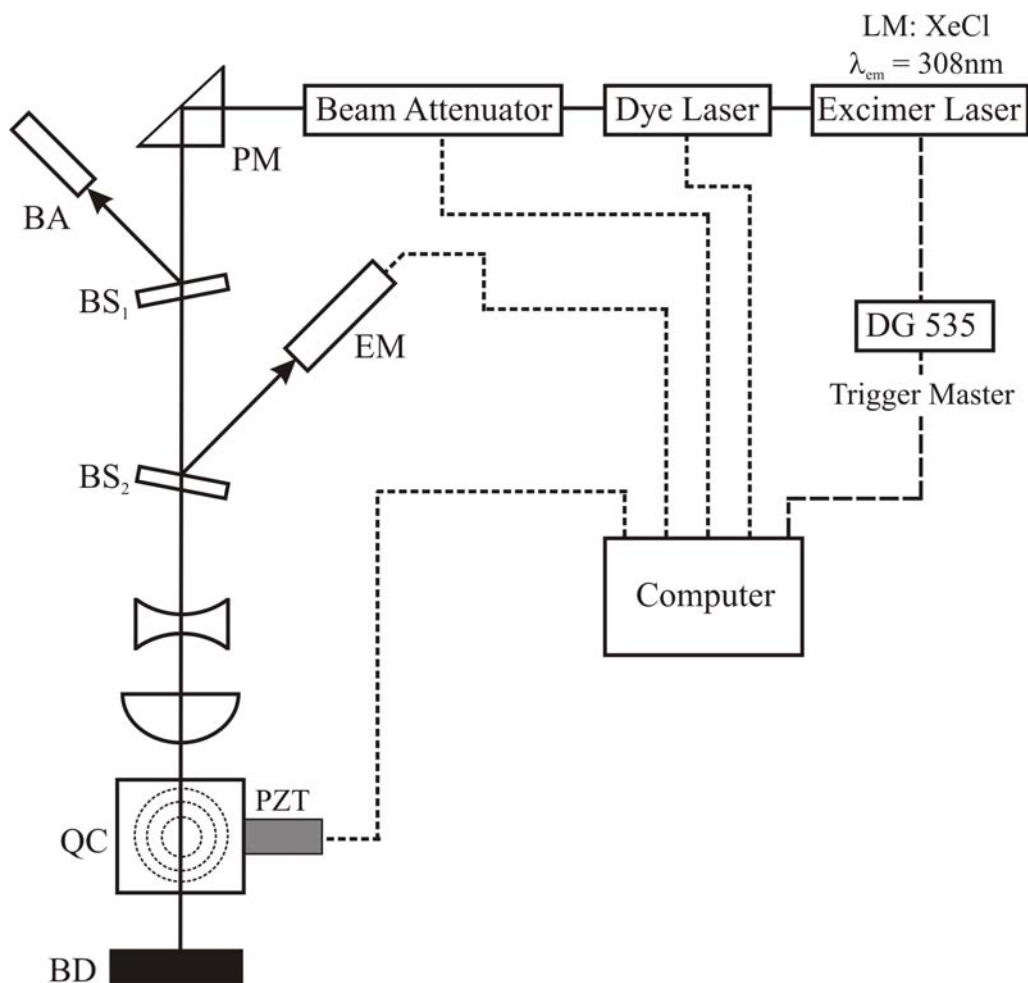


Abb. 8.1: Der experimentelle Aufbau der LIBD-Instrumentierung verwendet für die Untersuchungen zur Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV).

Gegenüber der in Kap. 3.2.1 beschriebenen LIBD-Instrumentierung, welche für die Untersuchungen aus den Kapiteln 4. und 5. verwendet wurde, unterscheidet sich diese LIBD-Instrumentierung in folgenden Punkten:

Für die Erzeugung des Plasmas, wurde ein Excimer Dye System (Lambda Physica) verwendet. Da als Excimer (vom englischen Begriff *excited state dimers*, d.h. ein Komplex aus angeregtem und nichtangeregtem Molekül gleicher Sorte) XeCl verwendet wurde, entsprach die emittierte Wellenlänge einem Wert von 308 nm. Die Laser-Energie betrug 250 mJ bei einer Repetitionsrate von 20 Hz.

Die Wellenlänge wurde bei 532 nm durch einen Farbstofflaser (Lambda Physica) eingestellt. Als Farbstoff wurde Coumarin 153 mit einem Emissionsmaximum bei 540 nm und einer photochemischen Stabilität von 50 Wh in Methanol als Lösungsmittel verwendet. Die Laser-Energie wurde über einen variablen Abschwächer (Newport) fein verringert und weiter durch ein optisches Prisma *PM* unter 90° abgelenkt. Sowohl die Einstellung der Wellenlänge als auch der Laser-Energie wurde automatisch vom Messprogramm angesteuert (Newport Universal Motion Controller, Model ESP 300). Um das räumliche Strahlprofil zu visualisieren, wurde 5% des Laserstrahles durch eine Quarzplatte *BS1* getrennt und in die CCD-Kamera *BA* geführt. Ferner wurde durch eine zweite Quarzplatte *BS2* ein Teil des Laserstrahles auf einen pyroelektrischen Energiedetektor *EM* (Newport, 818J) geführt, um die Laserpulsenergie zu messen. Der Laserstrahl wurde weiter durch ein Teleskop bestehend aus einer Bikonkavlinse mit der Brennweite $f = -50$ mm und einer Plankonvexlinse mit $f = +25$ mm in die Quarz-Messküvette *QC* fokussiert. Die statische 3 mL-Messküvette enthielt die zu untersuchende Pu(IV)-Lösung oder kolloidale Suspension. Das photoakustische Signal wurde von einem Piezo-Kristall *PZT* (seitlich an der Messzelle und senkrecht zum Laserstrahl) detektiert. Sowohl die Laserpulsenergie als auch das photoakustische Signal wurden mit einer Transienten-Karte im PC erfasst.

In Abb. 8.2 sind die mit der oben beschriebenen LIBD-Instrumentierung erhaltenen *s*-Kurven von kommerziell erhältlichen Polystyrol-Partikeln (Duke Scientific) mit unterschiedlichen Durchmessern zwischen 20 - 100 nm und mit derselben Partikelanzahldichte ($2 \cdot 10^8$ Partikel/cm³) dargestellt. Aufgrund der LIBD-Messungen mit Polystyrol-Referenzkolloiden, wurde die in Abb. 8.3 dargestellte LIBD-Kalibrationskurve erhalten. Hier ist zum Vergleich auch die Kalibrationskurve der LIBD-Instrumentierung dargestellt, welche für die in Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Untersuchungen (ZrO₂-, bzw. Th(OH)₄(am)-Kolloide) verwendet wurde.

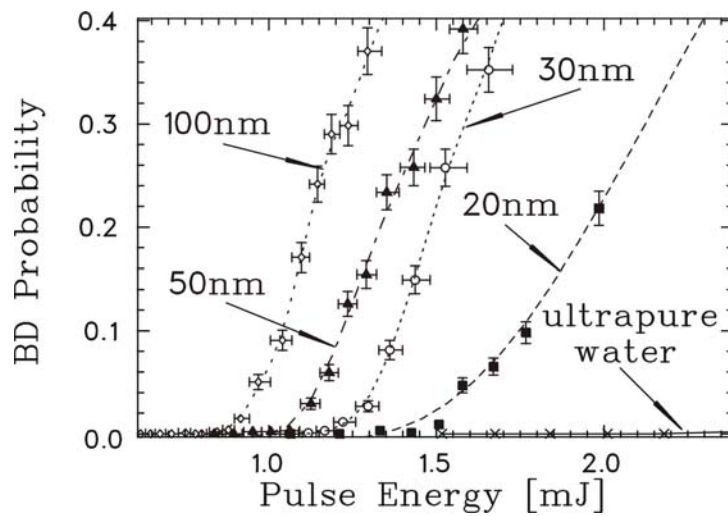


Abb. 8.2: s-Kurven (Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der Laserpulsenergie) für Polystyrol-Partikel mit Durchmessern zwischen 20 - 100 nm und derselben Partikelanzahldichte ($2 \cdot 10^8$ Partikel/cm³).

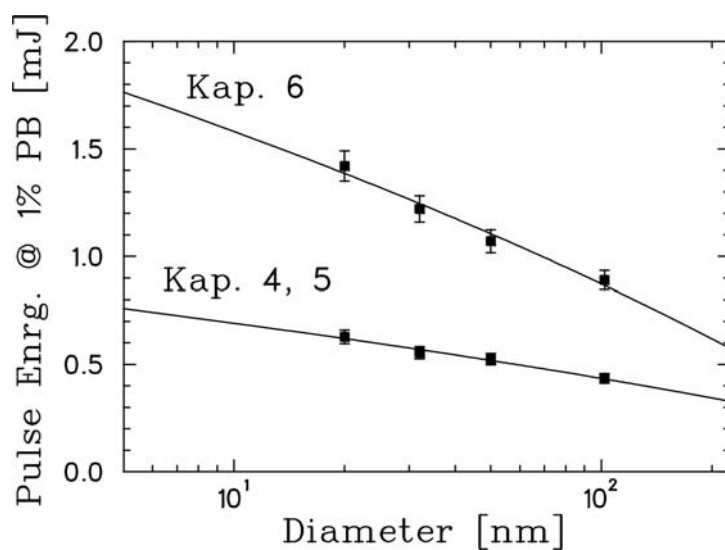


Abb. 8.3: Die mit Polystyrol-Partikeln erhaltene Kalibrationskurve der LIBD-Instrumentierung, welche für die in Kapitel 6 beschriebene Untersuchungen zur Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV) verwendet wurde. Vergleich zur Kalibrationskurve der LIBD-Instrumentierung für die in Kapitel 4 und 5 beschriebene Untersuchungen (ZrO₂, bzw. Th(OH)_{4(am)}-Kolloide).

