

# Laserspektroskopie zur Aufklärung des Umweltverhaltens von Metallen

G. Geipel

Lehrerfortbildung 2003/2004

09. Februar 2004

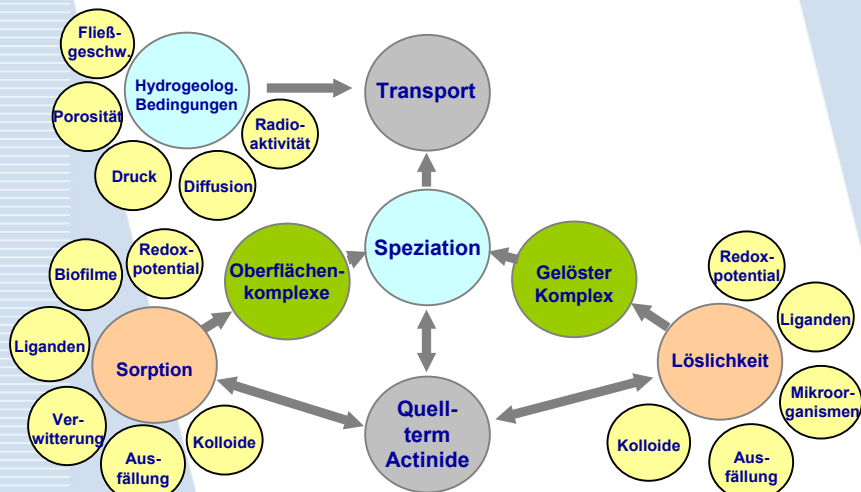
## Chemische Speziation

- Was ist Speziation ?
  - Chemischer Zustand eines Elementes unter definierten chemisch-physikalischen Bedingungen
- Wodurch wird Speziation beeinflusst ?
  - Konzentration der Elemente
  - Organische und anorganische Liganden
  - pH-Wert
  - Ionenstärke (Aktivitätskoeffizient)
  - Temperatur, Druck (Gleichgewichte mit Gasen)
  - Redoxpotential (Sauerstoffkonzentration)
  - Festphasen (Oberflächenstruktur)
  - Kolloide
  - Mikroorganismen, Pilze

# Warum Umweltverhalten aufklären ?

- Migrationsverhalten wird von der Komplexbildung der Actinide in der wässrigen Phase und der Wechselwirkung der gebildeten Komplexe mit Gesteinsoberflächen (Sorption / Oberflächenkomplexierung) bestimmt.
- Die vorhandenen Datenbanken (z.B. NEA) weisen zum Teil erhebliche Lücken auf.
- Die Konzentrationsbereiche für Actinide in umweltrelevanten Bereichen (Wismut-Bergbau, Endlagerszenarien) sind extrem niedrig.

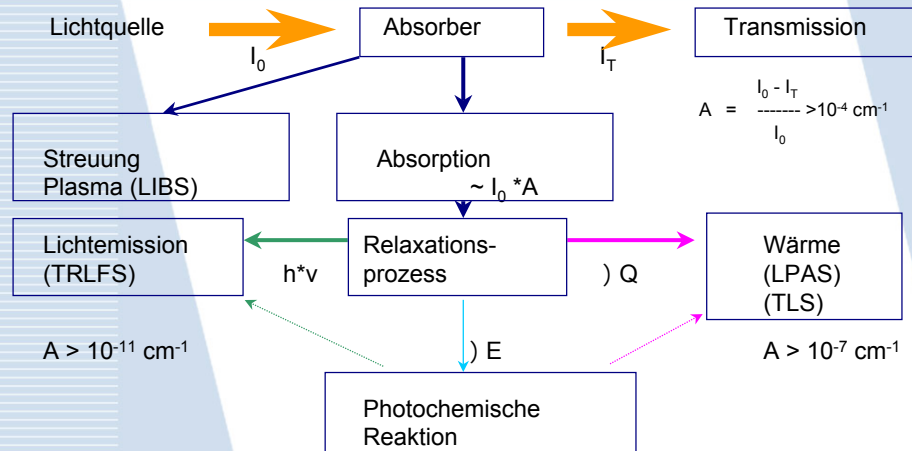
# Transportprozesse



# Vorteile spektroskopischer Methoden

- Kein Eingriff in das System während der Messung notwendig (z.B. elektrochemische Methoden)
- Nichtinvasive Methoden (keine Anfärbereagenzien)
- Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten erfolgt aus der Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften
- Spezies und deren Konzentration direkt bestimmbar
- Laserinduzierte Methoden erreichen auf Grund der Intensität der Lichtquelle Nachweisgrenzen  
 $\epsilon \cdot c \leq 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$   
 (konventionelle Technik  $\epsilon \cdot c \geq 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )

# Physikalisches Grundprinzip



# Laserspektroskopische Methoden im IRC

## • Messung der Absorption

(Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie)

- Uran(VI)-karbonate (bei Raumtemperatur)
- Uran(IV)
- Neptunium(III), (IV), (V) und (VI)
- Plutonium(III), (IV), (V) und (VI)
- Americium(III)

## • Messung der Fluoreszenz

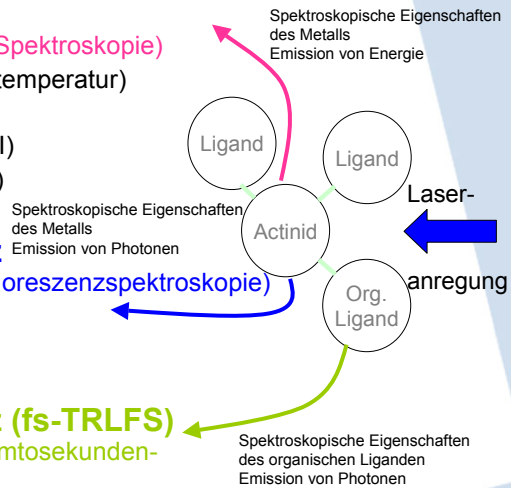
(Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie)

- Uran(VI) und Uran(IV)
- Americium(III)
- Curium(III)

## • Messung der Fluoreszenz (fs-TRLFS)

(Zeitaufgelöste Laserinduzierte Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie)

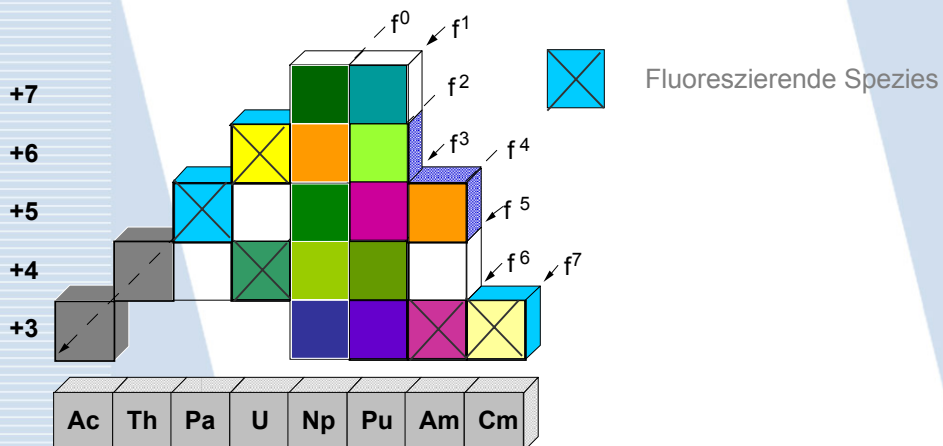
- organische Komplexligenanden



Forschungszentrum Rossendorf  
Institute of Radiochemistry

Mitglied der Leibniz-Gemeinschaft

# Optische Eigenschaften der Actinide



Forschungszentrum Rossendorf  
Institute of Radiochemistry

Mitglied der Leibniz-Gemeinschaft

## Welche Methoden sind für 5f-Elemente geeignet ?

- Messung der Absorption (LIPAS, TLS)
  - Uran(VI)-karbonate
  - Uran(IV)
  - Neptunium(III), (IV), (V) und (VI)
  - Plutonium(III), (IV), (V) und (VI)
  - Americium(III)
- Messung der Fluoreszenz (TRLFS, LFS)
  - Uran(VI) (nicht für Karbonate)
  - Uran(IV)
  - Americium(III)
  - Curium(III)
  - Fluoreszenz emittierende organische Komplexligenanden

## Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie

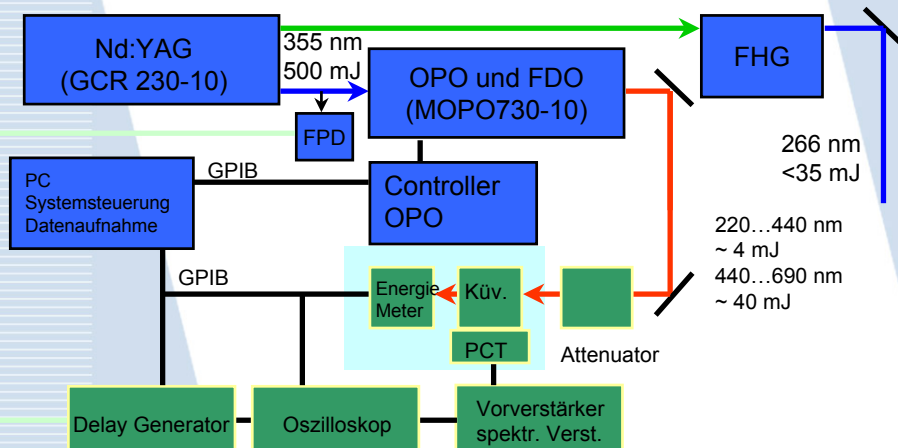
**Photoakustischer Effekt =  
Erzeugung von Schall nach Absorption  
modulierten Lichtes**

**Entdeckt durch G. Bell 1880**

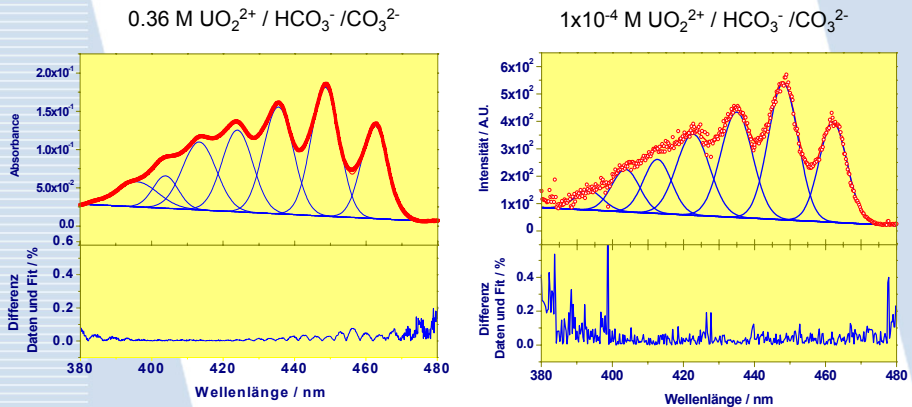
# Methoden (I)