Bei der Messung der H^+ -Konzentration in 0.5 M NaCl-Lösungen (Kap. 5 und 6) wurde die pH-Elektrode gegen die H^+ -Konzentration kalibriert. In der Beziehung zwischen der H^+ -Konzentration und dem gemessenen pH-Wert pH_{exp} (Gl. 5.1) lässt sich der Parameter A folgendermaßen berechnen:

$$A = \log \gamma_{H^+} + \Delta E_j (F / RT \ln 10) \quad (8.1)$$

wobei:
$$\Delta E_j = E_j(S) - E_j(X) \quad (8.2)$$

$E_j(S)$ sind die Diffusionspotentiale bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke, bzw. $E_j(X)$ die Diffusionspotentiale bei der Messung in konzentrierten Salzlösungen. Für ein gegebenes Elektrodensystem und Zwischenelektrolyt (3 M KCl für die ROSS-Elektroden), bzw. gegebene Temperatur hängt der Parameter A lediglich von der Zusammensetzung und Konzentration der Salzlösung ab. Da der Einfluss von H^+ - und OH^- -Ionen auf das Diffusionspotential $E_j(X)$ im Bereich $pH = 2 - 12$ vernachlässigt werden kann, hängt $E_j(X)$ nur von der NaCl-Konzentration ab. Weil der absolute Einzelionenaktivitätskoeffizient $\log \gamma_{H^+}$ nur bei niedriger Ionenstärke und nicht für Salzlösungen mit Ionenstärke oberhalb 1 mol/kg berechnet werden kann, lässt sich der Parameter A nicht berechnen, sondern nur experimentell bestimmen. Aus Experimenten mit NaCl-Lösungen unterschiedlicher Molalität und bekannter H^+ -Konzentration (0.001 – 0.05 m HCl), lässt sich der Parameter A durch folgendes Polynom empirisch beschreiben [Nec 02]:

$$A_{NaCl} = -0.0988 + 0.1715 m_{NaCl} + 0.0013 (m_{NaCl})^2 \quad (8.3)$$

mit m die molale Konzentration (mol/kg H_2O).

8.2 Tabellen

Tabelle 8.1: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses mononuklearer Hydrolysereaktionen von Pu(IV) auf die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu(IV) bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2°C.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	[Pu(III)] _{aq} (mol/L)	[Pu(VI)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{aq} (mol/L)	[Pu(IV)] _{coll} (mol/L)
1	0.40	9.83·10 ⁻⁵	1.41·10 ⁻⁵	2.89·10 ⁻⁶	8.13·10 ⁻⁵	7.72·10 ⁻⁵	4.13·10 ⁻⁶
2	0.90	9.80·10 ⁻⁵	1.49·10 ⁻⁵	2.88·10 ⁻⁶	8.02·10 ⁻⁵	6.87·10 ⁻⁵	1.15·10 ⁻⁵
3	1.40	9.79·10 ⁻⁵	1.46·10 ⁻⁵	3.17·10 ⁻⁶	8.01·10 ⁻⁵	5.21·10 ⁻⁵	2.80·10 ⁻⁵

Tabelle 8.2: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses mononuklearer Hydrolysereaktionen von Pu(IV) auf die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu(IV) bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl).

Pu-Lsg.	pH _c	%Pu(III) _{aq}	%Pu(VI) _{tot}	%Pu(IV) _{aq}	%Pu(IV) _{coll}
1	0.40	14.34	2.94	78.53	4.20
2	0.90	15.20	2.94	70.10	11.73
3	1.40	14.91	3.24	53.22	28.61

Tabelle 8.3: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment A bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2°C. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	[Pu(III)] _{aq} (mol/L)	[Pu(VI)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{aq} (mol/L)	[Pu(IV)] _{coll} (mol/L)	LIBD-Einsatzschwelle (mJ)
1 (0 d)	0.32	1.16·10 ⁻³	1.51·10 ⁻⁴	7.01·10 ⁻⁶	1.00·10 ⁻³			2.52 (0 d)
2 (0 d)	0.45	9.34·10 ⁻⁴	1.66·10 ⁻⁴	1.31·10 ⁻⁵	7.55·10 ⁻⁴	7.10·10 ⁻⁴	4.47·10 ⁻⁵	1.53 (0 d) Kolloidbildung
3 (0 d)	0.55	7.20·10 ⁻⁴	1.66·10 ⁻⁴	1.62·10 ⁻⁵	5.37·10 ⁻⁴	5.25·10 ⁻⁴	1.20·10 ⁻⁵	1.53 (0 d)
4 (0 d)	0.63	5.93·10 ⁻⁴	2.26·10 ⁻⁴	4.23·10 ⁻⁵	3.25·10 ⁻⁴	2.94·10 ⁻⁴	3.06·10 ⁻⁵	1.38 (0 d) 1.37 (3 d)
5 (0 d)	0.73	4.50·10 ⁻⁴	1.85·10 ⁻⁴	3.57·10 ⁻⁵	2.29·10 ⁻⁴	2.23·10 ⁻⁴	6.08·10 ⁻⁶	1.78 (0 d)
5 (9 d)	0.73	4.50·10 ⁻⁴	2.34·10 ⁻⁴	5.06·10 ⁻⁵	1.65·10 ⁻⁴	1.60·10 ⁻⁴	5.89·10 ⁻⁶	

Tabelle 8.4: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment A bei T = 22 ± 2°C.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	[Pu(III)] _{aq} (mol/L)	[Pu(VI)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{aq} (mol/L)	[Pu(IV)] _{coll} (mol/L)
5 (18 d)	0.75	4.50·10 ⁻⁴	2.43·10 ⁻⁴	5.09·10 ⁻⁵	1.65·10 ⁻⁴	1.54·10 ⁻⁴	1.49·10 ⁻⁶
6 (0 d)	0.85	4.34·10 ⁻⁴	2.11·10 ⁻⁴	4.55·10 ⁻⁵	1.78·10 ⁻⁴	1.36·10 ⁻⁴	4.13·10 ⁻⁵
7 (0 d)	0.95	4.20·10 ⁻⁴	1.87·10 ⁻⁴	4.29·10 ⁻⁵	1.90·10 ⁻⁴	1.33·10 ⁻⁴	5.73·10 ⁻⁵
8 (0 d)	1.05	4.05·10 ⁻⁴	2.03·10 ⁻⁴	4.49·10 ⁻⁵	1.57·10 ⁻⁴	7.95·10 ⁻⁵	7.74·10 ⁻⁵
9 (0 d)	1.50	3.79·10 ⁻⁴	8.06·10 ⁻⁵	2.36·10 ⁻⁵	2.75·10 ⁻⁴	6.00·10 ⁻⁵	2.15·10 ⁻⁴
10 (0 d)	2.20	3.42·10 ⁻⁴	2.34·10 ⁻⁵	0.00	3.18·10 ⁻⁴	0.00	3.18·10 ⁻⁴

Tabelle 8.5: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl und anschließende Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment A.

Pu-Lsg.	pH_c	Dilution	%Pu(III)	%Pu(VI)	%Pu(IV) _{aq}	%Pu(IV) _{coll}
1 (0 d)	0.32	100.00	13.00	0.60	86.40	0.00
2 (0 d)	0.45	80.52	17.77	1.40	76.04	4.80
3 (0 d)	0.55	62.04	23.07	2.25	73.00	1.70
4 (0 d)	0.63	51.15	38.09	7.13	49.60	5.20
5 (0 d)	0.73	38.79	41.11	7.93	49.60	1.40
5 (9 d)	0.73	38.79	52.00	11.24	35.40	1.30
5 (18 d)	0.73	38.79	54.08	11.32	33.80	0.80
6 (0 d)	0.85	37.41	48.59	10.48	31.42	9.50
7 (0 d)	0.95	36.21	44.57	10.22	31.57	13.60
8 (0 d)	1.05	34.88	50.12	11.10	19.64	19.10
9 (0 d)	1.50	32.67	21.27	6.23	15.83	56.70
10 (0 d)	2.20	29.45	6.85	0.00	0.00	93.20

Tabelle 8.6: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment *B* bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2°C. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	[Pu(III)] _{aq} (mol/L)	[Pu(VI)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{tot} (mol/L)	LIBD- Einsatz- schwelle (mJ)
1 (0 d)	0.29	6.80·10 ⁻⁴	1.04·10 ⁻⁴	1.89·10 ⁻⁵	5.57·10 ⁻⁴	n.b.
2 (0 d)	0.38	5.10·10 ⁻⁴	5.98·10 ⁻⁵	1.52·10 ⁻⁵	4.12·10 ⁻⁴	2.55 (0 d)
3 (0 d)	0.49	3.40·10 ⁻⁴	5.98·10 ⁻⁵	1.19·10 ⁻⁵	2.68·10 ⁻⁴	2.68 (0 d)
4 (0 d)	0.80	1.70·10 ⁻⁴	3.64·10 ⁻⁵	6.15·10 ⁻⁶	1.27·10 ⁻⁴	2.58 (0 d)
5 (0 d)	0.88	1.40·10 ⁻⁴	4.16·10 ⁻⁵	7.10·10 ⁻⁶	9.13·10 ⁻⁵	1.54 (0 d) Kolloid- bildung
6 (0 d)	1.00	1.09·10 ⁻⁴	3.17·10 ⁻⁵	4.84·10 ⁻⁶	7.22·10 ⁻⁵	1.52 (0 d)
7 (0 d)	1.09	8.55·10 ⁻⁵	4.42·10 ⁻⁵	6.51·10 ⁻⁶	3.48·10 ⁻⁵	1.48 (0 d)
8 (0 d)	1.41	4.35·10 ⁻⁵	2.44·10 ⁻⁵	3.14·10 ⁻⁶	1.59·10 ⁻⁵	2.47 (0 d)

* n.b.: nicht bestimmt

Tabelle 8.7: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment *B*.

Pu-Lsg.	pH_c	Dilution	%Pu(III)	%Pu(VI)	%Pu(IV)
1 (0 d)	0.29	100.00	15.29	2.77	81.92
2 (0 d)	0.38	75.00	16.31	2.97	80.71
3 (0 d)	0.49	50.00	17.59	3.21	79.20
3 (filtr.)	0.49	50.00	17.59	3.51	78.89
4 (0 d)	0.80	25.00	21.41	3.62	74.97
5 (0 d)	0.88	20.58	29.72	5.07	65.21
6 (0 d)	1.00	16.00	29.16	4.45	66.39
7 (0 d)	1.09	12.57	51.71	7.61	40.68
8 (0 d)	1.41	6.39	56.25	7.22	36.50

Tabelle 8.8: Auswertung der LSC-, Absorptionsspektroskopie-, pH- und LIBD-Messungen im Experiment *B*.

Pu-Lsg.	pH_c	$\log[\text{Pu}]_{\text{tot}}$	$\log [\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$	BDP (2.5 mJ)
1 (0 d)	0.29	-3.17	-3.25	n.b.
2 (0 d)	0.38	-3.29	-3.38	0.008000
3 (filtr.)	0.49	-3.47	-3.57	0.006510
4 (0 d)	0.80	-3.77	-3.90	0.009000
5 (0 d)	0.88	-3.85	-4.04	0.035000
6 (0 d)	1.00	-3.96	-4.14	0.034000
7 (0 d)	1.09	-4.07	-4.46	0.032000
8 (0 d)	1.41	-4.36	-4.80	0.013403

Tabelle 8.9: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment C bei Ionenstärke I = 0.5 M (NaCl) und T = 22 ± 2°C. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	[Pu(III)] _{aq} (mol/L)	[Pu(VI)] _{tot} (mol/L)	[Pu(IV)] _{tot} (mol/L)	LIBD- Einsatz- schwelle (mJ)
1 (0 d)	0.30	3.50 · 10 ⁻⁴	n.b.	n.b.	n.b.	2.57 (0 d)
2 (0 d)	0.60	1.77 · 10 ⁻⁴	3.98 · 10 ⁻⁵	5.76 · 10 ⁻⁶	1.31 · 10 ⁻⁴	2.53 (0 d)
3 (0 d)	0.90	8.84 · 10 ⁻⁵	2.78 · 10 ⁻⁵	4.70 · 10 ⁻⁶	5.59 · 10 ⁻⁵	2.56 (0 d)
4 (0 d)	0.98	7.16 · 10 ⁻⁵	2.29 · 10 ⁻⁵	4.20 · 10 ⁻⁶	4.45 · 10 ⁻⁵	2.51 (0 d)
5 (0 d)	1.10	5.83 · 10 ⁻⁵	2.52 · 10 ⁻⁵	2.71 · 10 ⁻⁶	3.03 · 10 ⁻⁵	2.39 (0 d)
6 (0 d)	1.19	4.50 · 10 ⁻⁵	1.61 · 10 ⁻⁵	2.66 · 10 ⁻⁶	2.62 · 10 ⁻⁵	1.53 (0 d) Kolloid- bildung
7 (0 d)	1.50	2.21 · 10 ⁻⁵	1.35 · 10 ⁻⁵	1.33 · 10 ⁻⁶	7.26 · 10 ⁻⁶	2.56 (0 d)

Tabelle 8.10: Prozentuale Zusammensetzung der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment C.

Pu-Lsg.	pH_c	Dilution	%Pu(III)	%Pu(VI)	%Pu(IV)
1 (0 d)	0.30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
2 (0 d)	0.60	100.00	22.48	3.26	74.26
3 (0 d)	0.90	49.96	31.47	5.32	63.20
4 (0 d)	0.98	40.45	31.97	5.87	61.16
5 (0 d)	1.10	32.93	43.28	4.65	52.08
6 (0 d)	1.19	25.42	35.84	5.92	58.25
7 (0 d)	1.50	12.50	61.15	6.03	32.84

Tabelle 8.11: Auswertung der LSC-, Absorptionsspektroskopie-, pH- und LIBD-Messungen im Experiment C.

Pu-Lsg.	pH_c	$\log[\text{Pu}]_{\text{tot}}$	$\log[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$	BDP (2.5 mJ)
1 (0 d)	0.30	-3.45	n.b.	0.007000
2 (0 d)	0.60	-3.75	-3.88	0.008900
3 (0 d)	0.90	-4.05	-4.25	0.007741
4 (0 d)	0.98	-4.15	-4.35	0.009542
5 (0 d)	1.10	-4.23	-4.48	0.013988
6 (0 d)	1.19	-4.35	-4.58	0.032559
7 (0 d)	1.50	-4.65	-5.14	0.007500

Tabelle 8.12: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen des Experiments *D* bei Ionenstärke *I* = 0.5 M (NaCl) und *T* = 22 ± 2°C. Ergebnisse der LIBD-Messungen.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	log[Pu] _{tot}	BDP (2.5 mJ)	LIBD-Einsatz- schwelle (mJ)
1 (0 d)	0.30	1.38·10 ⁻⁴	-3.86	0.00162	3.60 (0 d)
2 (0 d)	0.59	6.96·10 ⁻⁵	-4.16	0.00292	3.60 (0 d)
3 (0 d)	0.91	3.56·10 ⁻⁵	-4.45	0.00405	3.34 (0 d)
4 (0 d)	1.20	1.83·10 ⁻⁵	-4.74	0.00629	2.93 (0 d)
5 (0 d)	1.32	1.46·10 ⁻⁵	-4.84	0.01100	2.48 (0 d)
5(6 d)	1.32	1.48·10 ⁻⁵	-4.84		2.53 (6 d)
6 (0 d)	1.43	1.13·10 ⁻⁵	-4.95	0.022788	1.54 (0 d)
					1.54 (3 d)
					1.93 (15 d)
6 (21 d)	1.43	1.18·10 ⁻⁵	-4.95		2.49 (21 d)
					Kolloidbildung
7 (0 d)	1.49	9.42·10 ⁻⁶	-5.03	0.02076	1.58 (0 d)
8 (0 d)	1.78	4.70·10 ⁻⁶	-5.33	0.03809	1.67 (0 d)
					1.67 (1 d)
9 (0 d)	2.09	2.40·10 ⁻⁶	-5.62	0.053656	1.08 (0 d)
					1.08 (3 d)
					1.08 (7 d)
					2.40 (19 d)
9 (25 d)	2.10	2.40·10 ⁻⁶	-5.62		2.10 (25 d)

Tabelle 8.13: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl erhaltenen Pu-Lösungen des Experiments *E* bei Ionenstärke $I = 0.5 \text{ M}$ (NaCl) und $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$. Ergebnisse der LIBD-Messungen.

Pu-Lsg.	pH _c	[Pu] _{tot} (mol/L)	log[Pu] _{tot}	BDP (2.5 mJ)	LIBD-Einsatz- schwelle (mJ)
1 (0 d)	0.33	$6.93 \cdot 10^{-5}$	-4.16	0.007899	2.98 (0 d)
2 (0 d)	0.62	$3.62 \cdot 10^{-5}$	-4.44	0.005870	2.87 (0 d)
3 (0 d)	0.92	$1.80 \cdot 10^{-5}$	-4.74	0.002980	2.79 (0 d)
4 (0 d)	1.22	$9.01 \cdot 10^{-6}$	-5.05	0.005730	2.98 (0 d) 2.95 (7 d)
5 (0 d)	1.52	$4.34 \cdot 10^{-6}$	-5.36	0.008660	3.01 (0 d) 3.07 (6 d) 3.11 (19 d)
6 (0 d)	1.62	$3.56 \cdot 10^{-6}$	-5.45	0.006130	2.67 (0 d) 3.11 (13 d)
7 (0 d)	1.72	$2.66 \cdot 10^{-6}$	-5.57	0.053000	1.54 (0 d) 1.96 (8 d) Kolloidbildung
8 (0 d)	1.80	$2.14 \cdot 10^{-6}$	-5.67	0.001760	1.76 (0 d) 2.95 (19 d)
9 (0 d)	2.10	$1.08 \cdot 10^{-6}$	-5.96	0.013461	1.83 (0 d) 1.52 (16 d)
10 (0 d)	2.43	$5.34 \cdot 10^{-7}$	-6.27	0.003153	2.80 (0 d)

8.3 Verzeichnis der Tabellen

Kapitel 4

Tabelle 4.1: Theoretische und experimentell bestimmte Parameter der Aggregation von 100 nm ZrO₂-Kolloiden.

Kapitel 5

Tabelle 5.1: H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen der Th(IV)-Lösungen und kolloidalen Suspensionen *A - D*.

Tabelle 5.2: H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *E - G*.

Tabelle 5.3: H⁺- und Th(IV)-Konzentrationen der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *CT-1...CT-4*.

Kapitel 6

Tabelle 6.1: Alpha- und Gammaskopmetrie-Ergebnisse nach der Reinigung der Pu-242 Stammlösung.

Tabelle 6.2: Bereich von pH_c und Pu-Konzentrationen in den Verdünnung-Titrationsexperimente *A - E*.

Tabelle 6.3: Charakteristische Absorptionsbanden und molare Extinktionskoeffizienten der Aquoionen Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺ und PuO₂²⁺.

Tabelle 6.4: H⁺- und Pu-Konzentrationen an der Einsatzschwelle der Kolloidbildung.

Tabelle 6.5: Charakteristische Absorptionsbanden für kolloidales Pu(IV).

Tabelle 6.6: Bildungskonstanten der mononuklearen Pu(IV)-Hydrolysespezies bei 20 - 25°C.

Kapitel 8

Tabelle 8.1: H⁺- und Pu-Konzentrationen der Pu-Lösungen im Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses mononuklearer Hydrolysereaktionen von

Pu(IV) auf die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu(IV).

Tabelle 8.2: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen im Vorversuch zur Bestimmung des Einflusses mononuklearer Hydrolysereaktionen von Pu(IV) auf die charakteristischen Absorptionsbanden von Pu(IV).

Tabelle 8.3: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Verdünnungstitration erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment A. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Tabelle 8.4: H⁺- und Pu-Konzentrationen der durch Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen des Experiments A.

Tabelle 8.5: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment A.

Tabelle 8.6: H⁺- und Pu-Konzentrationen der Pu-Lösungen im Experiment B. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Tabelle 8.7: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment B.

Tabelle 8.8: Auswertung der LSC-, Absorptionsspektroskopie-, pH- und LIBD-Messungen im Experiment B.

Tabelle 8.9: H⁺- und Pu-Konzentrationen der Pu-Lösungen im Experiment C. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Tabelle 8.10: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c-Wertes im Experiment C.

Tabelle 8.11: Auswertung der LSC-, Absorptionsspektroskopie-, pH- und LIBD-Messungen im Experiment C.

Tabelle 8.12: H⁺- und Pu-Konzentrationen der Pu-Lösungen im Experiment D. Einsatzschwellen der s-Kurven.

Tabelle 8.13: H⁺- und Pu-Konzentrationen der Pu-Lösungen im Experiment E. Einsatzschwellen der s-Kurven.

8.4 Verzeichnis der Abbildungen

Kapitel 2

- Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Struktur der elektrischen Doppelschicht für den einfachen Fall eines Metalloxids im Grundelektrolyt.
- Abb. 2.2: Elementare Agglomeration von geladenen kolloidalen Teilchen.
- Abb. 2.3: Schematische Darstellung der gesamten Wechselwirkungspotential in Abhängigkeit der Interpartikeldistanz.
- Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der PCS-Instrumentierung.
- Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Messprinzips der UV / Vis - Absorptionsspektroskopie.
- Abb. 2.6: UV / Vis-Absorptionsspektren von Pr(III)-Lösung: a) Unterschiedlicher Konzentrationen; b) Mit und ohne kolloidale(n) Polystyrol-Partikel(n).
- Abb. 2.7: Empfindlichkeit unterschiedlicher Quantifizierungsmethoden von Kolloiden.

Kapitel 3

- Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Prinzips der LIBD.
- Abb. 3.2: Annäherung des Laserfokus durch einen Rotationsellipsoiden.
- Abb. 3.3: Isolinien eines Laserpulses mit TEM₀₀-Profil im Fokusbereich.
- Abb. 3.4: Anzahldichte der ionisierten Moleküle als Funktion der z-Achse für unterschiedlichen Durchmesser des Laserstrahles.
- Abb. 3.5: Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung.
- Abb. 3.6: s-Kurven von Polystyrol-Partikeln unterschiedlicher Größe.
- Abb. 3.7: LIBD-Kalibrationskurve.
- Abb. 3.8: s-Kurven von 20 nm Polystyrol-Partikeln unterschiedlicher Konzentration.
- Abb. 3.9: Bimodale Suspensionen gemessen mit LIBD.
- Abb. 3.10: LIBD-Materialabhängigkeit an verschiedenen kolloidalen Systemen mit derselben Partikelgröße und Partikelanzahldichte.