- Absorptionsspektroskopie
  - Messung der bei der strahlungslosen Deaktivierung freierwerdenden Energie. Diese ist der Absorption proportional. Die freierwerdende Energie bedingt eine örtlich begrenzte Erwärmung. Die damit verbundene Ausdehnung verursacht eine Druckänderung.
    - Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie (LIPAS)
  - Messung der, aus der obengenannten Erwärmung, resultierenden Änderung des Brechungsindizes in der Lösung mit Hilfe eines „Probelichtstrahles“
    - Laserinduzierte Thermische Linse
    - Laserinduzierte Thermische Ablenkung

## Schema Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie



## Vergleich UV-VIS und LIPAS Spektroskopie



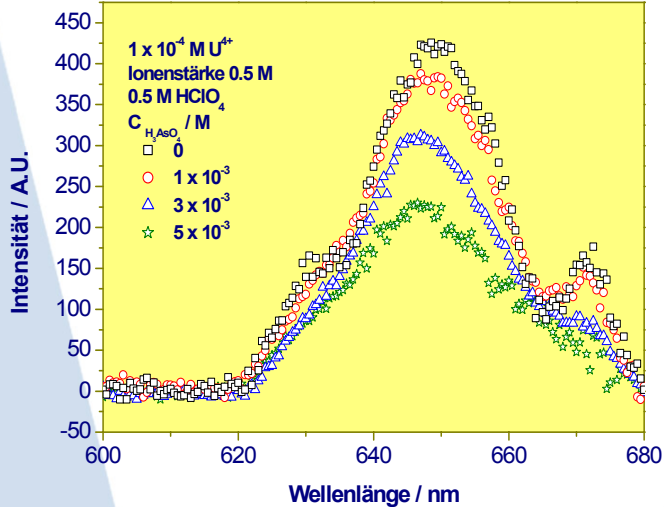
Geringe Unterschiede begründet in:  
Anzahl der Meßpunkte bei UV-VIS 10 mal größer  
Energienmessung LIPAS

## Photoakustische Parameter von Actiniden

Ion	Oxidations- zustand	Ab. Maximum nm	M.Abs.Koeff. $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Nachweisgrenze M	ppm
Am	(III)	503	380	$1 \cdot 10^{-8}$	0.003
Pu	(III)	600	38	$1 \cdot 10^{-7}$	0.03
Pu	(IV)	470	55	$1 \cdot 10^{-7}$	0.03
Pu	(V)	568	19	$5 \cdot 10^{-7}$	0.10
Pu	(VI)	830	550	$1 \cdot 10^{-8}$	0.003
Np	(V)	980	395	$1 \cdot 10^{-8}$	0.003
U	(IV)	650	58	$1 \cdot 10^{-7}$	0.03
U	(VI)	415	8	$1 \cdot 10^{-6}$	0.20

# Laser-Induzierte Photoakustische Spektren

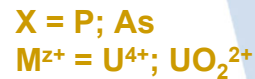
## Uran(IV) - Arsenat System



## Komplexbildung – Chemisches Gleichgewicht



$$K = \frac{[\text{M}(\text{H}_{(3-y)}\text{XO}_4)_x^{(z-xy)+}] \cdot [\text{H}^+]^{xy}}{[\text{M}^{z+}] \cdot [\text{H}_3\text{XO}_4]^x}$$



$$\log \frac{[\text{M}(\text{H}_{(3-y)}\text{PO}_4)_x^{(z-xy)+}]}{[\text{M}^{z+}]} = \log K' + x \log [\text{H}_3\text{XO}_4]$$

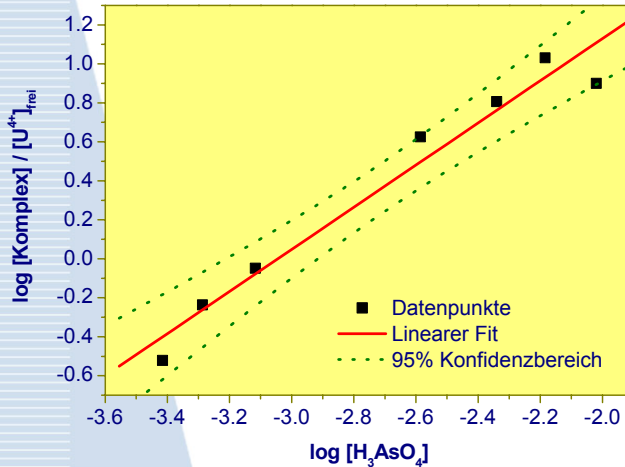
$$\log K' = \log K - xy \log [\text{H}^+]$$

- Bestimmung zweier unabhängiger Variablen x; y durch Änderung
  - der  $\text{H}_3\text{XO}_4$  Konzentration bei konstantem  $[\text{H}^+]$  für x
  - und der  $\text{H}^+$  Konzentration für y
- Extrapolation auf “unendliche Verdünnung”



## Validierung der Komplexbildung

### Bestimmung der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Arsenatmoleküle



Ionenstärke 0.5 M  
0.25 M HClO<sub>4</sub>

log K' = 3.29 ± 0.27\*  
Anstieg = 1.08 ± 0.10  
R<sup>2</sup> = 0.96

## Berechnung der Stabilitätskonstanten



P            log K<sup>0</sup> = 3.53 ± 0.09

As           log K<sup>0</sup> = 3.34 ± 0.04



P            log β<sup>0</sup> = 21.70 ± 0.04

As           log β<sup>0</sup> = 20.60

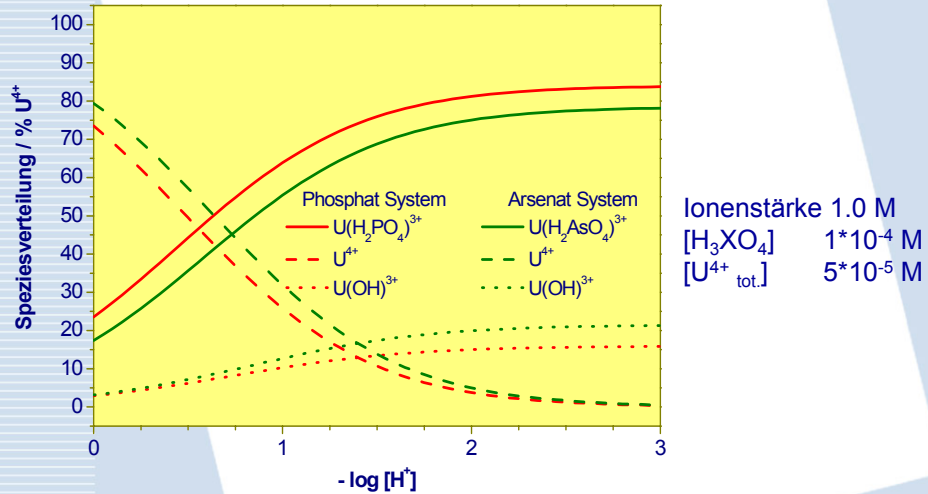


P            log β<sup>0</sup> = 25.23 ± 0.13

As           log β<sup>0</sup> = 23.94 ± 0.08

G. Geipel, G. Bernhard, V. Brendler; Complex Formation of Uranium(IV) with Phosphate and Arsenate in B.-J. Merkel, B. Planer-Friedrich, Chr. Wolkersdorfer (editors): Uranium in the Aquatic Environment, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 2002, p. 373

# Speziationsdiagramm

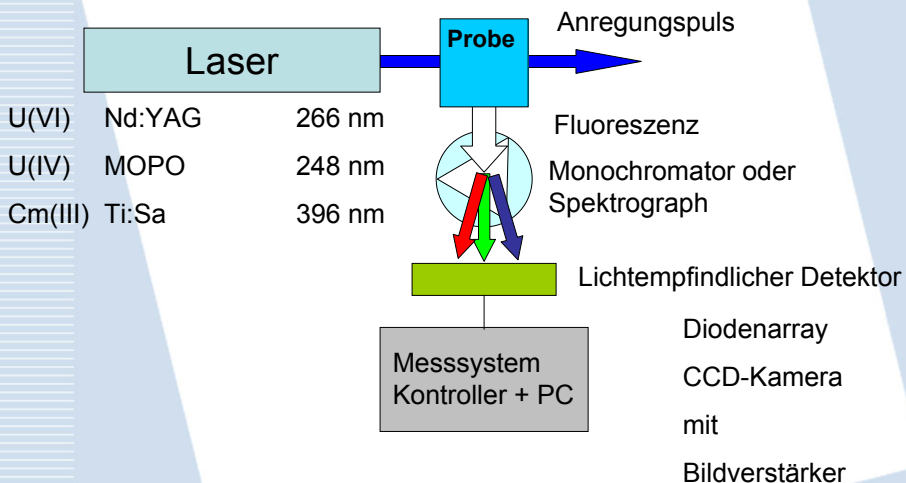


## Zeitaufgelöste Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

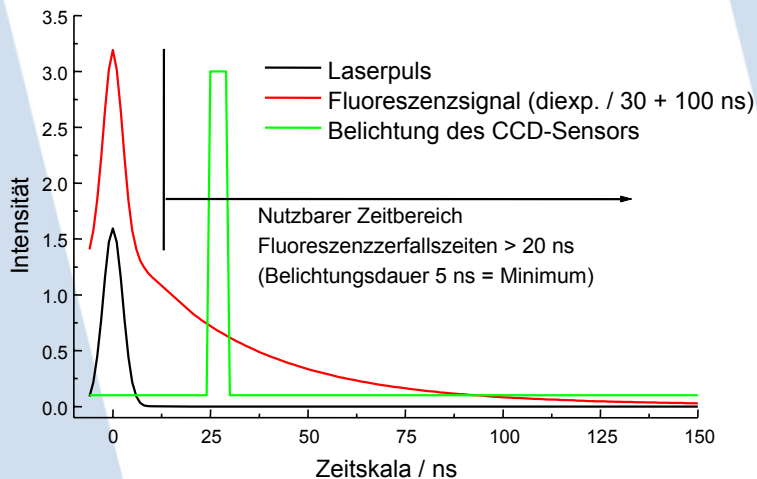
## Methoden (II)

- Fluoreszenzspektroskopie
  - Messung der aus einer angeregten Probe emittierten Photonen
    - Detektion
      - Spektrale Auflösung des Emissionssignals mittels Gitterspektrographen
      - nicht zeitauflösend
        - » PMT (scannen der spektralen Intensitätsverteilung)
        - » Diodenarray
      - zeitauflösend
        - » zwei unterschiedliche Verfahren
        - » Phasenverschiebung zwischen moduliertem Anregungsstrahl und gemessenem Fluoreszenzsignal (frequency domain)
        - » Zeitliche Verschiebung der Messung gegenüber dem Anregungspuls (time domain, Boxcartechnik)