Kapitel 4

Abb. 4.1: ζ -Potential in Abhängigkeit vom pH_c -Wert für ZrO_2 -Kolloide.

Abb. 4.2: Stabilitätsverhältnis von ZrO_2 -Kolloiden bei verschiedenen Ionenstärken als Funktion des pH_c -Wertes.

Abb. 4.3: Schematischer Aufbau der Titration / LIBD-Instrumentierung.

Abb. 4.4: s-Kurven von ZrO_2 -Kolloiden unterschiedlicher Partikelanzahldichte.

Abb. 4.5: s-Kurven einer kolloidalen ZrO_2 -Suspension mit der Partikelkonzentration von 15.6 ppb. 305 Minuten, nachdem der pH_c auf IEP eingestellt wurde.

Abb. 4.6: Die mit LIBD und PCS bestimmten Agglomerationsraten in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte.

Abb. 4.7: Die mit LIBD und PCS bestimmten Agglomerationsratenkonstanten als Funktion der Partikelanzahldichte.

Kapitel 5

Abb. 5.1: Experimentelle und berechnete Löslichkeit von $\text{ThO}_2(\text{cr})$ und $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$.

Abb. 5.2: Löslichkeit von $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ bei $I = 0.5 \text{ M}$ und 25°C .

Abb. 5.3: LIBD-Untersuchung der Reinheit unterschiedlich vorbehandelter 0.5 M NaCl -Lösungen.

Abb. 5.4: Schematischer Aufbau der Instrumentierung zur Methode der Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl kombiniert mit LIBD.

Abb. 5.5: Überprüfung der LIBD-Messungen im geschlossenen Kreislauf mit 20 nm -Polystyrol-Partikeln.

Abb. 5.6: a) $\text{Th}(\text{IV})$ - und H^+ -Konzentrationen in $\text{Th}(\text{IV})$ -Lösungen und kolloidalen Suspensionen A – D; b) s-Kurven der LIBD-Messungen.

Abb. 5.7: $\text{Th}(\text{IV})$ - und H^+ -Konzentrationen in den kolloidalen $\text{Th}(\text{IV})$ -Suspensionen A – G (im Übersättigungsbereich).

Abb. 5.8: s-Kurven der LIBD-Messungen in den kolloidalen $\text{Th}(\text{IV})$ -Suspensionen A, E_2 , F_1 und G_1 .

Abb. 5.9: Zunahme der H^+ -Konzentration in den kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *D*, *E*, *F* und *G* als Funktion der Zeit.

Abb. 5.10: s-Kurven der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *A* und *E* gemessen nach unterschiedlichen Zeiten.

Abb. 5.11: s-Kurven der kolloidalen Th(IV)-Suspension *G* gemessen nach unterschiedlichen Zeiten.

Abb. 5.12: Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen der durch coulometrische Titration / LIBD hergestellten kolloidalen Th(IV)-Suspensionen.

Abb. 5.13: LIBD-Messungen von gealterten Th(IV)-Suspensionen aus coulometrischen Titrationsexperimenten.

Abb. 5.14: LIBD-Untersuchungen der gealterten Th(IV)-Suspensionen *CT-1* und *CT-2* nach unterschiedlichen Zeiten.

Abb. 5.15: Breakdown-Wahrscheinlichkeit als Funktion der $[Th(IV)]_{coll}$ bzw. Polystyrol-Konzentration bei konstanter Laserpulsenergie.

Abb. 5.16: Th(IV)- und H^+ -Konzentrationen nach Ultrafiltration der kolloidalen Th(IV)-Suspensionen *D*, *E*, *F*, *G* bzw. *CT-1* ... *CT-4*.

Kapitel 6

Abb. 6.1: Löslichkeit von $Pu(OH)_4(am)$ oder $PuO_2 \cdot xH_2O(am)$ als Funktion des pH_c -Wertes bei 20 - 25°C.

Abb. 6.2: Löslichkeitsdaten von $Pu(OH)_4(am)$ oder $PuO_2 \cdot xH_2O(am)$ als Funktion der H^+ -Konzentration bei 20 – 25°C, im Bereich $pH_c = 0 – 2.0$.

Abb. 6.3: Die Pu(IV)-Speziation in 0.5 M HCl / NaCl bei 25°C.

Abb. 6.4: Elektrolysenaufbau für die Erhaltung der Pu(IV)-Stammlösung.

Abb. 6.5: Pu- und H^+ -Konzentrationen in den durch die Verdünnung-Titrationsexperimente *A* - *E* erhaltenen Pu-Lösungen.

Abb. 6.6: UV / Vis / NIR-Absorptionsspektren von Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^{2+} -Ionen mit den charakteristischen Absorptionsbanden.

Abb. 6.7: LIBD-Untersuchung der Reinheit unterschiedlich vorbehandelter 0.5 M NaCl-Lösungen.

Abb. 6.8: LIBD-Messung der durch Elektrolyse erhaltene $2.5 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)-Lösung in 1 M HCl.

Abb. 6.9: LIBD-Messungen von $2.5 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)- („kolloidhaltig“), $2.1 \cdot 10^{-3}$ M Pu(III)- („kolloidarm“) und $1.4 \cdot 10^{-3}$ M Pu(IV)- („kolloidarm“) Lösungen in 1 M HCl.

Abb. 6.10: Der mit LIBD bestimmte Partikeldurchmesser von Pu(IV)-Kolloiden als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment A.

Abb. 6.11: Die anhand der LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 9.34 \cdot 10^{-4}$ M und pH_c 0.45 im Experiment A.

Abb. 6.12: Der mit LIBD bestimmte Partikeldurchmesser von Pu(IV)-Kolloiden als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment B.

Abb. 6.13: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.40 \cdot 10^{-4}$ M und pH_c 0.88 im Experiment B.

Abb. 6.14: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 4.50 \cdot 10^{-5}$ M und pH_c 1.19 im Experiment C.

Abb. 6.15: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 1.13 \cdot 10^{-5}$ M und pH_c 1.43 im Experiment D.

Abb. 6.16: Die mit LIBD beobachtete Kolloidbildung bei $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 2.66 \cdot 10^{-6}$ M und pH_c 1.72 im Experiment E.

Abb. 6.17: Die durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl und LIBD erhaltene Löslichkeitsdaten für $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Abb. 6.18: LIBD-Untersuchung der zeitlichen Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden in Pu-Lösung mit $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 2.40 \cdot 10^{-6}$ M und pH_c 2.09 des Experiments D.

Abb. 6.19: LIBD-Untersuchung der zeitlichen Stabilität von Pu(IV)-Kolloiden in Pu-Lösung mit $[\text{Pu}]_{\text{tot}} = 2.14 \cdot 10^{-6}$ M und pH_c 1.80 des Experiments E.

Abb. 6.20: Absorptionsspektren der Pu(IV)-Lösungen mit Pu(IV)-Gesamtkonzentration $8.13 \cdot 10^{-5}$ - $8.01 \cdot 10^{-5}$ M bei $\text{pH}_c = 0.40$ - 1.40.

Abb. 6.21: Absorptionsspektren der durch Verdünnungstitration erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment A.

Abb. 6.22: Absorptionsspektren der durch Titration mit 1 M NaOH erhaltenen Pu-Lösungen im Experiment A.

Abb. 6.23: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment A.

Abb. 6.24: Absorptionsspektren der Pu-Lösungen im Experiment B.

Abb. 6.25: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment B.

Abb. 6.26: Prozentuale Zusammensetzung der Pu-Lösungen als Funktion des pH_c -Wertes im Experiment C.

Abb. 6.27: Die durch Verdünnungstitration mit 0.5 M NaCl, LIBD und Absorptionsspektroskopie erhaltene Löslichkeitsdaten für $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$ oder $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

Kapitel 8

Abb. 8.1: Der experimentelle Aufbau der LIBD-Instrumentierung verwendet für die Untersuchungen zur Hydrolyse und Kolloidbildung von Pu(IV).

Abb. 8.2: s-Kurven für Polystyrol-Partikel mit Durchmessern zwischen 20 - 100 nm und derselben Partikelanzahldichte ($2 \cdot 10^8$ Partikel/cm³).

Abb. 8.3: Kalibrationskurve der LIBD-Instrumentierung (Kapitel 6). Vergleich zur Kalibrationskurve der LIBD-Instrumentierung (Kapitel 4 und 5).

8.5 Verzeichnis der Abkürzungen

a	Jahr
AFM	Rasterkraftmikroskopie
An	Actinid
BDP	Breakdown-Wahrscheinlichkeit
CCD	charge coupled device
DLCA	diffusionslimitierte Kolloidaggregation
DLVO-Theorie	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck Theorie
d	Tag
FFF	Feldflussfraktionierung
FWHM	Halbwertsbreite der Einhüllenden
IB	inverse Bremsstrahlung
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IEP	Isoelektrischer Punkt
LIBD	Laser-induzierte Breakdown Detektion
LSC	liquid scintillation counting
MPI	Multiphotonenionisation
Nd:YAG-Laser	Festkörperlaser mit Nd-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat Wirtskristall ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
NIR	nahes Infrarot
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
ppb	parts per billion (10^{-9} g/g)
ppm	parts per million (10^{-6} g/g)
ppt	parts per trillion (10^{-12} g/g)
PZT	Piezoelektrische Keramik
REM / SEM	Rasterelektronenmikroskopie
RLCA	reaktionslimitierte Kolloidaggregation

SCM	Oberflächenkomplexierung-Modell (surface complexation model)
SPC	„single particle counting“
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TEM ₀₀	transversal-elektromagnetischer Grundmode
t _{1/2}	Halbwertszeit
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolett Bereich des Lichtes
Vis	sichtbarer Bereich des Lichtes