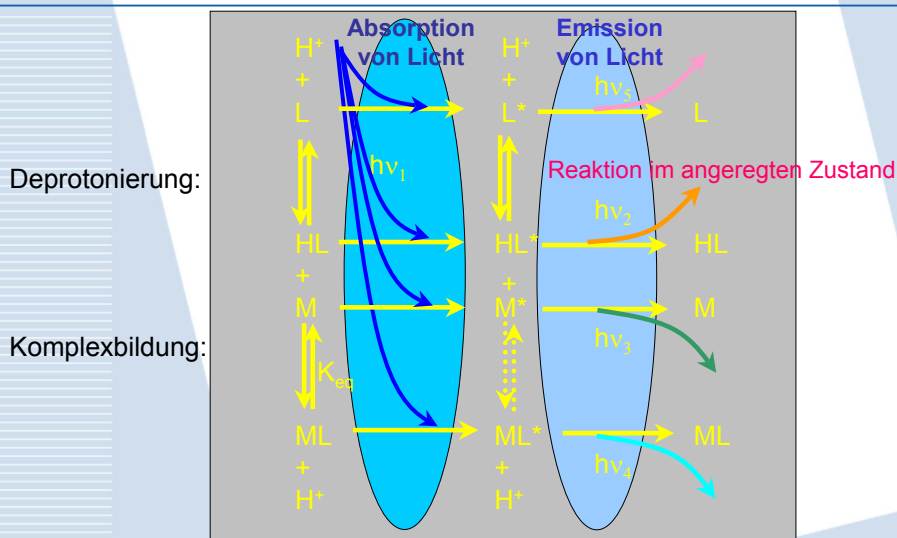
## Grundprinzip der Fluoreszenzmessung



## Zeitschema der Boxcar-Technik



## Lichtabsorption und Emission



## Nachweisgrenzen für Fluoreszenzspektroskopie

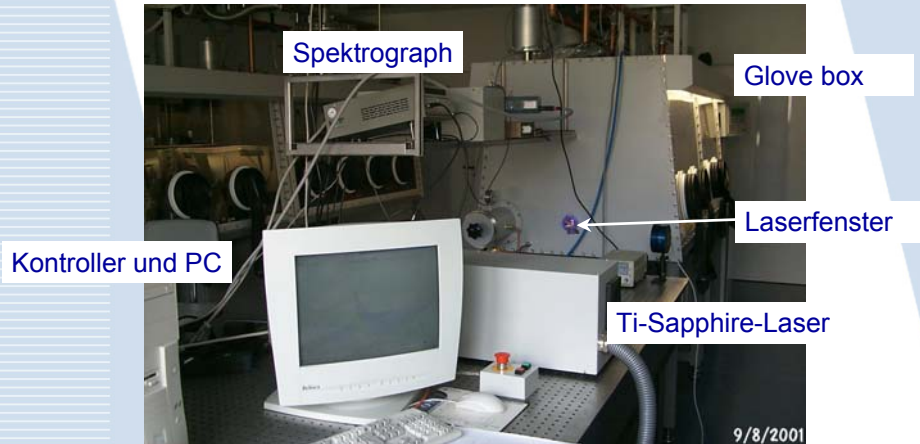
Ion	TRLIFS	LIPAS
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1x10 <sup>-10</sup> Mol/l	1x10 <sup>-6</sup> Mol/l
U <sup>4+</sup>		1x10 <sup>-7</sup> Mol/l
Np-(V)		1x10 <sup>-8</sup> Mol/l
Pu-(IV)		1x10 <sup>-7</sup> Mol/l
Am-(III)	1x10 <sup>-9</sup> Mol/l	1x10 <sup>-8</sup> Mol/l
Cm-(III)	2x10 <sup>-11</sup> Mol/l	
Nd-(III)	3x10 <sup>-7</sup> Mol/l	1x10 <sup>-5</sup> Mol/l
Eu-(III)	1x10 <sup>-12</sup> Mol/l	

Speziationsuntersuchungen erfolgen in der Regel bei höheren Konzentrationen

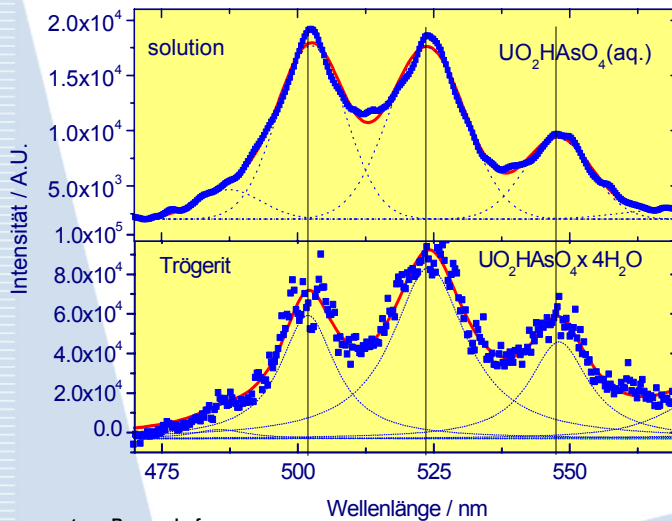
## Fluoreszenzspektroskopische Daten aquatischer Uran(VI) Spezies (Auswahl)

Spezies	Fl-lebensd./ μs	Emissionsmaxima / nm				
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1.7 +/- 0.2	473	488	510	533	558
UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	32.8 +/- 2.0	480	497	518	541	566
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.03 +/- 0.005	489	501	522	542	
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.7 +/- 0.3	478	494	515	538	563
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	11.0 +/- 1.0	478	494	515	538	563
UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>4-</sup>	18.3 +/- 1.0	478	494	515	538	563
UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	12.3 +/- 1.2	478	494	514	539	563
UO <sub>2</sub> (HAsO <sub>4</sub> )	0.1 < τ < 1.0			504	525	547
UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	38.3 +/- 3.5	481	497	518	541	571
UO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	14.0 +/- 1.3		494	517	541	565
UO <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> )						
Ca <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.065 +/- 0.015	464	484	504	526	547