8.6 Verzeichnis der Variablen und Konstanten

A ₁₂	Hamaker-Konstante für zwei sphärischen Partikel 1 und 2 (10 ⁻²¹ - 10 ⁻²⁰ J)
a	Faktor für die Berechnung der [Pu(III)]
a ₁ , a ₂	Radien der sphärischen Partikel
a _i	Aktivität des Spezies <i>i</i>
a _w	Wasseraktivität
b	Anpassungskonstante
c	molare Konzentration
c _{cc}	kritische Koagulationskonzentration (theoretische Elektrolyt-Konzentration bei der die schnelle Aggregation vorkommt)
c _i	Konzentration des Elektrolyten
c _M	Massen-Konzentration
D	Debye-Hückel Parameter
D'	Diffusionskonstante
D _L	Durchmesser der Lichtquelle
d	Dicke vom mobilen Anteil der elektrischen Ladungsdoppelschicht
d'	Interpartikeldistanz
d''	Dicke der absorbierenden Schicht

dx	kleine Schicht eines homogen absorbierenden Körpers
$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0}$	experimentelle Wachstumsrate der Partikel
E_1	Elektronenaustrittsarbeit
E_a	anziehende van der Waals Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln
$E_j(S)$	Diffusionspotential bei der Messung von pH-Standardpuffern niedriger Ionenstärke
$E_j(X)$	Diffusionspotential bei der Messung in konzentrierten Salzlösungen sind
E_r	Coulomb-Abstoßung zwischen kolloidalen Partikeln
$E_{Pu^{4+}/Pu^{3+}}$	Redoxpotential des Ionen-Paares Pu^{4+}/Pu^{3+}
$E_{PuO_2^{2+}/PuO_2^+}$	Redoxpotential des Ionen-Paares PuO_2^{2+}/PuO_2^+
e	Korrektionsfaktor für die Berechnung der $[Th(IV)]_{eq}$
F	Faraday-Konstante (96.485 C/Mol)
f_{ov}	Übersättigungsfaktor
$g(\vec{r})$	räumlicher Anteil der Photonenflussdichte
$g(t)$	Autokorrelationsfunktion
$h(t)$	zeitlicher Anteil der Photonenflussdichte
I	molale Ionenstärke
I'	Intensität des monochromatischen Lichts
I_0	Intensität des eingestrahltten Lichts
$I_1(q)$	Form-Faktor für sphärischen Partikel
$I_2(q)$	Form-Faktor für länglichen Partikel
I_s	Streulichtintensität
$I(\vec{r}, t)$	Photonenflussdichte
$[i]$	Konzentration der Spezies i
K	Proportionalitätsfaktor
K_d	Gleichgewichtskonstante der Deprotonierungsreaktion von Oberflächengruppen einer Metalloxid-Oberfläche

K_p	Gleichgewichtskonstante der Protonierungsreaktion von Oberflächengruppen einer Metalloxid-Oberfläche
K'_{sp}	Löslichkeitsprodukt in einem gegebenen Medium
K°_{sp}	Löslichkeitsprodukt bei unendlicher Verdünnung
K'_{xy}	Hydrolysekonstante in einem gegebenen Medium
K°_{xy}	Hydrolysekonstante bei unendlicher Verdünnung
k	experimentell bestimmte Agglomerationsratenkonstante für die schnelle (diffusionslimitierte) Agglomeration
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
k_r	Agglomerationsratenkonstante für die langsame (reaktionslimitierte) Agglomeration
k_s	Smoluchowski-Konstante ($6.16 \cdot 10^{-18}$ m ³ /s bei Raumtemperatur)
m	Ordnung des MPI-Prozesses (Anzahl der absorbierten Photonen)
m_j	molale Konzentration des Ions j (mol/kg H ₂ O)
N	Anzahl der Laser-Treffer
N_i	Anzahl der ionisierten Spezies
n	Partikelanzahldichte
n'	Brechungsindex des Mediums
n_0	primäre Partikelanzahldichte
n_1	Zahl von Agglomeraten zweier Partikel in der kolloidalen Suspension nach einer arbiträren Zeit
n_k	Anzahldichte der Agglomerate aus $(k-1)$ Partikeln zur Zeit t
n_s	Anzahl der Moleküle an der Oberfläche
n_v	Anzahl der Moleküle im Volumen
P_0	Laserpulsenergie
P_{BD}	Breakdown-Wahrscheinlichkeit
P_c	kritische Leistungsdichte
$P(r, z)$	Energieflächendichte

pH_c	$-\log [\text{H}^+]$ (negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Konzentration)
pH_{IEP}	pH-Wert beim isoelektrischen Punkt (IEP)
$[\text{Pu(III)}]_{\text{aq}}$	Konzentration des Pu(III)-Aquoions
$[\text{Pu(III)}]_{\text{ref}}$	Konzentration des Pu(III)-Aquoions im Referenzspektrum
$[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}$	Konzentration der mononuklearen Pu(IV)-Spezies Pu(OH)_n^{4-n}
$[\text{Pu(IV)}]_{\text{coll}}$	Konzentration von kolloidalem (polymerem) Pu(IV)
$[\text{Pu(IV)}]_{\text{tot}}$	Pu(IV)-Gesamtkonzentration
$[\text{Pu(VI)}]_{\text{tot}}$	Pu(VI)-Gesamtkonzentration
$[\text{Pu}]_{\text{tot}}$	Pu-Gesamtkonzentration
$[\text{PuO}_2^{2+}]$	Konzentration des PuO_2^{2+} -Iones
$[\text{PuO}_2\text{Cl}^+]$	Konzentration des PuO_2Cl^+ -Iones
q	Streuvektorbetrag
R	molare Gaskonstante (8.314 J/Mol·K)
r	effektiver hydrodynamischer Partikelradius (Anfangspartikelradius bei der Agglomeration kolloidaler Systeme)
r'	Abstand von Streuzentren
$r_0(0)$	minimaler Strahlradius im Fokus
$r_0(z)$	Radius des Laserstrahles an dem die Photonenflussdichte auf den $1/e$ -fachen Wert des Maximalwertes abfällt
r_1, r_2	hydrodynamischer Radius des Monomers, bzw. Dimers
r_c	kritischer Radius senkrecht zur Laserstrahlachse (bei $z = 0$)
(r, z)	Zylinderkoordinaten
S_1	spezifische Oberfläche der dispergierten Phase
T	absolute Temperatur (K)
$[\text{Th}]_{\text{coll}}$	die von Th(IV)-Kolloiden stammenden Th(IV)-Konzentration
$[\text{Th}]_{\text{eq}}$	Th(IV)-Gleichgewichtskonzentration
$[\text{Th}]_{\text{filtr}}$	Th(IV)-Konzentration nach der 1 kD-Ultrafiltration
$[\text{Th}]_{\text{tot}}$	gesamte Th(IV)-Konzentration

t	Zeit
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$V_{F,eff}(P)$	effektives Fokusvolumen
V_P	Volumen der Partikel
W	Stabilitätsverhältnis (Fuchs-Faktor)
x	Interpartikeldistanz (zwischen Zentren)
z_c	kritische Distanz entlang der Laserstrahlachse
z_i	Ladung des Ions i
z_i'	Wertigkeit des Grundelektrolyten
α	Kollisionswirkungsgrad (Haftfaktor)
α'	Proportionalitätsfaktor
β	Deformationsparameter
β'	Scherfläche der elektrischen Doppelschicht
β'_{xy}	Bildungskonstante der Komplexe $An_x(OH)_y^{4x-y}$ in einem gegebenen Medium
β^0_{xy}	Bildungskonstante der Komplexe $An_x(OH)_y^{4x-y}$ bei unendlicher Verdünnung
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Spezies i
Δ	Dispersionskoeffizient
δ	lineare Partikelgröße
ε	dielektrische Konstante des Mediums
$\varepsilon(\lambda)$	Extinktionskoeffizient
ε_{ij}	Wechselwirkungsparameter für ein Paar von entgegengesetzt geladenen Ionen
ζ	elektrokinetisches Potential
η	dynamische Viskosität des Mediums
θ	Halbwertszeit (charakteristische Aggregationszeit)
θ'	Streuwinkel

λ	Licht-Wellenlänge (nm)
μ	elektrophoretische Mobilität
μ_m	Multiphotonenionisations-Wirkungsquerschnitt der Absorption von m -Photonen
ν	Proportionalitätsfaktor
ρ	Partikeldichte
$\rho(t)$	zeitabhängige Dichte der „Target-Moleküle“
σ_0	Ladungsdichte in der 0-Ebene der Doppelschicht
σ_d	Ladungsdichte der Diffusivschicht
σ_s	netto Oberflächenladungsdichte kolloidaler Partikel
$\sigma_{\beta'}$	Ladungsdichte in der β' -Ebene der Doppelschicht
τ	zeitliche Dauer, in der die Photonenflussdichte auf $1/e$ ihres Maximalwerts abfällt
τ'	Zeit zwischen erstem und zweiten detektiertem Photon
Φ	Partikeldurchmesser
Φ_0	gesamte Anzahl von Photonen im Laserpuls
ψ_0	Potential der kompakten inneren Helmholtz-Ebene (IHP)
ψ_d	Potential des Einsatzes der Diffusivschicht
$\psi_{\beta'}$	Potential der kompakten äußeren Helmholtz-Ebene (OHP)

9 Literatur

- [Bal 01] Baldwin, J.L.; Dempsey, B.A., Effects of Brownian motion and structured water on aggregation of charged particles, *Colloids and Surfaces A* **177**, 111, 2001.
- [Bar 84] Barringer, E.A.; Novich, B.E.; Ring, T.A., Determination of Colloid Stability Using Photon Correlation Spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* **100**, 584, 1984.
- [Bar 98] Barth, H.G.; Boyes, B.E.; Jackson, C., Size Exclusion Chromatography and Related Separation Techniques, *Analytical Chemistry* **70**, 215, 1998.
- [Bau 00] Baumann, T.; Huber, N.; Müller, S.; Nießner, R., Quantification of the Colloidal Transport through Laboratory and Field Experiments, *Vom Wasser* **95**, 151, 2000.
- [Beh 00] Behrens, S.H. und Borkovec, M., Influence of the Secondary Interaction Energy Minimum on the Early Stages of Colloidal Aggregation, *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, 460, 2000.
- [Ber 99] Bergmann, L. und Schäfer, C., *Optics of waves and particles*, Ed. by H. Niedrig with contributions from H. Weber, de Gruyter, 1999.
- [Bir 99] Birdi, K.S., *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, Ed. by Royal Danish School of Pharmacy Copenhagen, Denmark, 1999.
- [Buf 93] Buffle, J., Environmental Particles, in: *Environmental analytical and physical chemistry series*, Vol. 2, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London-Tokyo, 55, 1993.
- [Bun 99] Bundschuh, T., *Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide*, Dissertation, Institut für Radiochemie der Technischen Universität München, 1999.
- [Bun 00] Bundschuh, T.; Knopp, R.; Müller, R.; Kim, J.I.; Neck, V.; Fanghänel, Th., Application of LIBD to the determination of the solubility product of thorium(IV)-colloids, *Radiochimica Acta* **88**, 625, 2000.
- [Bun 01a] Bundschuh, T.; Hauser, W.; Kim, J.I.; Knopp, R.; Scherbaum, F.J., Determination of colloid size by 2-D optical detection of laser induced plasma, *Colloids and Surfaces A* **180**, 285, 2001.