# TRLFS-System für Curium Untersuchungen

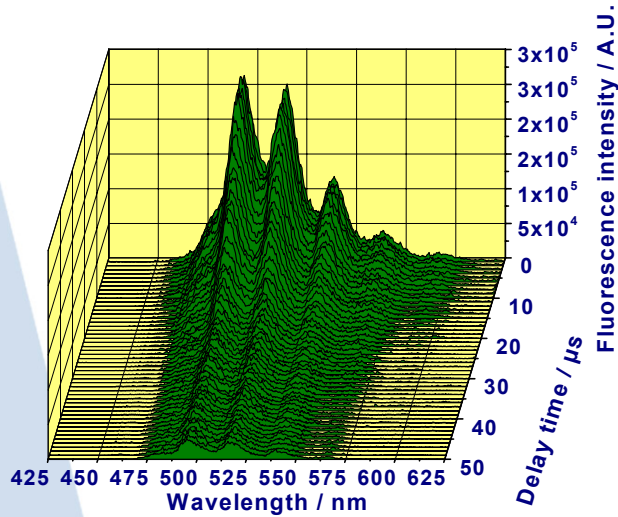


## Fluoreszenzspektren Gelöste und feste Uranyl-Arsenato-Spezies

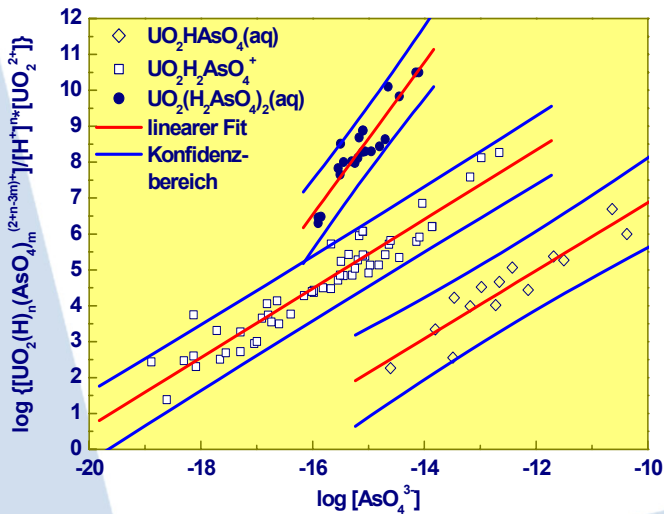


# Zeitaufgelöstes Fluoreszenzspektrum

$5 \times 10^{-6} \text{ M UO}_2^{2+}$ ,  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M H}_3\text{AsO}_4$ , pH = 2.5



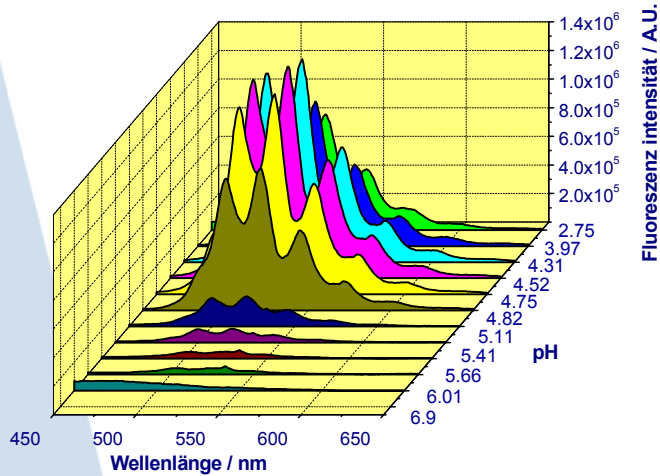
# Validierung der Komplexbildung Uran (VI) und Arsenat



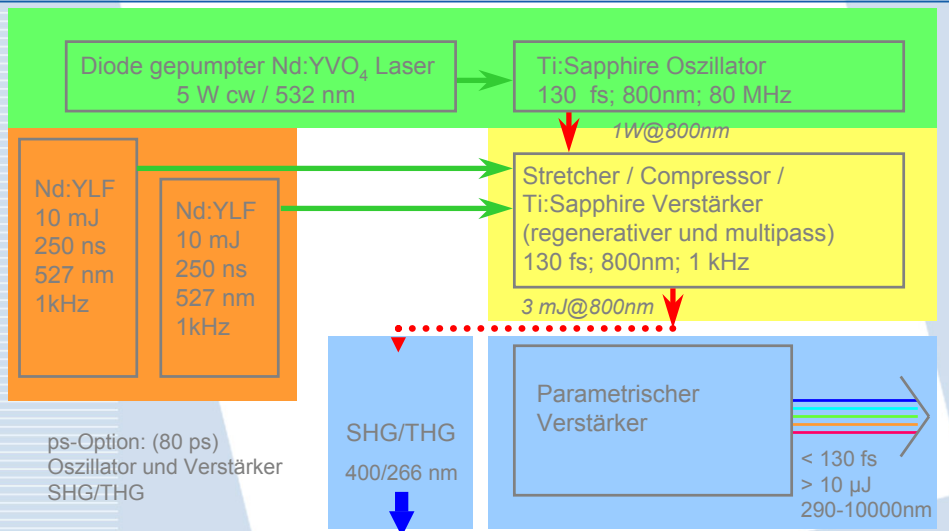




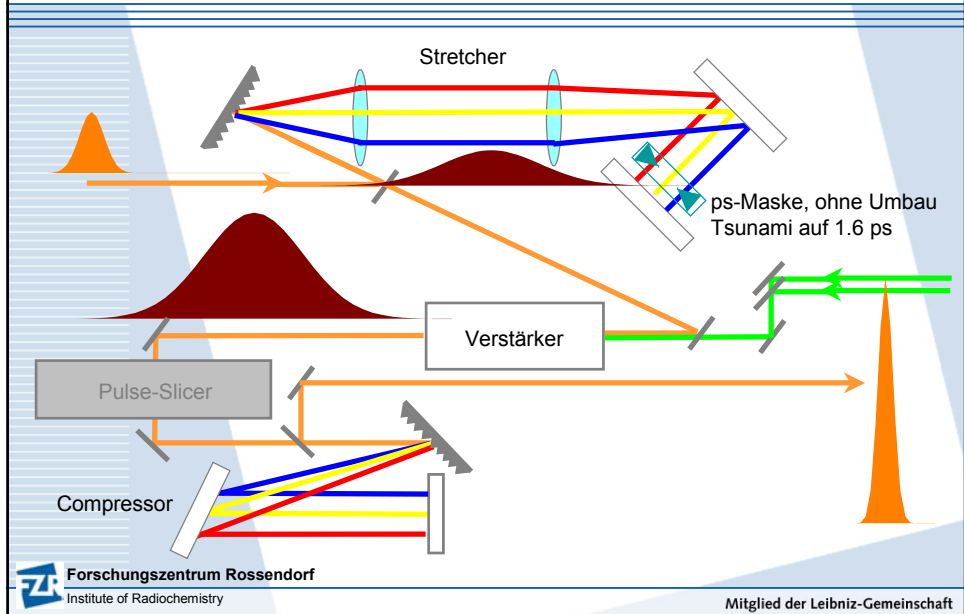
# Fluoreszenzspektren als Funktion des pH Veränderung der Speziation



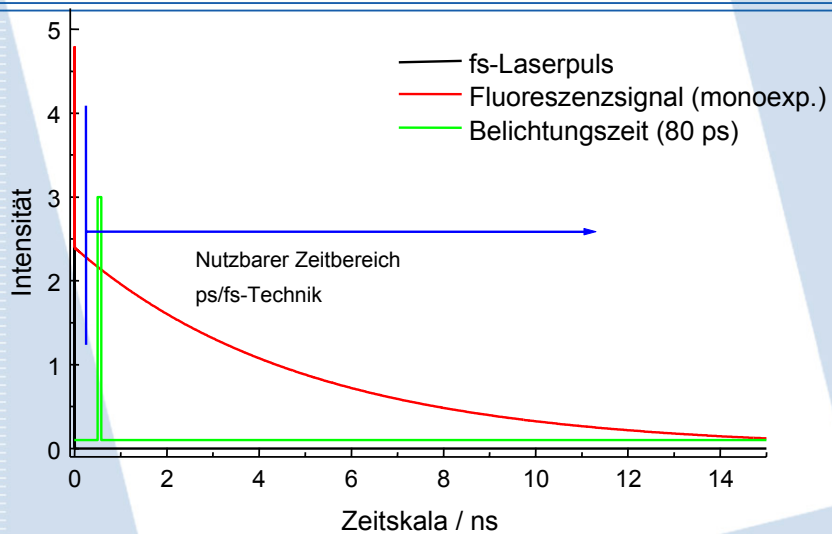
# Schema fs-Lasersystem für Kurzeitspektroskopie



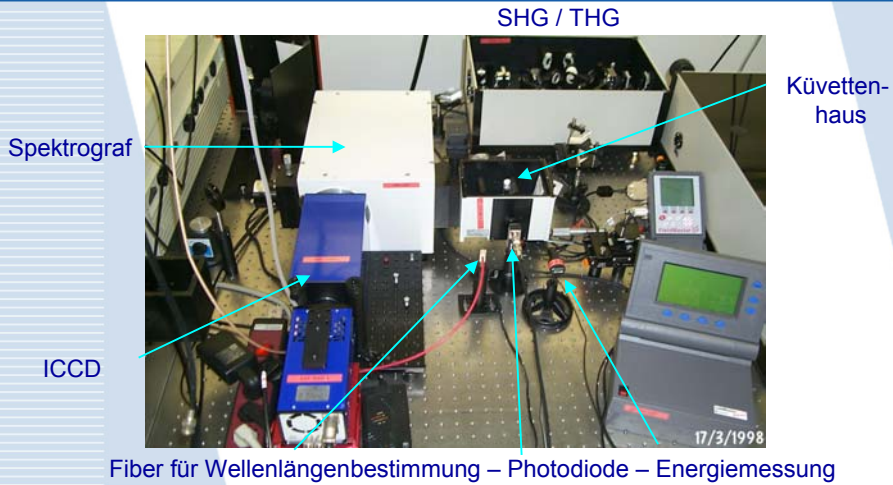
## Prinzip der Lichtverstärkung (Regenerativer Verstärker)