- [Bun 01b] Bundschuh, T.; Knopp, R.; Kim, J.I., Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems, *Colloids and Surfaces A* **177**, 47, 2001.
- [Cap 92] Capdevila, H.; Vitorge, P.; Giffaut, E., Stability of Pentavalent Plutonium. Spectrophotometric Study of PuO_2^+ and Pu^{4+} Disproportionation in Perchloric Media, *Radiochimica Acta* **58/59**, 45, 1992.
- [Cap 98] Capdevila, H. und Vitorge, P., Solubility Product of $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, *Radiochimica Acta* **82**, 11, 1998.
- [Car 79] Carnall, W.T., The observation and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. by K.A. Gschneider Jr. and Eyring, L., Chapter 24, 171, 1979.
- [Cer 75] Cervenán, M.R. und Isenor, N.R., Multiphoton ionization yield curves for gaussian laser beams, *Optics Communications* **13(2)**, 175, 1975.
- [Chi 69] Chifu, E., *Chimie coloidală*, Editura didactică și pedagogică, București, 1969.
- [Cho 83] Choppin, G.R., Solution Chemistry of the Actinides, *Radiochimica Acta* **32**, 43, 1983.
- [Cia 80] Ciavatta, L., The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria, *Annali di Chimia*, Rome, 551, 1980.
- [Cle 68] Cleveland, J.M., Sulfamate Complexes of Plutonium(IV), *Inorganic Chemistry* **7**, 874, 1968.
- [Coh 61] Cohen, D., Electrochemical studies of Plutonium in perchloric acid solution, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **18**, 207, 1961.
- [Cöl 00] Cölfen, H. und Antonietti, M., Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis, in: *Advances in Polymer Science*, Vol. **150**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000.
- [Con 49] Connick, R.E. und McVey, W.H., The Peroxy Complexes of Plutonium(IV), *Journal of the American Chemical Society* **71**, 1534, 1949.
- [Con 73] Constanzo, D.A.; Biggers, R.E.; Bell, J.T., Plutonium Polymerization I. A spectrophotometric study of the polymerisation of plutonium(IV), *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* **35**, 609, 1973.

- [Cop 02] Coppin, F.; Berger, G.; Bauer, A.; Castet, S.; Loubet, M., Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, *Chemical Geology* **182**, 57, 2002.
- [Cur 01] Curti, E. und Degueldre, C., Hydrolysis of zirconium: a review and supplemental data, *Radiochimica Acta* **90**(9/11), 801, 2002.
- [Deg 89] Degussa, Schriftenreihe Pigmente **56**, 1989.
- [Deg 96] Degueldre, C.; Pfeiffer, H.-R.; Alexander, W.; Wernli, B.; Bruetsch, R., Colloid properties in granitic groundwater systems. I: Sampling and characterisation, *Applied Geochemistry* **11**, 677, 1996.
- [Del 97] Delgado-Calvo-Flores, J.M.; Peula-García, J.M.; Martínez-García, R.; Callejas-Fernández, J., Experimental Evidence of Hydration Forces between Polymer Colloids Obtained by Photon Correlation Spectroscopy Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* **189**, 58, 1997.
- [Den 02] Denecke, M.A., X-Ray Absorption Fine Structure Investigations for Actinide Speciation, Migration 2001 Conference, Sept. 2001, Bregenz.
- [Der 89] Derjaguin, B.V., Theory of Stability of Colloids and Thin Liquid Films, Plenum Press, New York, 1989.
- [Duc 94] Ducker, W.A.; Xu, Z.; Clarke, D.L.; Israelachvili, J., Forces between Alumina Surfaces in Salt Solutions: Non-DLVO Forces and the Implications for Colloidal Processing, *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 437, 1994.
- [Dyk 92] Dyke, J.M.; Ozeki, H.; Takahashi, M.; Cockett, M.C.R.; Kimura, K., A study of phenylacetylene and styrene and their argon complexes PA-Ar and ST-Ar with laser threshold photoelectron spectroscopy, *Journal of Chemical Physics* **97**, 8926, 1992.
- [Ein 08] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik* **19**, 289, 1908.
- [Ekb 00] Ekberg, C.; Albinsson, Y.; Comarmond, M.J.; Brown, P.L., Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria, *Journal of Solution Chemistry* **29**, 63, 2000.
- [Elm 91] Elminyawi, I.M.; Gangopadhyay, S.; Sorensen, C.M., Numerical Solutions to the Smoluchowski Aggregation-Fragmentation Equation, *Journal of Colloid and Interface Science* **144**, 2, 1991.

- [Eva 94] Evans, D.F., *The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishers, Inc. NY, 1994.
- [Fan 02] Fanghänel, Th. und Neck, V., *Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides*, *Pure and Applied Chemistry* **74**, 1895, 2002.
- [Fel 91] Felmy, A.R.; Rai, D.; Mason, M.J., *The Solubility of Hydrous Thorium(IV) Oxide in Chloride Media: Development of an Aqueous Ion-Interaction Model*, *Radiochimica Acta* **55**, 177, 1991.
- [Fuj 92] Fujimori, H.; Matsui, T.; Ajiro, T.; Yokose, K.; Hsueh, Y.-M.; Izumi, S., *Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method*, *Japanese Journal of Applied Physics* **31**, 1514, 1992.
- [Gec 98] Geckeis, H.; Grambow, B.; Loida, A.; Luckscheiter, H.; Smailos, E.; Quinones, J., *Formation and Stability of colloids under simulated near field conditions*, *Radiochimica Acta* **82**, 123, 1998.
- [Gec 99] Geckeis, H.; Knopp, R.; Rabung, Th.; Görtzen, A., *unveröffentlichter Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung*, 1999.
- [Gid 95] Giddings, J.C., *Measuring Colloidal and Macromolecular Properties by FFF*, *Analytical Chemistry* **67**, 592A, 1995.
- [Gra 01] Grant, S.B.; Kim, J.H.; Poor, C., *Kinetic Theories for the Coagulation and Sedimentation of Particles*, *Journal of Colloid and Interface Science* **238**, 238, 2001.
- [Gre 80] Gregory, J. und Wishart, A.J., *Deposition of latex particles on alumina fibers*, *Colloids and Surfaces* **1**, 313, 1980.
- [Gre 89] Gregory, J., *Fundamentals of flocculation*, *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. **19**, Issue 3, 1989.
- [Gre 92] Grenthe, I.; Fuger, J.; Konings, R.J.M.; Lemire, R.J.; Muller, A.B.; Nguyen-Trung; C. Wanner, H., *OECD, NEA-TDB, Chemical Thermodynamics Vol. 1. Chemical Thermodynamics of Uranium*; Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [Hau 99] Hauser, W. und Götz, R., *Druckwellensensor*, *Deutsches Patentamt, Patentschrift DE 19602048 C2*, 1999.

- [Hec 86] Hecht, J., The laser guidebook, McGraw-Hill Publishing Company, N.Y., 10020, 1986.
- [Hir 89] Hiraide, M. und Mizuike, A., Separation and Determination of Chromium (VI) Anions and Chromium (III) Associated with Negatively Charged Colloids in River Water by Sorption on DEAE-Sephadex A-25, *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* **335**(8), 924, 1989.
- [Hol 96] Holthoff, H.; Egelhaaf, S.U.; Borkovec, M.; Schurtenberger, P.; Sticher, H., Coagulation Rate Measurements of Colloidal Particles by Simultaneous Static and Dynamic Light Scattering, *Langmuir* **12**, 5541, 1996.
- [Hon 99] Honeyman, B.D., Colloidal culprits in contamination, *nature* **397**, 23, 1999.
- [Isr 88] Israelachvili, J.N. und McGuiggan, P.M., Forces between surfaces in liquids, *Science* **241**, 795, 1988.
- [Isr 92] Israelachvili, J.N., Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, London, 1992.
- [Kal 86] Kallay, N.; Babić, D.; Matijević, E., Adsorption at solid / solution interfaces. Surface charge and potential of spherical colloid titania, *Colloids and Surfaces* **19**, 375, 1986.
- [Kal 00] Kallay, N. und Žalac, S., Charged Surfaces and Interfacial Ions (Feature Article), *Journal of Colloid and Interface Science* **230**, 1, 2000.
- [Kal 02] Kallay, N. und Žalac, S., Stability of Nanodispersions: A Model for the Aggregation of Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* **253**, 70, 2002.
- [Kas 49] Kasha, M., Reactions between Plutonium Ions in Perchloric Acid Solutions: Rates, Mechanism and Equilibria, in: *The Transuranium Elements, Research Papers* (Eds.: G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Maning), p. 295, McGraw-Hill, NY, 1949.
- [Kat 86] Katz, J.J., The chemistry of the actinide elements, Ed. by Katz, J.J., 2 ed. London, 1986.
- [Kel 64] Keldysh, L.V., Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *SOVIET Physics JETP* **20**(5), 1307, 1964.

- [Ken 95] Kennedy, P.K., A First-Order Model for Computation of Laser-induced Breakdown Thresholds in Ocular and Aqueous Media: Part I-Theory, IEEE Journal of Quantum Electronics **31**(12), 2241, 1995.
- [Kih 92] Kihira, H.; Ryde, N.; Matjevic, E., Kinetics of heterocoagulation, Part 2-The effect of discreteness of surface charge, Journal of the Chemical Society: Faraday transactions **88**(16), 2379, 1992.
- [Kim 86] Kim, J.I., Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems, in: Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides (Freeman, A.J.; Keller, C., Eds.), Chap. 8, Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, 1986.
- [Kim 89] Kim, J.I. und Kanellakopoulos, B., Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide, Radiochimica Acta **48**, 145, 1989.
- [Kim 90] Kim, J.I.; Stumpe, R.; Klenze, R., Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy for the Speciation of Transuranic Elements in Natural Aquatic System. Topics in Current Chemistry (Springer Verlag) **157**, 131, 1990.
- [Kim 91] Kim, J.I., Actinide Colloid Generation in Groundwater, Radiochimica Acta **52/53**, 71, 1991.
- [Kim 92] Kim, J.I.; Zeh, P.; Delakwitz, B., Chemical Interactions of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer System, Radiochimica Acta **58**, 147, 1992.
- [Kim 94] Kim, J.I., Actinide Colloids in Natural Aquifer Systems, MRS Bulletin, Vol. **XIX** (12), 47, 1994.
- [Kim 00] Kim, J.I., Is the thermodynamic approach appropriate to describe natural dynamic systems?, Nuclear Engineering and Design **202**, 507, 2000.
- [Kim 01] Kim, J.I.; Gompfer, K.; Geckeis, H., Forschung zur Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle, Radioaktivität und Kernenergie, S. 118, Mai 2001.
- [Kit 88] Kitamori, T.; Yokose, K.; Suzuki, K.; Sawada, T.; Gohshi, Y., Laser Breakdown Acoustic Effect of Ultrafine Particle in Liquids and Its Application to Particle Counting, Japanese Journal of Applied Physics **27**(6), L983, 1988.
- [Kit 89] Kitamori, T.; Yokose, K.; Sakagami, M.; Sawada, T., Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method, Japanese Journal of Applied Physics **28**(7), 1195, 1989.

- [Kno 96] Knopp, R., Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [Kno 99] Knopp, R.; Neck, V.; Kim, J.I., Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV), *Radiochimica Acta* **86**, 101, 1999.
- [Kra 50] Kraus, K.A. und Nelson, F., Hydrolytic Behavior of Metal Ions. I. The Acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV), *Journal of the American Chemical Society* **72**, 3901, 1950.
- [Kra 54] Kraus, K.A., in: *The Actinide Elements*, National Nuclear Energy Series, McGraw-Hill Book Co Inc. N.Y., Vol. IV-14A, 317, 1954.
- [Kre 98] Kretzschmar, R.; Holthoff, H.; Sticher, H., Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study, *Journal of Colloid and Interface Science* **207**, 95, 1998.
- [Lic 74] Lichtenbelt, J.W., Ras, H.J.M.C.; Wiersema, P.H., Turbidity of coagulating lipophobic sols, *Journal of Colloid and Interface Science* **46**, 522, 1974.
- [Lie 86] Lierse, Ch. und Kim, J.I., Chemisches Verhalten von Plutonium in natürlichen aquatischen Systemen: Hydrolyse, Carbonatkomplexierung und Redoxreaktionen, Bericht RCM 02286, Inst. für Radiochemie, Technische Universität München, 1986.
- [Lin 90] Lin, M.Y.; Lindsay, H.M.; Weitz, D.A.; Ball, R.C.; Klein, R.; Meakin, P., in: *Fractals in the Natural Sciences*, Ed. by M. Fleischmann; Princeton University Press: Princeton, 1990.
- [Luc 93] Lucks, J.S., Parenterale Fettemulsionen als Arzneistoffträger-Herstellung, Charakterisierung und Stabilität, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1993.
- [Lyk 91] Lyklema, J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, Vol. I: Fundamentals, Academic Press, 1991.
- [Lüt 02] Lützenkirchen, J., Determination of points of zero charge of minerals, experimental and computational approaches, *Current Topics in Colloid and Interface Science* Vol. **5**, 125, 2002.
- [Mag 96] Magonov, S. und Whangbo, M.-H., *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Weinheim, 1996.

- [Mai 89] Maiti, T.C.; Smith, M.R.; Laul, J.C., Colloid Formation Study of U, Th, Ra, Pb, Po, Sr, Rb, and Cs in Briny (High Ionic Strength) Groundwaters: Analog Study for Waste Disposal, *Nuclear Technology* **84**, 82, 1989.
- [Mat 70] Matthews, B. und Rhodes, C.T., Coagulation kinetics of mixed suspensions, *Journal of Colloid and Interfaces Science* **32**, 332, 1970.
- [McC 89] McCarthy, J.F., Transport of Contaminants in the Subsurface: The Role of Organic and Inorganic Colloidal Particles, DOE-Report DOE/ER-0331, 1986.
- [Met 72] Metivier, H. und Guillaumont, R., Hydrolyse du plutonium tetravalent, *Radiochemical and Radioanalytical Letters* **10**, 27, 1972.
- [Moo 89] Moon, H.C.; Equilibrium Ultrafiltration of Hydrolized Thorium(IV) Solutions, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **10**, 270, 1989.
- [Mor 75] Morgan, C.G., Laser-induced breakdown of gases, *Reports on Progress in Physics* **38**, 621, 1975.
- [Mül 96] Müller, R.H. und Schuhmann, R., Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Deutschland, 1996.
- [Mur 75] Murad, E. und Hildenbrand, D.L., Thermochemical properties of gaseous ZrO and ZrO₂, *Journal of Chemical Physics* **63**, 1133, 1975.
- [Nab 64] Nabivanets, B.I. und Kudritskaya, L.N., Hydroxocomplexes of Thorium(IV), *Ukrainskij Chimiceskij Zurnal* **30**, 891, 1964.
- [Nai 98] Naito, S.; Sekine, T.; Kino, Y.; Kudo, H., Formation of Tc(IV) Colloids and Coagulation Processes, *Radiochimica Acta* **82**, 129, 1998.
- [Nap 77] Napper, D.H., The stabilization of colloidal particles by nonionic macromolecules, *Journal of Colloid and Interface Science* **58**, 390, 1977.
- [Nec 01] Neck, V. und Kim, J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. Spectrophotometric Study of PuO₂⁺ and Pu⁴⁺ Disproportionation in Perchloric Media, *Radiochimica Acta* **89**, 1, 2001.
- [Nec 02] Neck, V.; Müller, R.; Bouby, M.; Altmaier, M.; Rothe, J.; Denecke, M.A.; Kim, J.I., Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide - application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation, *Radiochimica Acta*, **90**(09/11), 485, 2002.

- [Nec 03] Neck, V.; Altmaier, M.; Müller, R.; Bauer, A.; Fanghänel, Th.; Kim, J.I., Solubility of crystalline thorium dioxide, *Radiochimica Acta*, **91**(05), 253, 2003.
- [New 84] Newton, T.W. und Rundberg, V.L., Disproportionation and polymerisation of plutonium (IV) in dilute aqueous solutions, *Materials Research Society Symposia Proceedings*, Published by Elsevier Science Publishing Co., Inc. **26**, 1984.
- [Nit 96] Nitsche, H. und Silva, R.J., Investigation of the Carbonate Complexation of Pu(IV) in Aqueous Solution, *Radiochimica Acta* **72**, 65, 1996.
- [Ock 56] Ockenden, D.V.W. und Welch, G.A., The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds. Part V. Colloidal Quadrivalent Plutonium, *Journal of the Chemical Society*, 3358, 1956.
- [Öst 94] Östhols, E.; Bruno, J.; Grenthe, I., On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 613, 1994.
- [Par 65] Parks, G.A., The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chemical Reviews* **65**, 177, 1965.
- [Pau 70] Paul, M.T., Die Komplexierung vierwertiger Actiniden mit Pyridin- und Aminopolykarbonsäuren; Bericht KFK 1210, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Deutschland, 1970.
- [Pen 86] Penners, N.H.G.; Koopal, L.K.; Lyklema, J., Preparation and optical properties of homodisperse haematite hydrosols, *Colloids and Surfaces* **21**, 457, 1986.
- [Pér 65] Pérez-Bustamente, J.A., Solubility Product of Tetravalent Plutonium Hydroxide and Study of the Amphoteric Character of Hexavalent Plutonium Hydroxide, *Radiochimica Acta* **4**, 67, 1965.
- [Per 88] Perry, M.D., Multiphoton ionisation of the noble gases by an intense 10¹⁴ W/cm² dye laser, *Physical Review A* **37**(3), 747, 1988.
- [Pie 01] Pieper, H., Die Auflösung von Illit: Nanomorphologie und Reaktionskinetik, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2001.
- [Pla 01] Plaschke, M.; Schäfer, T.; Bundschuh, T.; Ngo Manh, T.; Knopp, R.; Geckeis, H.; Kim, J.I., Size Characterization of Bentonite Colloids by Different Methods, *Analytical Chemistry* **73**, 4338, 2001.

- [Por 55] Porter, R.F.; Chupka, W.A.; Inghram, M.G., Mass Spectrometric Study of Gaseous Species in the Si-SiO₂ System, *Journal of Chemical Physics* **23**, 216, 1955.
- [Rab 51] Rabideau, S.W. und Lemons, J.F., The Potential of the Pu(III)-Pu(IV) Couple and the Equilibrium Constants for Some Complex Ions of Pu(IV), *Journal of the American Chemical Society* **73**, 2895, 1951.
- [Rab 57] Rabideau, S.W., The Hydrolysis of Pu(IV), *Journal of the American Chemical Society* **79**, 3675, 1957.
- [Rab 60] Rabideau, S. und Kline, R.J., A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Plutonium(IV), *Journal of Physical Chemistry* **64**, 680, 1960.
- [Rad 89] Radziemski, L.J. und Cremers, D.A., *Laser Induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker, Rochester, 1989.
- [Rai 80] Rai, D.; Serne, R.J.; Moore, D.A., Solubility of Plutonium Compounds and Their Behavior in Soils, *Soil Science Society of America Journal* **44**, 490, 1980.
- [Rai 82] Rai, D. und Ryan, J.L., Crystallinity and Solubility of Pu(IV) Oxide and Hydrated Oxide in Aged Aqueous Suspensions, *Radiochimica Acta* **30**, 213, 1982.
- [Rai 84] Rai, D., Solubility Product of Pu(IV) Hydrated Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI) and Pu(V)/Pu(VI) Couples, *Radiochimica Acta* **35**, 97, 1984.
- [Rai 97] Rai, D.; Felmy, A.R.; Sterner, S.M.; Moore, D.A.; Mason, M.J.; Novak, C.F., The Solubility of Th(IV) and U(IV) Hydrated Oxides in Concentrated NaCl and MgCl₂ Solutions, *Radiochimica Acta* **79**, 239, 1997.
- [Rai 99] Rai, D.; Hess, N.J.; Felmy, A.R.; Moore, D.A.; Yui, M.; Vitorge, P., A Thermodynamic Model for the Solubility of PuO₂(am) in the Aqueous K⁺-HCO₃⁻-CO₃²⁻-OH⁻-H₂O System, *Radiochimica Acta* **86**, 89, 1999.
- [Rai 00] Rai, D.; Moore, D.A.; Oakes, C.S.; Yui, M., Thermodynamic model for the solubility of thorium dioxide in the Na⁺-Cl⁻-OH⁻-H₂O system at 23°C and 90°C, *Radiochimica Acta* **88**, 297, 2000.
- [Rat 01] Rattanakawin, C. und Hogg, R., Aggregate size distributions in flocculation, *Colloids and Surfaces A* **177**, 87, 2001.

- [Rei 87] Reichel, E.; Schmidt-Kloiber, H.; Schoffmann, H.; Dohr, G.; Eherer, A., Interaction of short laser pulses with biological structures, *Optics and Laser Technology* **19**(1), 40, 1987.
- [Ros 03] Rosse, P. und Loizeau, J.L., Use of single particle counters for the determination of the number and size distribution of colloids in natural surface waters, EMRS 2002, Strasbourg, im Druck.
- [Rot 02] Rothe, J.; Denecke, M.A.; Neck, V.; Müller, R.; Kim, J.I., XAFS Investigation of the Structure of Aqueous Thorium(IV) Species, Colloids, and Solid Thorium(IV) Oxide/Hydroxide, *Inorganic Chemistry* **41**, 249, 2002.
- [Row 97] Rowlands, W.N.; O'Brien, R.W.; Hunter, R.J.; Patrick, V., Surface Properties of Aluminum Hydroxide at High Salt Concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* **188**, 325, 1997.
- [Rya 87] Ryan, J. L. und Rai, D., Thorium(IV) Hydrous Oxide Solubility, *Inorganic Chemistry* **26**, 4140, 1987.
- [Rya 96] Ryan, J. N. und Elimelech, M., Colloid mobilization and transport in groundwater, *Colloids and Surfaces A* **107**, 1, 1996.
- [Sac 91] Sacchi, C.A., Laser induced electric breakdown in water, *Journal of the Optical Society of America B* **8**, 337, 1991.
- [Sav 61] Savin, S.B., Analytical Use of Arsenazo III. Determination of Thorium, Zirconium, Uranium and Rare Earth Elements, *Talanta* **8**, 673, 1961.
- [Sch 89] Schmidt-Kloiber, H.; Paltauf, G.; Reichel, E., Investigation of the probabilistic behavior of laser-induced breakdown in pure water and in aqueous solutions of different concentrations, *Journal of Applied Physics* **66**(9), 4149, 1989.
- [Sch 94] Schmidt, P.F., *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, 1994.
- [Sch 96] Scherbaum, F.J.; Knopp, R.; Kim, J.I., Counting of particles in aqueous solutions by laser-induced photoacoustic breakdown detection, *Applied Physics B* **63**, 299, 1996.
- [Sch 97] Schudel, M.; Behrens, S. H.; Holthoff, H.; Kretzschmar, R.; Borkovek, M., Absolute Aggregation Rate Constants of Hematite Particles in Aqueous Suspensions: A Comparison of Two Different Surface Morphologies, *Journal of Colloid and Interface Science* **196**, 241, 1997.

- [Sch 01] Schwarz, J.; Rambo, P.; Diels, J.C., Measurements of multiphoton ionization coefficients with ultrashort ultraviolet laser pulses, *Applied Physics B* **72**(3), 343, 2001.
- [Sch 02] Schäfer, T., Vorlesungsskript „Transport von Kolloiden im Untergrund“, Blockkurs 24164 (Vorlesung & Übung), Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, 15-19.01.2002.
- [Sha 80] Shaw, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London, 1980.
- [She 66] Sheludko, A., *Colloid Chemistry*, Elsevier Publ. Co., NY, 1, 1966.
- [She 84] Shen, Y.R., *The Principles of Nonlinear Optics*, N.Y., Wiley, 528, 1984.
- [Sil 00] Silver, G.L., Proportional equations in plutonium chemistry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **245**, 229, 2000.
- [Smo 16] von Smoluchowski, M., Drei Vorträge, *Physikalische Zeitschrift* **XVII**, 557, 1916.
- [Son 87] Sontang, H. und Streng, K., *Coagulation Kinetics and Structure Formation*, Plenum, NY, 1987.
- [Tin 99] Tingey, J.M.; Bunker, B.C.; Graff, G.L.; Keefer, K.D.; Lea, A.S.; Rector, D.R., Colloidal agglomerates in tank sludge and their impact on waste processing , in *Scientific Bases for Nuclear Waste Management XXII*, Ed. by Wronkiewicz, David G. and Lee, John H., *Materials Research Society Symposia Proceedings* **556**, 1315, 1999.
- [Tom 99] Tomb'acz, E.; Filipcsei, G.; Szekeres, M.; Gingl, Z., Particle aggregation in complex aquatic systems, *Colloids and Surface A* **151**, 233, 1999.
- [Ver 48] Verwey, E.J.W. und Overbeek, J.Th.G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-New York, 1948.
- [Vig 94] Vigil, G.; Xu, Z.; Steinberg, S.; Israelachvili, J., Interactions of Silica Surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* **165**, 367, 1994.
- [Vir 92] Virden, J.W. und Berg, J.C., The Use of Photon Correlation Spectroscopy for Estimating the Rate Constant for Doublet Formation in an Aggregating Colloidal Dispersion, *Journal of Colloid and Interface Science* **149**, 528, 1992.

- [Wai 01] Waite, T.D.; Cleaver, J.K.; Beattie, J.K., Aggregation Kinetics and Fractal Structure of γ -Alumina Assemblage, *Journal of Colloid and Interface Science* **241**, 333, 2001.
- [Wal 01] Walther, C.; Herlert, A.; Kim, J.I.; Scherbaum, F.J.; Schweikhard, L.; Vogel, M., Absolute cross-sections for the nonresonant multi-photon ionization of toluene and xylene in the gas phase, *Chemical Physics Letters* **265**, 243, 2001.
- [Wal 02] Walther, C.; Bitea, C.; Hauser, W.; Kim, J.I.; Scherbaum, F.J., Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **195**, 374, 2002.
- [Wal 03a] Walther, C., Comparison of colloid investigations by single particle analytical techniques - a case study on thorium-oxyhydroxides, *Colloids and Surfaces A*, im Druck.
- [Wal 03b] Walther, C., wird veröffentlicht.
- [Wei 86] Weigel, F.; Katz, J.J.; Seaborg, G.T. in: *The Chemistry of the Actinide Elements*, Ed. by J.J. Katz, G.T. Seaborg and L.R. Morss, Vol. I, Chap. 7, p. 499, Chapman and Hall, 1986.
- [Wie 98] Wieland, E.; Spieler, P.; Werner, D., Aufbau und Inbetriebnahme eines Partikelzähl-Systems zur In-Situ Bestimmung von Partikel- und Kolloidkonzentrationen in Flüssigkeiten, PSI Internal Report, Paul Scherrer Institut, Würenlingen and Villigen, Switzerland, 1998.
- [Yar 01] Yaroshchuk, A.E., A Model for the Shift of Isoelectric Points of Oxides in Concentrated and Mixed-Solvent Electrolyte Solutions, *Journal of Colloids and Interface Science* **238**, 381, 2001.
- [Zan 92] Van Zanten, J.H. und Elimelech, M., Determination of Absolute Coagulation Rate Constants by Multiangle Light Scattering, *Journal of Colloid and Interface Science* **154**(1), 1, 1992.
- [Zel 65] Zeldovich, Ya.B. und Raizer, Yu.P., Cascade Ionization of a Gas by a Light Pulse, *SOVIET Physics JETP* **20**(3), 772, 1965.
- [Zha 97] Zhao, P. und Steward, S., Literature Review of Intrinsic Actinide Colloids Related to Spent Fuel Waste Package Release Rates, LLNL Report, UCRL-ID-126039, 1997.

Veröffentlichungen und wissenschaftliche Berichte

- Bitea, C. und Marcu, Gh.: „The optimum conditions for getting shining copper deposits using the Hull cell“, Rev. Chim. 50(7), 480, 1999.
- Walther, C.; Bitea, C.; Geipel, G.; Scherbaum, F.J.: „On the Way to Element-Selective Colloid Detection. Time Evolution of Plasma Parameters“, Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6698, S. 72, Februar 2002.
- Walther, C.; Bitea, C.; Scherbaum, F.J.: „Colloid detection in trace concentrations by LIBD“, Programm Nukleare Sicherheitsforschung, Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6742, S.518, Juni 2002.
- Walther, C.; Bitea, C.; Hauser, W.; Kim, J.I.; Scherbaum, F.J.: „Laser induced breakdown detection for the assessment of colloid mediated radionuclide migration“, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 195, 374, 2002.
- Bitea, C.; Walther, C.; Kim, J.I.; Geckeis, H.; Rabung, Th.; Scherbaum, F.J.; Cacuci, D.: „Time resolved observation of ZrO₂ - colloid agglomeration“, Colloids and Surfaces A 215, 55, 2003.
- Bitea, C.; Müller, R.; Neck, V.; Walther, C.; Kim, J.I.: „Study of generation and stability of thorium (IV) colloids by laser induced breakdown detection (LIBD) combined with ultrafiltration“, Colloids and Surfaces A 217, 63, 2003.
- Walther, C.; Bitea, C.; Yun, J.I.; Kim, J.I.; Fanghänel, Th.; Marquardt, Ch.; Neck, V.; Seibert, A.: „Nanoscopic Approaches to the Aquatic Plutonium Chemistry“, The Actinide Research Quarterly, 3rd / 4th Quarter 2003.
- Degueldre, C.; Favarger, P.-Y.; Bitea, C.: „Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma - mass spectrometry“, Analytica Chimica Acta 518, 137, 2004.

Tagungsbeiträge

- Walther, C.; Bitea, C.; Scherbaum F.J.; Kim, J.I.: „In situ observation of cluster growth. Laser-Induced Breakdown Detection“, 10th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Atlanta, Georgia (USA), 11-15.10.2000.
- Bitea, C. und Walther, C.: „Zeitaufgelöste Beobachtung der Agglomeration von ZrO₂-Partikeln“, Frühjahrstagung des Arbeitskreises Atome, Moleküle, Quantenoptik und Plasmen der DPG, Berlin (Deutschland). Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, R.6, Bd.36(2001) MP1.30, 02-06.04.2001.
- Bitea, C.; Kim, J.I.; Scherbaum, F.J.; Walther, C.: „On the agglomeration behaviour of ZrO₂-colloids at trace concentrations“, 8th Internat. Conf. on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration'01), Bregenz (Österreich), 16-21.09.2001.
- Bitea, C.; Geckeis, H.; Kim, J.I.; Scherbaum, F.J.; Walther, C.: „Time resolved observation of ZrO₂-colloid agglomeration using laser induced breakdown detection“, Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Nuklearchemie, Würzburg (Deutschland), 23-29.09.2001.
- Bitea, C., Neck, V.; Müller, R.; Walther, C.; Kim, J.I.: „Study of generation and stability of thorium(IV) colloids by LIBD combined with ultrafiltration“, Proc. of Symp. C of the European Material Research Society Spring Meeting, Strasbourg (Frankreich), 18-21.06.2003.
- Fanghänel, T.; Bitea, C.; Walther, C.; Yun, J.I.; Marquardt, Ch.; Seibert, A.; Neck, V.; Kim, J.I.: „A study of colloid generation and disproportionation of Plutonium(IV) in aqueous solution by LIBD and LPAS“, Plutonium Future – The Science 2003: A Topical Conf. On Plutonium and Actinides, Albuquerque, N.M. (USA) 06-10.07.2003.
- Bitea, C.; Kim, J.I.; Marquardt, Ch.; Neck, V.; Seibert, A.; Yun, J.I.; Walther, C.: „A study of colloid generation and disproportionation of Plutonium(IV) in aquatic solutions by LIBD and LPAS“, 9th Internat. Conf. On Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration' 03), Gyeongju (Korea), 21-26.09.2003.
- Bitea, C.; Kim, J.I.; Marquardt, Ch.; Neck, V.; Seibert, A.; Yun, J.I.; Walther, C.: „A study of colloid generation and disproportionation of Plutonium(IV) in aquatic solutions by LIBD and absorption spectroscopy“, Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Nuklearchemie, München (Deutschland), 07-10.10.2003.