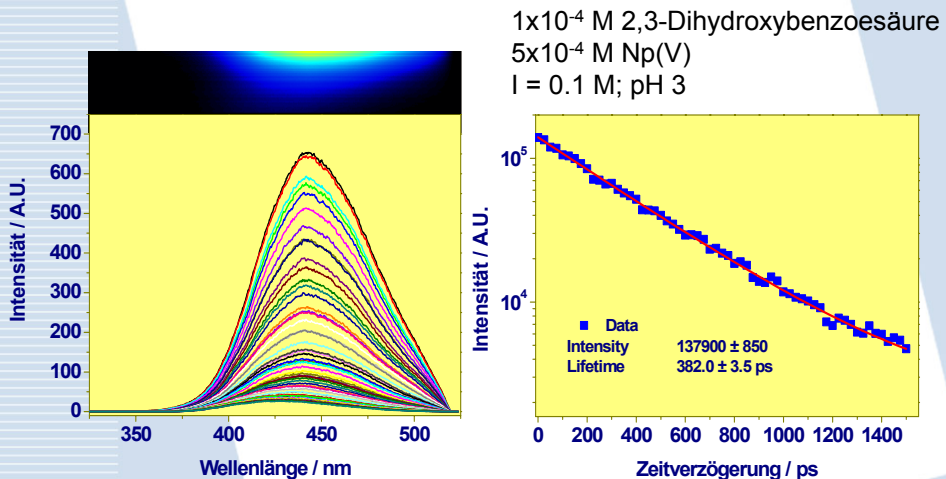
## Zeitschema der Boxcar-Technik



# Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie (Fluoreszenzzerfallszeiten < 20 ns)

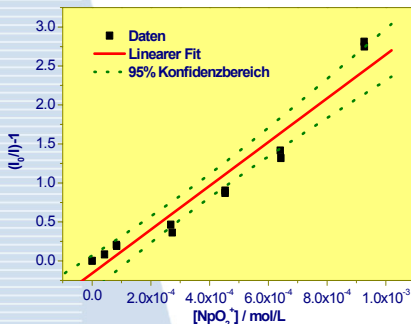


## Neptunium(V) und 2,3-Dihydroxybenzoesäure bei pH 3.0



# Neptunium(V) und 2,3-Dihydroxybenzoesäure bei pH 3.0 (II)

## Stern-Volmer-Gerade



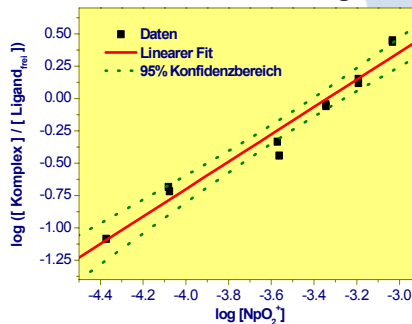
Experimentelle Daten:

Anregungswellenlänge 320 nm

Emissionsmaximum 440 ± 2 nm

Fluoreszenzzerfallszeit 368 ± 26 ps

## Validierung



Ergebnisse :

Geradenanstieg 1.05 ± 0.07

Bildungs-  
konstante log K = 3.42 ± 0.06

## Ergebnisse der Komplexbildungsreaktion

### Neptunium(V) - 2,3 Dihydroxobenzoesäure

pH	Anstieg	log K	Anstieg	log K
3.0	1.05 ± 0.07	3.42 ± 0.06		
4.0	1.5 ± 0.65	3.13 ± 0.15		
5.0	1.21 ± 0.14	3.28 ± 0.06		
6.0			1.67 ± 0.10	6.89 ± 0.03
7.0			1.94 ± 0.18	7.06 ± 0.06

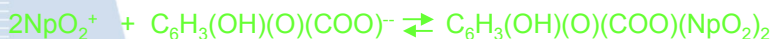
- Bei pH-Werten < 5 erfolgt die Komplexbildung entsprechend



mit einer Bildungskonstante

$$\log K_{11} = 3.33 \pm 0.04.$$

- Bei pH > 5 wird ein zweiter Komplex entsprechend der Reaktion

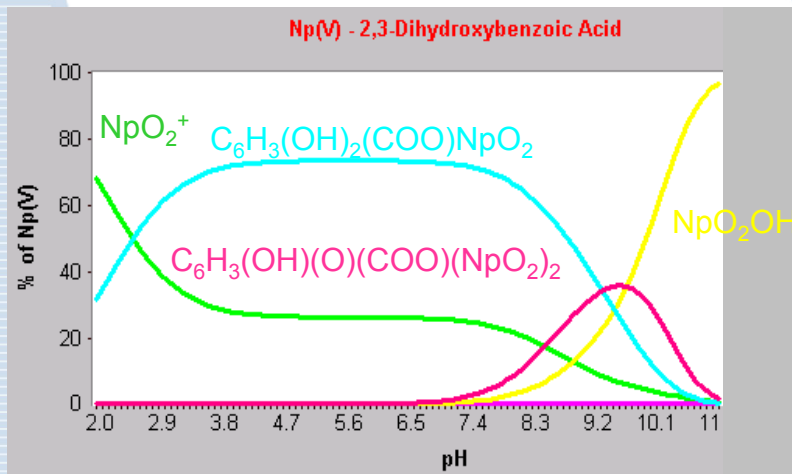


gebildet. Die Bildungskonstante für diesen Komplex beträgt

$$\log K_{12} = 6.92 \pm 0.03.$$

# Speziationsdiagramm

$5 \times 10^{-3} \text{ M NpO}_2^+$ ;  $5 \times 10^{-3} \text{ M C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{COO})^-$ ;  $I = 0.1 \text{ M}$



# Zusammenfassung

- Laserinduzierte spektroskopische Methoden sind wichtige Hilfsmittel für die Untersuchung der Wechselwirkung der Actiniden mit komplexbildenden Liganden.
- Diese Methoden erlauben die Untersuchung der Wechselwirkungen der Actinide in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen.