

**Redoxspeziation von endlagerrelevanten
Elementen mit Hilfe von Trennmethode
gekoppelt an ein Massenspektrometer mit
induktiv gekoppeltem Plasma**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Carl-Heinrich Graser

aus

Schweinfurt

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper
Referent: Prof. Dr. Horst Geckeis
Korreferent: Prof. Dr. Petra Panak
Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2015

Ich versichere hiermit wahrheitsgemäß, die Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bereits bekannten Hilfsmittel selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer unverändert oder mit Abänderungen übernommen wurde.

1	Abstract	5
2	Kurzfassung	7
3	Einleitung	9
4	Kenntnisstand der Literatur	13
4.1	Aquatische Chemie	13
	Die Stabilität der verschiedenen Oxidationsstufen	15
	Redoxchemie von Plutonium	16
	Redoxchemie von Neptunium.....	17
	Redoxchemie des Eisens.....	18
	Löslichkeit und Hydrolyse	20
	Löslichkeit und Hydrolyse von Neptunium und Plutonium.....	21
	Löslichkeit und Hydrolyse von Eisen	23
4.2	Analytik	27
	Analytik von Radionukliden im Spurenkonzentrationsbereich	27
	Techniken zur Analyse von Redoxspezies.....	33
	Redoxspeziation mit CE – ICP – MS.....	39
	Redoxspeziation mit IC – ICP – MS.....	42
	Die Kapillarelektrophorese als Trenneinheit.....	43
	Die Ionenchromatographie als Trenneinheit	49
	Die ICP – MS als Detektionseinheit	54
	Allgemeine Eigenschaften der ICP – MS	54
	Funktionsweise und instrumenteller Aufbau	55
	Andere in der Arbeit verwendete Detektionsmethoden für die Kapillarelektrophorese	63
	Optische Detektionsmethoden	63
	Kontaktlose Leitfähigkeitsmessung (ccd).....	64
5	Experimenteller Teil	66
5.1	Speziationsanalysen mit CE – SF – ICP – MS	66
	Allgemeines	66
	Radiometrische und spektroskopische Analysen.....	66

Stammlösungen.....	67
Überprüfung der Redox – Speziation mit Flüssig – Flüssig Extraktion.....	74
Kapillarelektrophorese	76
Kopplungs – Interface.....	77
SF – ICP – MS	78
Quantifizierung	78
Probenpräparation und Messung unter Schutzgas	78
5.2 Speziationsanalysen mit IC – ICP – MS.....	78
Stammlösungen und Eluent.....	78
Allgemeines	79
Ionenchromatographiesäule und HPLC – Pumpe	79
Q – ICP – MS.....	80
Probenpräparation und Messung unter Schutzgas	80
6 Ergebnisse und Diskussion	81
6.1 CE – SF – ICP – MS.....	81
Optimierung der Kopplungsparameter.....	81
Bestimmung der elektrophoretischen Mobilitäten	86
Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	91
Redox – Speziation von Eisen.....	93
Trennung von Eisenspezies als o-phen/EDTA – Komplexe	93
Trennung von Eisenspezies als PADAP – Komplexe.....	94
Methodenvalidierung anhand der Eisenredoxspeziation.....	97
Berechnung des Redoxpotentials aus Speziationsdaten	100
Speziationsanalysen in unterschiedlichen Experimenten mit CE – SF – ICP – MS	102
Redoxspeziation von Stammlösungen	102
Redoxspeziation in Sorptionsexperimenten.....	105
Redoxstudien im Chinon/Hydrochinon- und Fe(II) – system.....	108
6.2 IC – Q – ICP – MS	112
Bestimmung der charakteristischen Laufzeiten	112
Bestimmung der Nachweisgrenze.....	116
Uranredoxspeziation im Hoagland – Nährmedium.....	118

6.3 Vergleich der Eisenanalysen mittels IC und CE gekoppelt an eine ICP – MS.....	119
6.4 CE – CCD.....	122
6.5 CE – UV/Vis.....	124
7 Zusammenfassung	126
8 Literaturverzeichnis	129
9 Abbildungsverzeichnis	137
10 Tabellenverzeichnis	141
Anhang	142
A.1 Kalibrationsgeraden von Plutonium, Neptunium und Eisen	143
A.2 UV/Vis – NIR Daten[15]	145
A.3 Elektropherogramme der Kalibrationsstandards.....	146
11 Publikationsliste	150

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Horst Geckeis für die Themenstellung und die fachlichen Diskussionen bedanken. Des Weiteren möchte ich mich für die interessanten Gespräche zur Wissenschaft und die guten Hilfestellungen bedanken, welche meine Ausbildung deutlich und positiv beeinflusst haben.

Meinen wissenschaftlichen Betreuern, Dr. Christian Marquardt, Dr. Nidhu Lal Banik, Dr. Rémi Marsac und Dr. Markus Lagos bin ich für die intensive fachliche Anleitung und für die große Freiheit bei der Nutzung des ICP – Massenspektrometers zu großem Dank verpflichtet.

Desweiteren möchte ich Cornelia Walschburger, Kerstin Bender und Frank Geyer für hilfreiche Tipps und für die Konzentrationsbestimmung meiner Stammlösungen danken.

Zudem möchte ich mich bei Dr. Jean Aupiais für tiefere Einblicke in die Leistungsfähigkeit der gekoppelten Kapillarelektrophorese bedanken.

Für das überaus angenehme Arbeitsklima und die sich daraus entwickelnden Freundschaften im INE möchte ich allen Kollegen herzlich danken.

Meinen Studienfreunden Manuela Wallesch, Katja Hinz, Daniel Volz und Andreas Schnurr bin ich für die – nicht nur – fachlichen Diskussionen und die Unterstützung in allen Belangen, sehr dankbar.

Meinen Eltern danke ich für die geduldige ideelle und finanzielle Unterstützung, ohne die mir das Studium nicht möglich gewesen wäre.

Meiner Schwester Lilian möchte ich für die packenden Motivationsansprachen danken, die mich durch einige „Löcher“ trugen.

Ein besonders herzlicher Dank geht an meine Frau Vanessa und meinem Sohn Carlo, die mir in allen Lebenslagen ihre ganz große Liebe zuteilwerden lassen. Ohne Euch wäre alles nichts!

1 ABSTRACT

The long-term safety assessment for nuclear waste repositories requires a detailed understanding of the chemistry of actinide elements in the geosphere. The development of advanced analytical tools is required to gain detailed insights into actinide redox speciation in a given system. The mobility of radionuclides is mostly determined by the geochemical conditions which control the redox state of radionuclides. Besides the long-lived radionuclides plutonium (Pu) and neptunium (Np), which are key elements in high level nuclear waste, iron (Fe) represents a main component in natural systems controlling redox related geochemical processes. Analytical techniques for determining oxidation state distribution for redox sensitive radionuclides and other metal ions often have a lack of sensitivity. The detection limits of these methods (i.e. UV/vis, TRLFS, XANES) are in general in the range of $\geq 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As a consequence ultrasensitive new analytical techniques are required.

Capillary electrophoresis (CE) and ion chromatography (IC) are powerful separation methods for metal ions. In the course of this thesis different speciation method for iron, neptunium and plutonium were optimized. With the optimized setup redox speciation analysis of these elements in different samples were done.

Furthermore CE hyphenated to inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (CE – ICP – SF – MS) was used to measure the redox speciation of Pu (III, IV, V, VI), Np (IV, V, VI) and Fe (II, III) at concentrations lower than $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. CE coupling and separation parameters such as sample gas pressure, make up flow rate, capillary position, auxiliary gas flow, as well as the electrolyte system were optimized to obtain the maximum sensitivity. The method's detection limits are $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ for Np and Pu. The various oxidation state species of Pu and Np in different samples were separated by application of an acetate based electrolyte system.

The separation of Fe (II) and Fe (III) was investigated using different organic complexing ligands, EDTA and o-phenanthroline. For the Fe redox system, a limit of detection of $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ was calculated.

An improvement for the recovery values of the analytes was achieved by lowering the surface tension of the make up electrolyte. To determine the performance of the method a comparison of the speciation results with other methods like UV/vis, solvent extraction and thermodynamical calculations was done.

Abstract

The reproducibility of the method was examined and the linearity of the calibration in trace concentration levels was determined. To identify the redox species in different samples the electrophoretic mobilities of the analytes were calculated.

Additional experiments to determine the redox species distribution of uranium and iron were done by hyphenating an ion chromatography column to a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (Q – ICP – MS). This method was applied to determine the redox species distribution of dissolved uranium in a fertilizer solution.

With the data derived from iron experiments with CE – ICP – MS and IC – ICP – MS the characteristic values of both methods like separation times and detection limits were compared. The comparison of the performance of both methods was done by contrasting the linearity of calibration, analytical precision and recoveries.

2 KURZFASSUNG

Die Entsorgung radioaktiver Abfälle, die bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie anfallen, stellt auf nationaler und internationaler Ebene eine wissenschaftlich – technische und gesellschaftlich – politische Herausforderung dar. Ein wesentlicher Aspekt für den Sicherheitsnachweis eines Endlagers ist die Gewährleistung des sicheren Einschlusses des nuklearen Materials. Bei einer Langzeitsicherheitsabschätzung für ein Endlager für radioaktive Abfälle ist zur Bewertung der Mobilität radioaktiver Elementspezies die Kenntnis geochemischer Prozesse sowie entsprechende thermodynamische Größen bzgl. Löslichkeit, Redox – Verhalten und Komplexbildung mit verschiedenen Liganden von fundamentaler Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Technik zum Spurennachweis der Redoxspezies von Plutonium, Neptunium und Eisen weiterentwickelt und in verschiedenen Experimenten angewendet.

Dazu wurden eine Kapillarelektrophorese (CE) mit einem hochauflösenden Sektorfeld Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (SF – ICP – MS) kombiniert. Durch Optimierung der Trennparameter konnte die Trennung der Plutoniumoxidationsstufen III bis VI und die Trennung der Neptuniumoxidationsstufen IV bis VI binnen 15 Minuten mit einer Nachweisgrenze von $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durchgeführt werden. Die Trennung der Eisenoxidationsstufen II und III gelang durch Komplexbildung mit 1,10-Phenanthrolin und EDTA in weniger als 5 Minuten mit einer Nachweisgrenze von $5\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Durch Verringerung der Oberflächenspannung der make up Lösung wurde eine Minimierung der Sorption im Probenzuführungssystem erreicht und der Wiedererhalt des Analyten optimiert. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch Vergleichsmessungen mit flüssig – flüssig Extraktion und UV/Vis – Spektroskopie, sowie durch thermodynamische Berechnungen untermauert.

Die Reproduzierbarkeit der Methode und die Linearität der Kalibration im Spurenkonzentrationsbereich wurden bestimmt. Zur Identifizierung der Elementspezies im Trennsystem wurden die elektrophoretischen Mobilitäten der Analyten berechnet. Die Methoden wurden angewandt, um den Redoxzustand verschiedener Actiniden sowie Eisen in Lösungen zu charakterisieren. Unter anderem wurde die Oxidationsstufe von Actinidionen im Kontakt mit Tonsteinoberflächen sowie das Redoxverhalten von Plutonium in Gegenwart von Fe(II) – Ionen in homogener Lösung verfolgt.

Kurzfassung

Weitere Studien zur Redoxspeziesanalyse von Uran und Eisen wurden mit Hilfe einer Ionenchromatographiesäule, welche mit einem Quadrupol Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (Q – ICP – MS) verbunden wurde, durchgeführt. Diese Methode fand Anwendung in der Uranredoxspeziation in einem Pflanzennährmedium. Die Daten dieses Experiments sollen als Grundlage für die Verfolgung von Aufnahme und Einbauprozessen von Actiniden in pflanzliche Organismen im Rahmen radioökologischer Studien dienen.

An Hand der Ergebnisse der Eisenredoxspeziationen mittels Kapillarelektrophorese und Ionenchromatographie wurden die analytischen Kenngrößen dieser Methoden wie Trennzeiten und Nachweisgrenzen verglichen. Die Leistungsfähigkeit beider Methoden konnte durch den Vergleich von Linearität der Kalibration, Präzision und Wiedererhalt bewertet werden.

3 EINLEITUNG

Radionuklide werden in vielfältiger Art und Weise in Deutschland genutzt. Zum einen zur Energiegewinnung durch die neutroneninduzierte Urankernspaltung, aber auch im Rahmen diverser Forschungsvorhaben, industrieller und medizinischer Anwendungen. Dies führt zu einer Anhäufung von radioaktiven Reststoffen und Abfällen, die größtenteils aus Zerfalls-, Spalt- und Aktivierungsprodukten oder Actinid – Zerfallsketten aus der Kernenergienutzung bestehen. Bis zum Jahr 2040 wird der Anfall derartiger Stoffe auf ein Gesamtvolumen von ca. 300000 m³ geschätzt.[1] Diese Abfall- und Reststoffe bestehen aus den unterschiedlichsten Materialien wie zum Beispiel kontaminierte Arbeitskleidung, medizinische Radionuklidquellen, kontaminiertem oder aktiviertem Bauschutt vom Rückbau kerntechnischer Anlagen, abgebrannten Kernbrennstoffen und Abfällen aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen.

Diese Stoffgemische enthalten Radionuklide mit einer großen Bandbreite an Halbwertszeiten, von kurzlebigen Spalt- bis zu langlebigen Aktivierungsprodukten, die in unterschiedlichsten Konzentrationen vorliegen. In einigen Materialien ist der Anteil an langlebigen Isotopen so gering, dass der Zerfall zu stabilen Isotopen nur sehr wenig zur Gesamtaktivität beiträgt. Diese Materialien müssen für überschaubare Zeiträume sicher eingeschlossen werden. In anderen Materialien ist die Gesamtaktivität der langlebigen Isotope sehr groß, was einen sicheren Einschluss über lange Zeit bedingt. Hierbei handelt es sich um Zeiträume, die sich nur mit geologischen Zeitskalen erfassen lassen.

Das Volumen der schwach oder mittelaktiven Abfällen, bzw. Abfällen mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung beträgt dabei etwa 90 % des Gesamtvolumens aller radioaktiven Abfälle. Dieser Teil soll im Schacht Konrad bei Salzgitter entsorgt werden. Für hochaktive Abfälle, also Wärme entwickelnde Abfälle, die hauptsächlich aus abgebrannten Kernbrennstoffen und verglasten hochaktiven Abfällen aus der Wiederaufbereitung stammen, ist in Deutschland noch kein Endlagerstandort ausgewählt worden. Für die seit 2011 beschlossenen Restlaufzeiten der Kernkraftwerke wird ein Anfall von ca. 29000 m³ Wärme entwickelnder Abfälle bis 2040 gerechnet, was in etwa einem Würfel mit 31 Meter Kantenlänge entspricht.

Trotz des relativ geringen Volumens enthält der hochaktive Teil des Abfalls mehr als 99 % der Gesamtaktivität der radioaktiven Abfallstoffe. Der Hauptbestandteil des abgebrannten Kernbrennstoffs ist Urandioxid, UO₂. Der prozentuale Anteil an Spaltprodukten, die den Hauptteil der Wärmeleistung nach der Entnahme aus dem

Einleitung

Reaktor liefern, beträgt je nach Abbrand ca. 3.3 %. Diese Fraktion besteht aus Elementen der Kernladungszahlen 34 (Se) bis 64 (Gd) (siehe Abbildung 1). In dieser Fraktion sind die Isotope im Bereich der Massenzahlen 90 (^{90}Sr , ^{99}Tc , etc.) und 130 (^{131}I , ^{133}Ba , ^{137}Cs , etc.) am häufigsten vertreten.

1 IA 11A 1 H Hydrogen 1.008	2 IIA 2A 4 Be Beryllium 9.012	13 IIIA 3A 5 B Boron 10.811	14 IVA 4A 6 C Carbon 12.011	15 VA 5A 7 N Nitrogen 14.007	16 VIA 6A 8 O Oxygen 15.999	17 VIIA 7A 9 F Fluorine 18.998	18 VIIIA 8A 10 Ne Neon 20.180										
3 Li Lithium 6.941	11 Na Natrium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicium 28.086	15 P Phosphor 30.974	16 S Schwefel 32.065	17 Cl Chlor 35.453	18 Ar Argon 39.948									
19 K Kalium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chrom 51.996	25 Mn Mangan 54.938	26 Fe Eisen 55.933	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Kupfer 63.546	30 Zn Zink 65.39	31 Ga Gallium 69.732	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsen 74.922	34 Se Selen 78.09	35 Br Brom 79.904	36 Kr Krypton 84.80
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirkon 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdän 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silber 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Zinn 118.71	51 Sb Antimon 121.760	52 Te Tellur 127.6	53 I Jod 126.904	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cäsium 132.905	56 Ba Baryum 137.327	57-71 Lanthanide Series 57 La Lanthanum 138.906 58 Ce Cerium 140.115 59 Pr Praseodym 140.908 60 Nd Neodym 144.24 61 Pm Promethium 144.913 62 Sm Samarium 150.36 63 Eu Europium 151.966 64 Gd Gadolinium 157.25	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Wolfram 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platin 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Quecksilber 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Blei 207.2	83 Bi Bismut 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatin [209]	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series 89 Ac Actinium 227.028 90 Th Thorium 232.038 91 Pa Protactinium 231.036 92 U Uranium 238.029 93 Np Neptunium 237.044 94 Pu Plutonium 244.064 95 Am Americium 243.061 96 Cm Curium 247.070 97 Bk Berkeleium 247.070 98 Cf Californium 251.080 99 Es Einsteinium [254] 100 Fm Fermium 257.095 101 Md Mendelevium 258 102 No Nobelium 259.101 103 Lr Lawrencium [260]	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Uut Ununtrium unknown	114 Fl Flerovium [289]	115 Uup Ununpentium unknown	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium unknown	118 Uuo Ununoctium unknown

Abbildung 1: Rot markiert sind Elemente, die in Form stabiler oder radioaktiver Isotope als Spalt- oder Aktivierungsprodukte im Kernbrennstoff enthalten sind; Gelb markiert sind die im Reaktor entstehenden Radioelemente, d.h. solche Elemente die keine stabilen Isotope aufweisen.

Transuranelemente werden im Reaktor durch Neutroneneinfangsreaktionen von Urankernen (insbesondere ^{238}U) gebildet. Dabei nimmt Plutonium (insbesondere ^{239}Pu) den Hauptanteil von ca. 1% der Gesamtmasse ein. Die anderen Transuranelemente (Np, Am, Cm, etc.) sind in Spurenanteilen (< 0,1 %) vorhanden.

Deshalb werden letztere auch als minore Actinide bezeichnet. Außerdem werden durch Neutroneneinfangsreaktionen mit den Hüllmaterialien der Kernbrennstoffe langlebige Isotope von Kohlenstoff (^{14}N (n,p) ^{14}C) und Chlor (^{35}Cl (n, γ) ^{36}Cl), erzeugt.

Für die Langzeitsicherheitsabschätzung eines nuklearen Endlagers zur Entsorgung dieser radioaktiven Rest- und Abfallstoffe muss man sich mit allen Prozessen wissenschaftlich beschäftigen, die im Versagensfall, d.h. bei einem Wassereintritt, ablaufen. Die chemische Analytik muss dazu beitragen, relevante Reaktionen zu erfassen und die thermodynamischen sowie kinetischen Aspekte dieser Reaktionen zu quantifizieren. Die Transuranelemente Neptunium und Plutonium zeigen auf Grund ihrer Chemie exemplarisch den Bedarf an hochentwickelten, analytischen Methoden, um die

Redoxspeziation dieser Elemente zu bestimmen, da der Redoxzustand die Löslichkeit und die Mobilität festlegt.

Np^{4+} bzw. Pu^{4+} Ionen haben wegen ihrer hohen Ladung, die mit Oberflächen stark wechselwirkt, ein geringes Migrationsbestreben. Außerdem besitzen sie sehr niedrige Löslichkeitsgrenzen in wässrigen Lösungen. Findet eine Oxidation in den fünfwertigen Zustand statt, bilden sich die sogenannten –ylionen dieser Elemente (NpO_2^+ und PuO_2^+), die durch ihre Moleküleigenschaften wenig mit Oberflächen wechselwirken und deshalb ein höheres Migrationsbestreben aufweisen, was die Mobilität dieser Spezies in der Umwelt erhöht. Des Weiteren liegen die Löslichkeitsgrenzen in wässrigen Medien um Größenordnungen höher. Das größere Migrationsbestreben und die höhere Löslichkeit können somit die Konzentrationen dieser Elemente in der Umwelt erhöhen. Durch Komplexierung mit bestimmten Liganden steigt die Bioverfügbarkeit und das Risiko der Aufnahme in die menschliche Nahrungskette.

Eine geeignete Methode zur Analyse der Redoxspeziation der Elemente muss zwei Bedingungen erfüllen. Erstens sollte sie nicht das ursprüngliche Redoxgleichgewicht der zu analysierenden Elemente in der Originalprobe verändern. Zweitens muss die Methode eine hohe Nachweisempfindlichkeit aufweisen, da die erwarteten Elementkonzentrationen unter umweltrelevanten Bedingungen sehr gering sind ($< 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Spektroskopiemethoden wie UV/Vis- oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (vor allem XANES) sind nichtinvasive Methoden, die prinzipiell eine direkte Analyse der Redoxspeziation in einer Probe ermöglichen.[2, 3] Trotzdem sind ohne den Einsatz von speziellen Hilfsmitteln wie die Kapillartechnik bei UV/Vis oder den Einsatz von hochauflösenden Refraktometern bei XANES die Nachweisgrenzen dieser Methoden nicht in dem Bereich der für die Analyse von Umweltproben benötigt wird. Redoxspeziationsmethoden die auf dem Einsatz der Laserspektroskopie beruhen, haben ebenfalls zu niedrige Empfindlichkeiten.[4] Eine höhere Empfindlichkeit durch Einsatz von nuklearspektrometrischen Detektionsverfahren wie α – Spektrometrie oder Flüssigszintillation zum Nachweis der Redoxspezies bieten die invasiven oder indirekten Redoxspeziationsmethoden. Dabei werden die einzelnen Redoxspezies der zu analysierenden Elemente mit Solventextraktion, Ionenaustausch oder Copräzipitation getrennt und anschließend mit geeigneten Methoden nachgewiesen.[5-7] Der Nachteil dieser indirekten Speziationsmethoden ist, dass sie das Redoxgleichgewicht in der Probe durch ansäuern, Komplexierung mit u. U. verwendeten Liganden oder Verunreinigungen und dem Trennprozess an sich verändert wird.[8] Eine detaillierte Diskussion der Methoden zur Redoxspeziesanalytik erfolgt in Kapitel 4.2 dieser Arbeit.

Zur Speziationsanalyse von empfindlichen Redoxspezies bietet sich eine online Kopplung von Kapillarelektrophorese (CE) an ein induktiv gekoppeltes Plasma Sektorfeld Massenspektrometer (SF – ICP – MS) aus unterschiedlichen Gründen an. Auf Seiten der CE kann man Redoxspezies mit einem empfindlichen Redoxgleichgewicht auftrennen und auf Grund des schnellen Analyseverfahrens die aus der Matrixänderung resultierenden Fehler sehr gering halten. Der Trennprozess findet ohne Beteiligung von Oberflächen und in redoxinerten Lösungsmitteln statt. Ein großer Vorteil sind die Trennzeiten welche, verglichen mit anderen Trennmethoden, wie Ionenchromatographie (IC) oder Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) kürzer sind. Bei einer Analyse mittels CE werden außerdem äußerst geringe Probenvolumina in das System injiziert, was für Arbeiten mit radioaktiven Substanzen von großem Vorteil ist. Die SF – ICP – MS auf der anderen Seite, bietet eine hohe Empfindlichkeit mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen oder eine hohe Selektivität, was eine Unterdrückung der Signale isobarer Probenbestandteile, die zu spektralen Interferenzen führen, ermöglicht. Außerdem bietet diese Art der Detektion die Option, mehrere Elemente annähernd gleichzeitig zu quantifizieren. Alternativ, ist die online Kopplung einer Ionenchromatographiesäule (IC) an ein Quadrupol – ICP – MS (Q – ICP – MS), mit einer Kollisionszelle zur Unterdrückung von spektralen Interferenzen, ein sehr empfindliches analytisches Werkzeug für Redoxspeziationsanalysen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trennsysteme für Plutonium, Neptunium und Eisen mittels CE gekoppelt an eine SF – ICP – MS optimiert und die elektrophoretischen Mobilitäten berechnet. Mit diesem optimierten Trenn- und Nachweissystem wurden Proben aus Redox- und Sorptionsstudien charakterisiert.

Des Weiteren wurden eine Ionenchromatographiesäule mittels einer HPLC – Pumpe an ein Q – ICP – MS gekoppelt. Mit diesem System wurden Methoden für die Redoxspeziationsanalyse von Eisen und Uran getestet. Es wurden außerdem Speziationsanalysen von Uran in einem Pflanzennährmedium mittels eines IC gekoppelt an ein Q – ICP – MS durchgeführt. Die Ergebnisse beider Anwendungen (CE und IC) wurden an Hand der Eisendaten verglichen und die Leistungsfähigkeit beider Methoden bewertet.

4 KENNTNISSTAND DER LITERATUR

4.1 Aquatische Chemie

Natürliche Grundwässer sind das wichtigste Medium für die Migration von Radionukliden aus einem Endlager für radioaktive Abfälle.[9] Im Feld der anorganischen Chemie ist die aquatische Chemie der Actiniden ein sehr breiter und facettenreicher Bereich.

Die Klasse der Actiniden (An) umfasst im Periodensystem die Elemente von Thorium ($Z = 90$) bis Lawrencium ($Z = 103$) und wird auch, neben den Lanthaniden als die Gruppe der „inneren Übergangsmetalle“ bezeichnet. Die Valenzelektronen der Actiniden sind in den 6d- und 7s Orbitalen und darüber hinaus auch in den 5f Orbitalen lokalisiert. In wässrigen Medien liegen die An(+III)- und An(+IV)- Spezies als Aquo – Kationen $An(H_2O)_n^{3+}$ und $An(H_2O)_n^{4+}$ vor. Die penta- und hexavalenten Formen der Actiniden bilden die Actinylionen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} . Die An – O Bindung im Actinylmolekül besitzt deutlich kovalente Anteile und bildet eine lineare Struktur. Alle Actiniden sind starke Elektronenakzeptoren und können somit nach dem HSAB – Prinzip nach Pearson als harte Säuren aufgefasst werden.[10] Nach diesem Konzept bevorzugen harte Säuren eine Wechselwirkung mit starken Elektronendonatoren, also harten Basen, die in aquatischen Systemen oft in Form von Hydroxid- oder Carbonationen vorhanden sind.

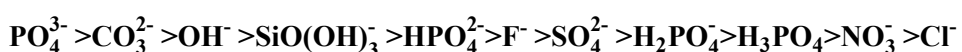
Actinide weisen außerdem auf Grund ihrer Elektronenkonfigurationen eine sehr komplexe Redoxchemie auf. Dabei können unter Umständen mehr als zwei Oxidationsstufen gleichzeitig in einer Probe vorhanden sein. Nach Tabelle 1, welche die beobachteten Wertigkeiten der Actinide, bis Curium zusammenfasst, vermögen die 5f-Elemente 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7- wertig aufzutreten. Die höchsten Wertigkeiten 5, 6 und 7 sind dabei auf die ersten Elemente dieser Gruppe (Pa bis Am) beschränkt. Ab Berkelium tritt als höchste Wertigkeit nur noch die vierwertige Oxidationsstufe auf und ab Einsteinium werden nur noch zwei- und dreiwertige Oxidationsstufen beobachtet.

Tabelle 1: Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Actinidgruppe bis Cm; die unter Standardbedingungen stabilsten Oxidationsstufen sind rot markiert. In Klammern sind metastabile Oxidationszustände unter stark reduzierenden Bedingungen aufgetragen.[11]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	2	(2)
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4
		5	5	5	5	5	
			6	6	6	6	
				7	7	7	

Bei der Betrachtung des Komplexyungsverhaltens der Actiniden mit Liganden, die unter bestimmten Bedingungen vorhanden sind, muss man deren freie Konzentrationen und die Stabilität des Actinid – Ligand Komplexes berücksichtigen. Die geochemischen Randbedingungen, die die freie Ligandenkonzentration in einem System bestimmen, sind direkt mit der Löslichkeit der Actiniden in diesem System verbunden. Je höher die freie Ligandenkonzentration, desto höher die Löslichkeit der Actiniden. Die am häufigsten vorhandenen Liganden in wässrigen Systemen sind Hydroxidionen, die generell als die löslichkeitsdominierenden Ligandspezies betrachtet werden. Stark komplexierende Carbonationen können je nach geogenem Umfeld ebenso in signifikanten Konzentrationsbereichen in aquatischen Systemen vorhanden sein und beeinflussen die Speziation und die Löslichkeitsgrenzen der Actiniden. Auch Phosphat, Sulfat und Silicat sind Liganden, die in aquatischen Systemen weit verbreitet sind. Chlorid tritt in hohen Konzentrationen in Salzsolen auf und Fluorid und Nitrat sind häufige Bestandteile in radioaktiven Abfällen. Diese Liganden bestimmen in einem nuklearen Endlager die Löslichkeitsgrenzen und die Migrationspotentiale der eingelagerten radioaktiven Elemente und somit die Verfügbarkeit bei einer Freisetzung in die Biosphäre.

Die Tendenz der Komplexbildung der Liganden folgt im Allgemeinen der Reihe:



Die Stabilität der verschiedenen Oxidationsstufen

Um das chemische Verhalten von Actiniden in Lösung zu beschreiben, ist die genaue Kenntnis des Oxidationszustands dieser Elemente von enormer Bedeutung. Die Bildung bzw. die Prädominanz verschiedener Oxidationszustände hängt stark vom pH – Wert, vom Redoxpotential und vom Gehalt komplexierender Lösungsbestandteile ab. Die allgemeine Redoxgleichung eines Redoxpaares im Gleichgewicht lautet:



Weil das absolute Potential einer Redoxreaktion nicht experimentell bestimmt werden kann, wird das Potential immer relativ zur Standard – Wasserstoffelektrode angegeben. Das Potential der Standard – Wasserstoffelektrode ist per Definition gleich 0 Volt. Das gemessene Potential entspricht dem sogenannten Eh – Wert einer Lösung. Das Potential kann auch als der negative Logarithmus der Elektronenaktivität in der Lösung angegeben werden. Dies ist analog zum pH – Wert, der aus dem Logarithmus der Protonenaktivität einer Lösung berechnet wird.

$$pe = -\log(a_{e^-}) \quad (2)$$

(a_{e^-} = Aktivität der Elektronen in Lösung)

Der Zusammenhang zwischen Eh und pe ergibt sich aus folgender Beziehung:

$$Eh = -\frac{R \cdot T}{F} \ln(a_{e^-}) = \frac{R \cdot T}{F} pe \quad (3)$$

(Eh = Redoxpotential der Lösung, R = ideale Gaskonstante, T = Temperatur [K], F = Faraday Konstante)

Dieser Ausdruck vereinfacht sich bei T = 298 K zu:

$$pe = 16.9 \cdot Eh [V] \quad (4)$$

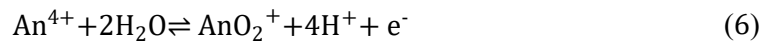
Die Stabilitätsfelder bestimmter Redoxspezies können im Pourbaix – Diagramm in Abhängigkeit des Eh – und des pH – Wertes angezeigt werden.[12] Die verschiedenen Prädominanzbereiche sind durch Linien abgegrenzt, die eine 1 zu 1 Verteilung der Spezies unter diesen Bedingungen darstellen.

Die Grenzen der Prädominanzbereiche können für Standardbedingungen oder für bestimmte Ionenstärken des Hintergrundelektrolyten berechnet werden. Dafür müssen die Stabilitätskonstanten und die Aktivitätskoeffizienten der wässrigen Spezies gegeben sein. Abbildung 2 zeigt exemplarisch das Pourbaix – Diagramm für Plutonium mit einer

Konzentration von $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bei $1 \leq \text{pH} \leq 12$ und $-0.8 \text{ V} \leq \text{Eh} \leq 1.2 \text{ V}$ in einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl – Lösung.

REDOXCHEMIE VON PLUTONIUM

Im wässrigen Milieu kann Plutonium in den Oxidationsstufen +III bis +VI nebeneinander vorliegen. Bei $\text{pH} = 0$ sind die Standardpotentiale der drei Redoxgleichgewichte:



alle sehr ähnlich ($\sim 1 \text{ V}$), was in einem engen $\text{pH} - \text{pe}$ Bereich sogar die Koexistenz aller vier Oxidationsstufen in annähernd gleichen Konzentrationen erlaubt. Bei $\text{pH} < 3.5$ vergrößert sich das Prädominanzfeld von Pu(IV) im Pourbaix Diagramm und die unterschiedlichen Oxidationsstufen können nicht mehr zu gleichen Anteilen vorliegen.

Dabei sind die Redoxreaktionen zwischen Pu(IV) und Pu(V) (Reaktionsgleichung (6)) sehr viel langsamer als zum Beispiel zwischen Pu(III) und Pu(IV) (Reaktionsgleichung (5)), da für diesen Redoxübergang die Sauerstoffbindungen der $-\text{yl}$ Spezies gebrochen bzw. gebildet werden müssen.

Es liegen vielmehr die Redoxpaare Pu(III)/Pu(IV) und Pu(V)/Pu(VI) in reversiblen Gleichgewichten nebeneinander vor. Die Oxidation von Pu^{4+} zu PuO_2^+ erfolgt indirekt über Pu(IV) – Festphasen, kolloidale Spezies oder Pu(IV) – Polymere.[13]

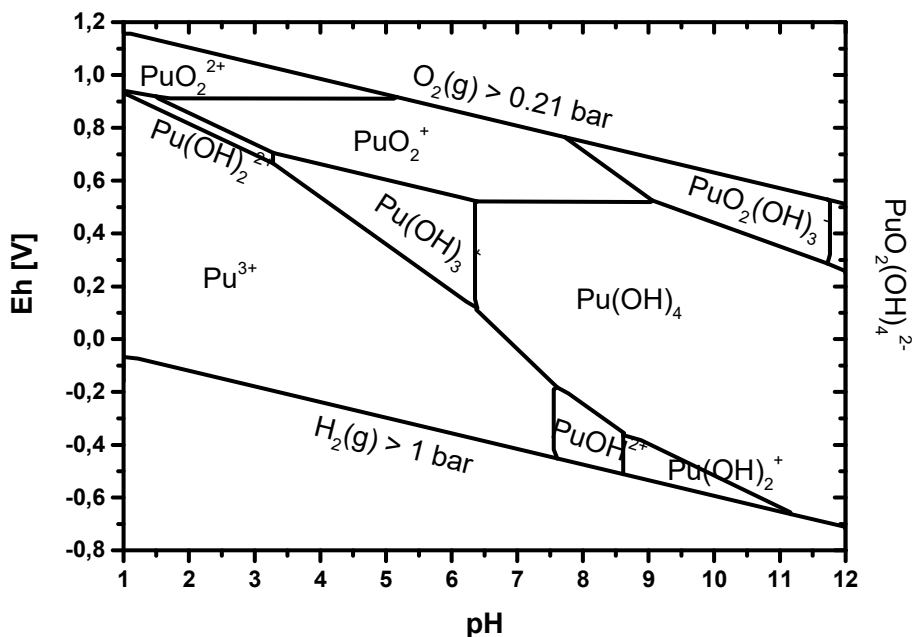


Abbildung 2: Pourbaix Diagramm der Plutonium Redoxspezies für $[\text{Pu}] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$

Die kinetischen Aspekte der Redoxreaktionen der Plutonium – Aquoionen, sowie die thermodynamischen Konstanten der Reaktionen sind für niedrige pH – Werte gut untersucht.[14] Im neutralen bis alkalischen Bereich gibt es jedoch nur wenige Untersuchungen zum Redoxverhalten von Plutonium, da unter diesen Bedingungen auch Präzipitation und Hydrolyse eine Rolle spielen.

REDOXCHEMIE VON NEPTUNIUM

Prinzipiell kann Neptunium in den Oxidationsstufen +III bis +VII existieren.

In wässrigen Lösungen liegen jedoch primär die Oxidationsstufen +IV und +V des Neptuniums vor. Np^{3+} ist sehr instabil gegenüber Oxidation und wird durch Spuren von Sauerstoff zu Np^{4+} oxidiert. Das sechswertige NpO_2^{2+} wird durch reduktive Lösungskomponenten sehr schnell zu fünfwertigem NpO_2^+ reduziert.

Die Redoxreaktionen der Redoxpaare Np(III)/Np(IV) sowie Np(V)/Np(VI) laufen analog zur Redoxchemie des Plutoniums sehr schnell ab. Ebenfalls ist die Reduktion von NpO_2^+ zu Np^{4+} und die entsprechende Rückreaktion, also die Oxidation von Np^{4+} zu NpO_2^+ sehr viel langsamer, da Sauerstoffbindungen zum Neptunium gebrochen oder geknüpft werden müssen.[15]

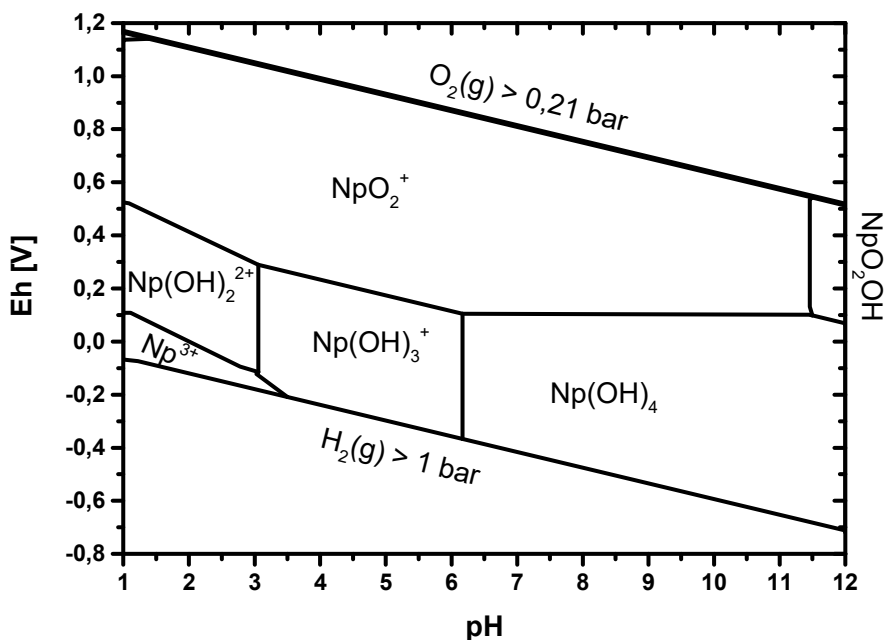
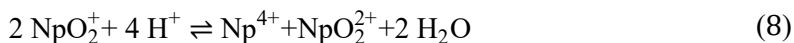


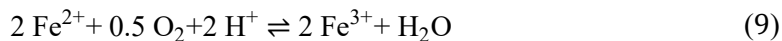
Abbildung 3: Pourbaix Diagramm der Neptunium Redoxspezies für $[Np] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$

Bei niedrigen pH – Werten disproportioniert das Neptunyl(V) – Ion zum Neptunyl(VI) – Ion und Neptunium(IV):



REDOXCHEMIE DES EISENS

In wässrigen Lösungen existieren nur die Oxidationsstufen (+II) und (+III) des Eisens. Das Standardpotential des Redoxpaares Fe(+III)/Fe(+II) von 0.771 V bewirkt, dass gelöster Luftsauerstoff auch in saurer Lösung Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidieren kann:



Das Oxidationspotential dieser Reaktion liegt bei $E^0 = 0.46 \text{ V}$. Somit ist gelöstes Fe(II) immer äußerst anfällig gegenüber Oxidation zu Fe(III).

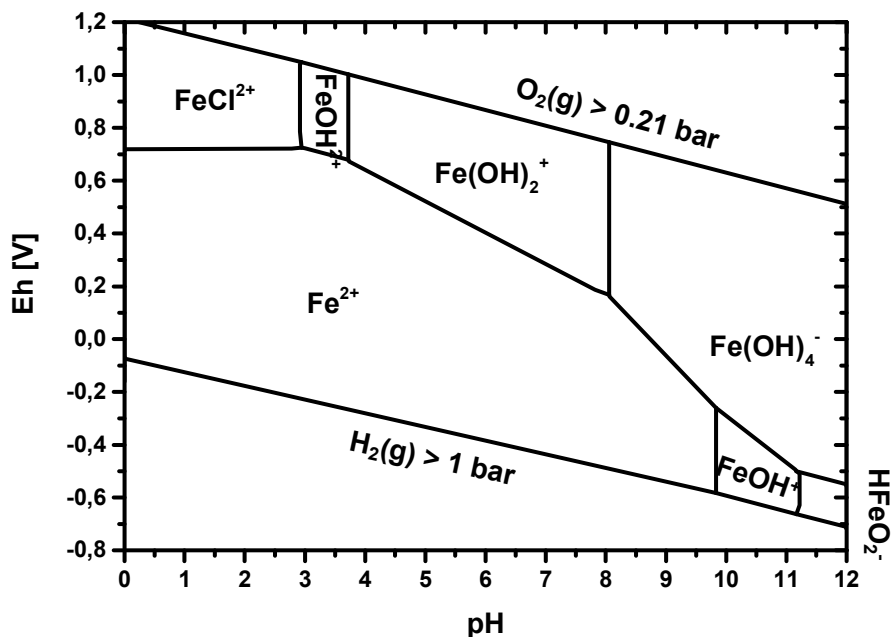
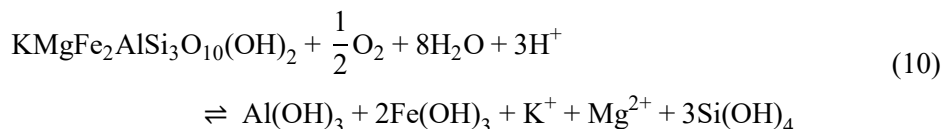


Abbildung 4: Pourbaix Diagramm der Eisen Redoxspezies für $[Pu] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$

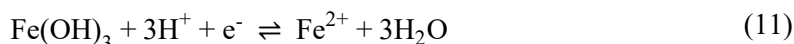
In neutraler bis basischer Lösung liegt das Oxidationspotential noch deutlich niedriger was zu einer noch schnelleren Oxidation führt. Die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) gelingt nur durch Reduktionsmittel wie Iodid- oder Sulfidionen. Durch das starke Hydrolysebestreben des dreiwertigen Eisens ist die Reduktion zu zweiwertigem Eisen allerdings thermodynamisch gehemmt.[16]

Das Redoxpotential (Eh – Wert), ist ein sehr wichtiger Parameter für eine Langzeitsicherheitsuntersuchung nuklearer Endlager. Die Speziation, Löslichkeit und das Sorptionsbestreben der Actinide und redoxsensitiver Spaltprodukte werden durch den Eh – Wert bestimmt.[17] Das Redoxpotential ist außerdem die Messgröße für die Verfügbarkeit von Elektronen im System. Bei Betrachtung der Grenze zwischen oxidischen und anoxischen Bedingungen (d.h.: $P_{O_2} < 10^{-6} \text{ bar}$), stellen in wässriger Lösung Mn(IV)- und Fe(III)oxide den Hauptbestandteil der oxidativen Komponenten dar. Den größten Anteil der reduktiven Komponenten bildet neben organischem Material und S(-I, -II) – Spezies, gelöstes Fe(II).

Diese gelösten Fe(II) – Spezies entstehen durch die oxidative Verwitterung von eisenhaltigen Mineralien wie zum Beispiel Biotit, einem Mineral in Graniten:



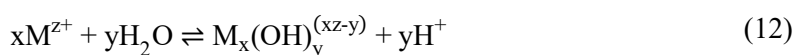
Durch reduktive Spezies ("e⁻") wird das entstandene Fe(III)hydroxid zu gelöstem Fe(II) reduziert. Die Reduktion kann folgendermaßen formuliert werden:



Löslichkeit und Hydrolyse

Im pH – Bereich natürlicher Wässer (6 – 8) und in Abwesenheit komplexierender Liganden ist die Hydrolyse der Actiniden die löslichkeitsbestimmende Reaktion. Die einzige komplexierende Spezies in Abwesenheit komplexierender Liganden in wässrigen Systemen ist das Hydroxidion OH⁻. Die Tendenz zur Ausfällung schwerlöslicher Hydroxide und Oxidhydrate nimmt in der Reihenfolge An⁴⁺ > AnO₂²⁺ > An³⁺ > AnO₂⁺ ab. Die Abweichung der Actinylionen ergibt sich aus der linearen Anordnung der Sauerstoffatome. Wegen der Elektronegativität des Sauerstoffs erhöht sich die effektive Ladung des Metallions (+2,3 ± 0,2 bei AnO₂⁺ und +3,3 ± 0,1 bei AnO₂²⁺). Dadurch ergibt sich die höhere Tendenz zur Hydrolyse hexavalenter Actiniden im Vergleich zu trivalenten Actiniden.[18-20]

Zur quantitativen Erfassung des Hydrolysebestrebens eines Metallions M^{z+} wird folgende Gleichung formuliert:



Daraus ergibt sich die Hydrolysekonstante β' für ein gegebenes Medium bei konstanter Temperatur:

$$\beta'_{(x,y)} = [\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)}][\text{H}^+]^y[\text{M}^{z+}]^{-x} \quad (13)$$

Um die Hydrolysekonstante für bestimmte Bedingungen zu berechnen muss man ein Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ verwenden. In dieser Arbeit wurden alle Berechnungen mit Hilfe des SIT – Modells (specific ion interaction theory), welches auf dem Debye – Hückel Gesetz beruht, durchgeführt.[21] Nach dem SIT – Modell ist der Aktivitätskoeffizient eines Ions j folgendermaßen definiert:

$$\log \gamma_j = z_j^2 D + \sum_k \epsilon(j,k) m_k \quad (14)$$

(z_j = Ionenladung, m_k = Molalität des Gegenions k , $\epsilon(j,k)$ = spezifischer Ionenwechselwirkungsparameter für den Elektrolyten, D = Debye Hückel Term)

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba_j\sqrt{I_m}} \quad (15)$$

($A = 0.509 \text{ kg}^{1/2}$, $Ba_j = 1.5 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ bei 298 K und 1 bar, I_m = Ionenstärke der Lösung)

Aus Gleichung (14) und Gleichung (15) folgt:

$$\log \gamma_j = z_j^2 \cdot \frac{0.509\sqrt{I_m}}{1+1.5\sqrt{I_m}} + \sum_k \epsilon(j,k) m_k \quad (16)$$

Für unendliche Verdünnung, das heißt ohne Einberechnung von Wechselwirkungsparametern mit anderen Ionen gilt:

$$\beta_{(x,y)}^0 = \beta'_{(x,y)} (\gamma_{M_x(OH)_y}) (\gamma_H)^y (\gamma_M)^{-x} (a_w)^{-y} \quad (17)$$

γ_i : Aktivitätskoeffizient der Spezies i

a_w : Aktivitätskoeffizient der Autoprotolyse von H_2O

LÖSLICHKEIT UND HYDROLYSE VON NEPTUNIUM UND PLUTONIUM

Da ein großes Problem bei der experimentellen Bestimmung des Löslichkeits- und Hydrolyseverhaltens dreiwertigen Neptuniums und Plutoniums die starke Oxidationsanfälligkeit ist, gibt es nur relativ wenige Studien zum Verhalten dieser Redoxspezies. In wässrigen Lösungen kann Np(III) nur unter stark sauren und reduzierenden Bedingungen stabilisiert werden.[22] Auf Grund dieser Eigenschaften besitzt Np(III) in natürlichen Systemen keinerlei Relevanz.

Um das Verhalten von Plutonium in wässrigen Lösungen zu untersuchen, muss man dagegen das Löslichkeits- und Hydrolysebestreben der dreiwertigen Oxidationsstufe mit in Betracht ziehen. Die Plutonium – Gesamtkonzentration wird unter reduzierenden Bedingungen durch gelöstes Pu(III) im Gleichgewicht mit festen Pu(IV)(s)-Phasen bestimmt.[13, 23] Arbeiten von Altmaier *et al.* zeigen allerdings, dass Pu(III) – Festphasen in carbonathaltiger $MgCl_2$ – Lösung mehr als 18 Monate lang stabil sind.[24] Felmy *et al.* führten Studien zur Löslichkeit von festem $Pu(OH)_3(s)$ in chloridhaltiger Lösung bei pH 6 – 13, bei variierenden Chloridkonzentrationen durch. Zur Einstellung stark reduzierender Bedingungen wurde fein gepulvertes Eisen hinzugegeben. Aus den Daten bis pH = 9 wurde das Löslichkeitsprodukt von $Pu(OH)_3(s)$ abgeleitet.[25]

Die Löslichkeit der vierwertigen Actinide Np(IV) und Pu(IV) wird in wässrigen Systemen durch Gleichgewichte mit schwerlöslichen, oxyhydroxyidischen Festphasen

begrenzt.[19, 26, 27] Die Löslichkeit von amorphen Np(IV) – Festphasen in neutraler bis alkalischer Lösung wurde von unterschiedlichen Gruppen wie Rai *et al.*[28], Eriksen *et al.*[29] und Nakayama *et al.*[30] untersucht. Die Löslichkeit von amorphem $\text{PuO}_2(\text{am, hyd})$ wurde von verschiedenen Gruppen untersucht.[19, 26] Auf Grund der Ähnlichkeit der Standardredoxpotentiale des Plutoniums, wird Pu(IV) bei $\text{pH} > 1,5$ zu Pu(V) oxidiert, das dann in einer Disproportionierungsreaktion in Pu(III) und Pu(VI) übergeht.[31] Das Löslichkeitsprodukt kann allgemein nur aus Lösungen bestimmt werden, bei denen die Konzentrationen der einzelnen Redoxspezies genau bekannt sind. Die gelösten Redoxspezies in anderen Oxidationsstufen können den Wert für das Löslichkeitsprodukt fälschlicherweise erhöhen. Die gleiche Fehlerquelle stellt die Bildung von Kolloidspezies dar. Die Bildung kolloidaler Spezies findet bei Plutonium schon im pH – Bereich 0 – 1 statt.[32]

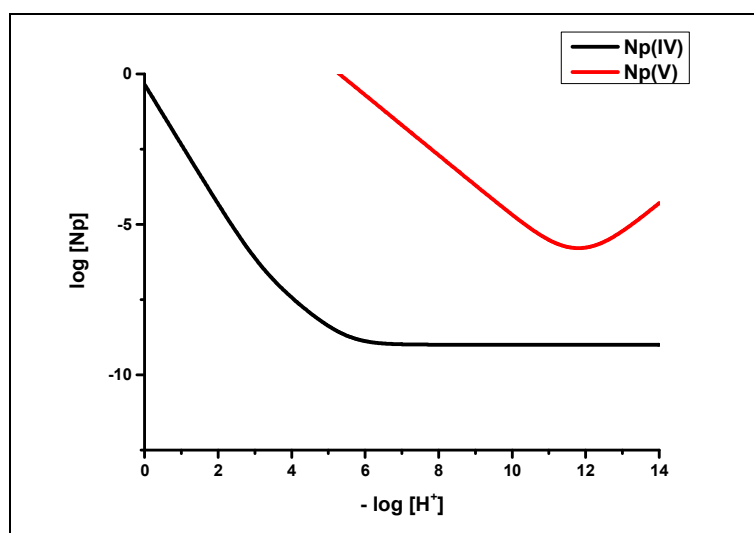


Abbildung 5: Löslichkeit der Neptunium (IV & V) Redoxspezies als Funktion der H^+ Konzentration bei 25°C .

Die Konzentrationen der tetravalenten Actiniden in sauren Lösungen hängen stark von der Festphase ab. Löslichkeitsdaten, die bei $\text{pH} < 3$ gemessen wurden, sind für kristalline Festkörper (z. B. $\text{PuO}_2(\text{cr})$) niedriger als die korrespondierenden amorphen Phasen, da die dominierende aquatische Spezies das Pu^{4+} - Ion ist. Das umgekehrte Verhalten kann man im neutralen bis alkalischen pH – Bereich erkennen, in dem $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ die dominierende aquatische Spezies bildet.

Da die fünfwertigen Actinylionen UO_2^+ und PuO_2^+ eine starke Disproportionierungstendenz besitzen, gibt es nur sehr wenige Studien zum aquatischen Verhalten dieser Redoxspezies. Auf Grund seiner Stabilität gegenüber Redoxreaktionen ist das am besten untersuchte fünfwertige Actinylion, das des Neptuniums NpO_2^+ . In pH –

Bereichen unter 8 finden keine Hydrolysereaktionen statt. Bei pH – Werten, die größer als 8 sind, existieren zwei Hydroxospezies, $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{aq})$ und $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^+$. [33]

Gemäß thermodynamischer Rechnungen besitzt Pu(V) für Plutonium – Gesamtkonzentrationen von $[\text{Pu}]_{\text{tot}} \leq 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ein kleines Stabilitätsfeld. Dabei handelt es sich um gelöstes PuO_2^+ im sauren pH – Bereich. Festes $\text{PuO}_2(\text{OH})(\text{am})$ ist grundsätzlich nur metastabil.

Die Löslichkeit von Np(VI) Festphasen wurde 1996 untersucht, indem NpO_2^{2+} mit NaOH in $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ bei pH 4 – 5 unter Verwendung von Ozon als $\text{NpO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ ausgefällt wurde. [34] Im alkalischen pH – Bereich und in 0,1 bis 0,5 molarer NaCl – Lösung wurden Löslichkeitsstudien zu Np(VI) von Gaona *et al.* durchgeführt. [35, 36] In dieser Studie wurden zwei Festphasen identifiziert, die die Löslichkeit des Np(VI) bestimmen, nämlich das ternäre wasserfreie $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7(\text{s})$ sowie $\text{NpO}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. In den Löslichkeitsstudien zu Pu(VI) wurden die Festphasen nicht charakterisiert. [37] Nach den thermodynamischen Daten ist jedoch davon auszugehen, dass es sich um binäres $\text{PuO}_2(\text{OH})_2(\text{s, hyd})$ handelte. Die Bildung oligomerer Plutoniumspezies in neutraler bis alkalischer Lösung erschwert die Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten von Pu(VI), da sich dadurch auch langsame Reaktionskinetiken und unvollständige Reversibilität ergeben. [22]

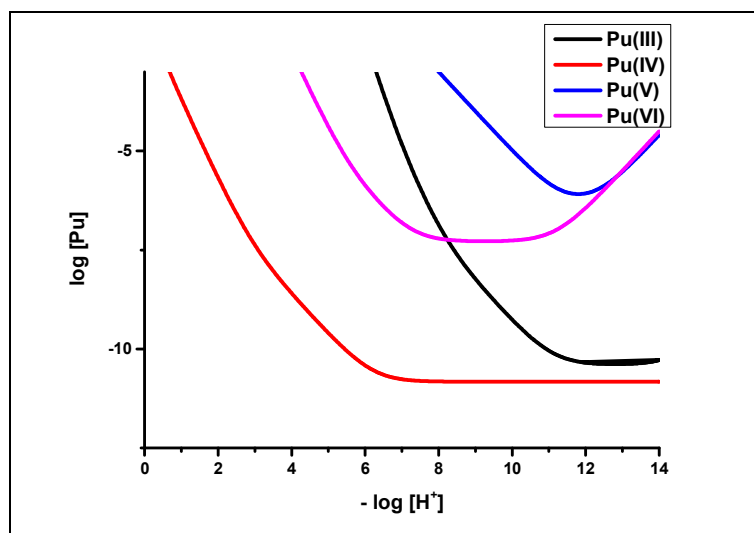


Abbildung 6: Löslichkeit der Plutonium (III – VI) Redoxspezies als Funktion der H^+ Konzentration bei 20 - 25°C

LÖSLICHKEIT UND HYDROLYSE VON EISEN

Bis jetzt sind nur sehr wenige Daten zur Hydrolyse zweiwertigen Eisens im Vergleich zum dreiwertigen veröffentlicht worden. Das liegt an der schwierigen Einstellung

reduzierender Bedingungen, zur Verhinderung der Fe(III) – Bildung, die schon bei relativ niedrigen pH – Werten ($\text{pH} < 3$) beginnt.

In potentiometrisch bzw. spektroskopisch gut erfassbaren Konzentrationsbereichen beginnt die Präzipitation von Fe(II) – Hydroxophasen, nachdem weniger als 1 % der gelösten Fe(II) Konzentration hydrolysiert wurde. Die meisten Daten wurden für den ersten Hydrolyseschritt:



veröffentlicht. Sweeton *et al.* und Tremaine *et al.* leiteten die Hydrolysekonstante aus der Extrapolation von Löslichkeitsdaten mit Magnetit (Fe_3O_4) unter H_2 Atmosphäre ab.[38, 39]

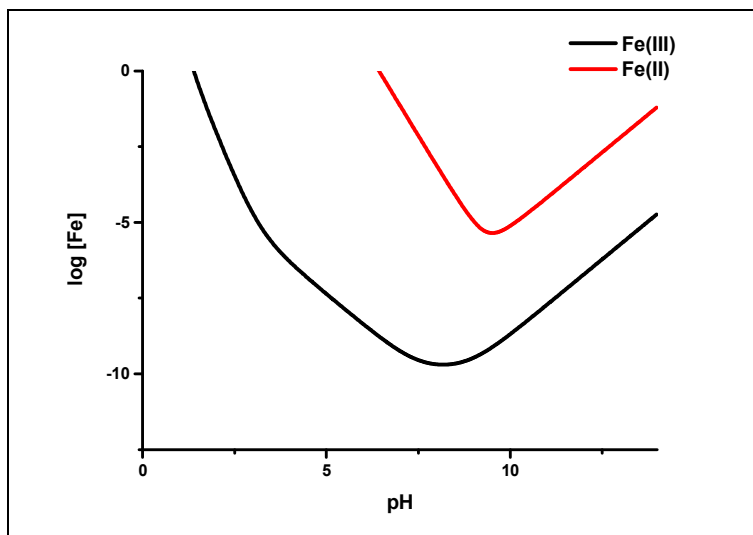
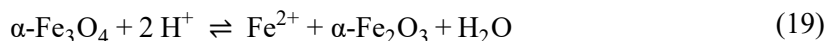


Abbildung 7: Löslichkeit von Fe(III) und Fe(II) als Funktion der H^+ Konzentration bei 20 - 25°C

Der von Baes *et al.* vorgeschlagene Wert für die Hydrolysekonstante ist $\log\beta_{1,1} = -(9,49 \pm 0,16)$ [40] und der von Johnson *et al.* vorgeschlagene Wert ist $\log\beta_{1,1} = -(8,84 \pm 0,10)$ [41]. Der von der NEA – TDB (Nuclear Energy Agency – Thermodynamic Database) vorgeschlagene Wert für die erste Hydrolysekonstante ist $\log\beta_{1,1} = -(9,1 \pm 0,4)$ [42]. Die relativ große Diskrepanz der Werte verdeutlicht die großen experimentellen Schwierigkeiten der Ableitung der Hydrolysekonstanten für zweiwertiges Eisen.

Um Eisen(II) – haltige Festphasen, zum Beispiel Magnetit ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) bei niedriger Temperatur zu synthetisieren, wird Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) langsam zu Magnetit umgesetzt. Diese zwei Festphasen lassen sich allerdings nicht mit Röntgendiffraktometrie

unterscheiden. Außerdem findet im sauren bis neutralen pH – Bereich eine Rückumwandlung des Magnetits zu Maghemit statt, bei der freies Fe^{2+} entsteht:[43]



Diese Reaktion kontrolliert den Fe^{2+} - Gehalt der Lösung auch unterhalb der erwarteten Löslichkeit von Magnetit auch bei hohen Temperaturen. Der Wert für die Löslichkeitskonstante von Magnetit wurde aus Daten von Hochtemperaturexperimenten auf 298,15 K extrapoliert.[42]

Im Gegensatz zu zweiwertigem Eisen wurden für dreiwertiges Eisen eine Reihe von Hydrolyse- und Löslichkeitsstudien veröffentlicht. Allerdings bereitet die wässrige Chemie des dreiwertigen Eisens auch hier große experimentelle Herausforderungen. Die Abhängigkeit der Fe(III) – Löslichkeit vom pH – Wert folgt im Allgemeinen der Annahme, dass das Löslichkeitsprodukt folgendermaßen definiert ist:[44, 45]

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}^+]^3 \quad (20)$$

Löslichkeitsstudien von Biedermann *et al.* und Fox *et al.* zeigen allerdings, dass das Löslichkeitsprodukt in Abhängigkeit der Protonenkonzentration mit nicht ganzzahligen Stöchiometrien formuliert werden sollte.[46, 47]

Biedermann *et al.* interpretierten die löslichkeitsbestimmende Festphase als $\text{Fe}(\text{OH})_{2,70}\text{Cl}_{0,30}(\text{s})$ und Fox *et al.* als $\text{Fe}(\text{OH})_{2,35}\text{NO}_{3(0,65)}(\text{s})$. Diese Interpretationen beruhen auf der Tatsache, dass pro Mol präzipitiertem Fe^{3+} weniger als drei Mol Protonen frei werden.

Für die erste Hydrolysekonstante des Hydrolysegleichgewichts:



wird von Byrne *et al.* und Milburn *et al.* der Wert $\log\beta_1 = -2,74$ bzw. $-2,73$ vorgeschlagen. Diese Konstanten wurden spectrophotometrisch (Milburn *et al.*) bzw. potentiometrisch (Byrne *et al.*) in NaClO_4 – Lösung bei 25°C experimentell bestimmt. In der thermodynamischen Datenbank der NEA wird ein mit SIT Parametern auf unendliche Verdünnung extrapolierter Wert von: $\log\beta_1(\text{FeOH}^+, 298,15 \text{ K}) = (-2,15 \pm 0,03)$ vorgeschlagen.[42]

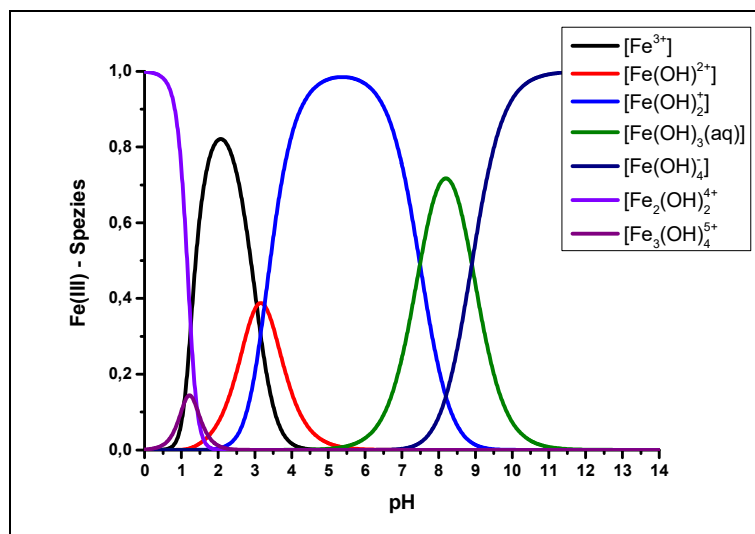
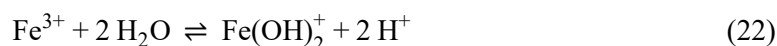


Abbildung 8: Fe(III) Hydrolysespeziesverteilung in Abhängigkeit vom pH – Wert[48]

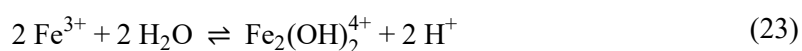
Bei hohen Eisenkonzentrationen ist die Bildung von polynuklearen Eisen(III) – Spezies begünstigt. Bei niedrigen pH – Werten ($\text{pH} < 2$) können die hochgeladenen Polyspezies $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ und $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ die dominierenden Eisen(III) – Spezies sein und FeOH^{2+} als minore Spezies vorliegen (siehe Abbildung 8). Diese Polyspezies wurden von Baes *et al.*[40] und Daniele *et al.*[49] charakterisiert.

Das zweite Hydrolysegleichgewicht:



ist wegen der Dimerbildung und der Präzipitation von Eisen(III)hydroxid – Festphasen das am wenigsten untersuchte des Eisens. In der Thermodynamischen Referenzdatenbank der NEA werden nur drei Studien zu dieser Hydrolysestufe aufgelistet. Sapieszko *et al.*[50], Khoe *et al.*[51] und Salvatore *et al.*[52] leiteten aus potentiometrischen Studien die zweite Hydrolysekonstante ab. Der in der NEA Datenbank referenzierte Wert bei unendlicher Verdünnung beträgt: $\log\beta_2^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2^+, 298,15 \text{ K}) = -(4,8 \pm 0,4)$. [42]

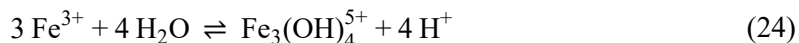
Das Hydrolysegleichgewicht der Bildung des Dimers:



wurde von Milburn *et al.* in zwei Studien 1955 und 1957 spectrophotometrisch untersucht.[53, 54] Hedström *et al.* führten potentiometrische Studien zu diesem Dimerisierungsgleichgewicht durch.[55] Der Wert der Hydrolysekonstanten, der in die

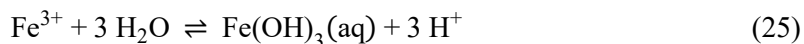
NEA Datenbank aufgenommen wurde und auf unendliche Verdünnung extrapoliert wurde, beträgt: $\log\beta_{2,2}(\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}, 298,15 \text{ K}) = -(2,82 \pm 0,07)$.

Das Hydrolysegleichgewicht der Bildung des Trimers:



wurde nur in relativ wenigen Studien untersucht. Die Gruppen um Schlyter *et al.* und Khoe *et al.* postulierten die Bildung des Trimers als minore Spezies in dem Eisenkonzentrations- und pH – Bereich, kurz bevor die Präzipitation beginnt.[51, 56]

Das Hydrolysegleichgewicht der Neutralspezies:



wurde bis jetzt nur von einer einzigen Gruppe untersucht.[57] Dabei wurde ein Maximalwert von $\log\beta_3(\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq}), 298,15^\circ\text{C}) \leq -14$ abgeleitet.

Die gleiche Gruppe untersuchte auch die Bildung der tetraedrischen, anionischen Hydrolysespezies:



die auf der Grundlage von Löslichkeitsexperimenten mit metastabilem Ferrihydrit durchgeführt wurde. Dabei wurde ein provisorischer Wert von $\log\beta_4 = -(21,5 \pm 0,5)$ abgeleitet.[57]

4.2 Analytik

Analytik von Radionukliden im Spurenkonzentrationsbereich

Um Actinide in Spurenkonzentrationen nachzuweisen und zu quantifizieren, können eine Reihe unterschiedlicher Analysetechniken verwendet werden. Diese sind die Nuklearspektrometrie, welche die spezifischen Aktivitäten der Nuklide und ihre charakteristischen Zerfallsarten nutzt und auf Massenspektrometrie basierende Verfahren,

die das Masse zu Ladungsverhältnis und die dadurch charakteristische Ablenkung der Actinidionen in einem Magnetfeld nutzt.

Die langlebigen Actinide haben nur sehr geringe spezifische Aktivitäten. Deshalb sind sie nur schwer mit nuklearspektrometrischen Verfahren wie zum Beispiel der Alphaspektrometrie erfassbar. Die Spaltprodukte, ^{131}I oder ^{99}Tc haben höhere spezifische Aktivitäten und lassen sich besser mit nuklearspektrometrischen Methoden charakterisieren.

Die Wahl der zur Analyse verwendbaren Verfahren wird durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Radionuklide und deren eventuell vorhandenen kurzlebigen Tochternuklide bestimmt. Dabei kommt es vor allem auf die Art des radioaktiven Zerfalls und der Matrix der Probe an. Massenspektrometrische Methoden sind sehr nachweisstark und ermöglichen Multielementanalysen mit Auflösungsfaktoren, die teilweise die Isotopenverteilung erfasst. Deshalb werden diese Verfahren oft für die Analyse von langlebigen Radioisotopen in Umweltproben verwendet.[58]

Nuklearspektrometrische Analyseverfahren, die im Allgemeinen die Standardmethoden zum Nachweis von Radioisotopen sind, besitzen einige Nachteile für die Spurenanalyse, da die erreichbaren Nachweisgrenzen von der Halbwertszeit und der Art des Zerfalls abhängen. Außerdem müssen für die Analyse von reinen β – Emittlern wie zum Beispiel $^{99\text{g}}\text{Tc}$ oder ^{90}Sr chemisch aufwendige Abtrennungen von anderen β – Emittlern in der Probe durchgeführt werden.

Zum Nachweis von α – Emittlern mit Oberflächensperrschichtdetektoren müssen, für eine gute Energieauflösung die Proben quasi trägerfrei vorliegen, was auch chemisch aufwendige Prozesse benötigt. Dennoch können zum Beispiel die beiden Nuklide ^{239}Pu und ^{240}Pu im Alphaspektrometer auf Grund ihrer ähnlichen α – Zerfallsenergien nicht voneinander unterschieden werden.

Die gängigen Verfahren zum Nachweis von Radionukliden sind aber immer noch die nuklearspektrometrischen Verfahren. Einige Nuklide können dabei ohne weitere oder nach einer sehr einfachen physikalischen Anreicherung (zum Beispiel Einengen von großen Volumina) durch ihre Emission von Gammastrahlung erfasst und quantifiziert werden. Als Nachweismethoden dient hierbei vor allem die hochauflösende Gammaskpektrometrie mit Ge – Detektoren. Die Alphaspektrometrie unter Verwendung von Sperrschichtdetektoren benötigt eine vorherige radiochemische Trennung und eine Abscheidung auf einem geeigneten Target. Integrierende Messverfahren mit α/β – Zählrohren oder Ionisationskammern können auch für bestimmte Probensysteme verwendet werden.

Um Spurenkonzentrationen zu quantifizieren oder zum nuklidspezifischen Nachweis sind jedoch bei einer Reihe von Nukliden radiochemische Trennverfahren und Anreicherungen der quantifizierenden Analyse vorzuschalten (zum Beispiel extraktionschromatografische Trennung oder Trägerfällung). Für den Nachweis der α – Strahlung werden Sperrschichtdetektoren verwendet. In einem n – leitenden Trägermaterial (Silicium oder Germanium, wobei Germanium wegen der geringen Bandlücke gekühlt werden muss) wird durch Kontakt mit einem p – leitenden Halbleiter eine oberflächennahe Verarmungszone erzeugt (n = neutral, p = positiv).

Die Sperrschichtdicke für p – dotiertes Silizium ist:

$$d = 0,3 \cdot \sqrt{U \cdot \rho_p} \text{ [mm]} \quad (27)$$

Für n – leitendes Silizium:

$$d = 0,5 \cdot \sqrt{U \cdot \rho_p} \text{ [mm]}. \quad (28)$$

(U = angelegte Sperrspannung [V], ρ_p = spez. Widerstand [W cm])

Im Gegensatz zu diffundierten Detektoren befindet sich die Verarmungszone an der Oberfläche anstatt im Detektorkristall. Um einen durch Lichteinfall verursachten Leckstrom zu vermeiden bringt man eine einige Millimeter dicke Goldfolie als Eintrittsfenster auf. Auf der gegenüberliegenden Seite dient eine Aluminiumschicht als Elektrode. Hier wird eine Spannung in Richtung der Sperrschicht, das heißt vom Goldfenster (Anode) zur Aluminiumschicht (Kathode) angelegt. Ein in den Kristall eindringendes Alphateilchen erzeugt nun längs seiner Trajektorie Elektronen – Loch – Paare. Diese Ladungspaare werden durch das elektrische Feld getrennt, über einen äußeren Arbeitswiderstand abgegriffen und detektiert.

Dieser Detektortyp wird häufig in der Alpha- und Elektronenspektrometrie verwendet, weil dort die Eindringtiefen in das Detektormaterial klein im Vergleich zur Dicke der Sperrschicht sind. Auf Grund der sehr geringen Dicke der Sperrschicht ist außerdem die Zeitauflösung sehr gut und das Verhältnis von Impuls- zu Rauschsignal sehr groß. Dabei sind Energieauflösungen von 10 – 50 keV und Nachweiseffizienzen von 10 bis 30 % möglich. Die Messzeiten sind abhängig von der spezifischen Aktivität des Radionuklids und liegen im Bereich von 6 – 16 h. In optimierten Systemen können Nachweisgrenzen von 350 μ Bq erreicht werden.

Ein charakteristisches Merkmal der α – Strahlung ist ihre geringe Reichweite, weshalb alphaspektrometrische Messungen im Vakuum und nahe an der Detektoroberfläche durchgeführt werden. Dabei kann maximal eine 2π – Geometrie erreicht werden. Die

geringe Reichweite der α – Strahlung bedingt außerdem eine vergleichsweise aufwendige Probenvorbereitung. Die α – Strahler werden chemisch abgetrennt und als masselose, das heißt sehr dünne Schicht auf einem Edelmetalltarget abgeschieden. Dadurch wird die Selbstabsorption innerhalb des Präparates minimiert.[58]

Eine optimale Messgeometrie wird mit Hilfe der Szintillationsspektroskopie erreicht. Vor allem bei dem Flüssig – Szintillations – Zähler (engl.: liquid scintillation counter, LSC) werden annähernd 100 % Zählausbeute erreicht. Die flüssige Probe kann hierbei unbehandelt in den sogenannten Szintillationscocktail gegeben werden. Die Energie der emittierten Teilchen wird über das Lösungsmittel, das als Primärszintillator dient, auf den Sekundärszintillator übertragen. Dieser ist eine organische Verbindung mit einem konjugierten π – System, das die aufgenommene Energie in Form von Fluoreszenz als sichtbares Licht abgibt.

Diese Fluoreszenzeffekte werden durch Photomultiplier nachgewiesen. Am häufigsten werden die Verbindungen 2,5 – Diphenyloxal (PPO) und 1,4 – Bis – 2 – (5 – phenyloxazolyl) – benzol (POPOP) verwendet. Die erreichbare Energieauflösung ist mit 200 – 300 keV deutlich schlechter als bei Halbleiterdetektoren. Für eine quantitative Auswertung einzelner Nuklide ist eine Pulsformdiskriminierung erforderlich. Der Lichtimpuls des Szintillators besteht dabei aus zwei Komponenten. Szintillatormoleküle, die aus einem angeregten Singulettzustand in den Grundzustand übergehen, emittieren Lichtimpulse mit kurzer Lebensdauer und exponentiellem Abfall. Szintillatoren, die aus einem angeregten Triplettzustand in den Grundzustand übergehen, emittieren Lichtimpulse mit längerer Lebensdauer und langsamerem Abfall.

Da α – Teilchen im Gegensatz zu β – Teilchen oder γ – Strahlen, die Szintillatormoleküle besonders häufig in Triplettzustände anregen, ist eine Unterscheidung der Zerfallsarten durch die Pulsformdiskriminierung möglich. Mit geeigneter Geräteausstattung kann das Abklingverhalten der Lichtimpulse unterschieden und die Zerfallsart dem Lichtimpuls und seiner Energie zugeordnet werden.[59]

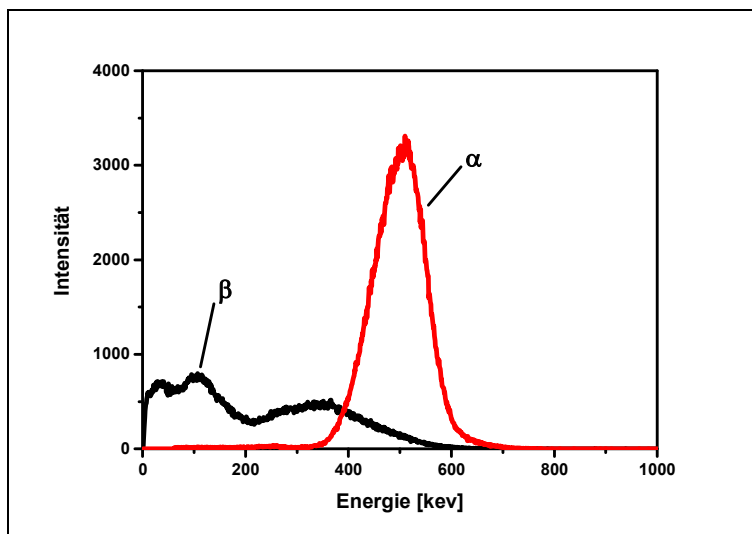


Abbildung 9: *Unterschiedliche Pulsformen der Szintillation von α – Partikeln (rot) und β - Strahlen (schwarz) in einer ^{237}Np Probe.*

Die Nachweisgrenzen für α – Spektrometrie und für LSC sind bezüglich des Massengehaltes in einer Probe abhängig vom Isotop. Die spezifischen Aktivitäten hängen von der Halbwertszeit ab und unterscheiden sich erheblich. Die größten Empfindlichkeiten werden deshalb bei nuklearspektrometrischen Methoden für kurzlebige Isotope erreicht. Die Nachweisgrenzen bei nuklearspektrometrischen Verfahren sind außerdem abhängig von der Effizienz des verwendeten Detektors, der Selbstabsorption, der Höhe des natürlichen Untergrundes am Messort und der verwendeten Messgeometrie.[60]

Für langlebige Radionuklide wie ^{232}Th , ^{235}U , ^{237}Np oder ^{242}Pu kommen jedoch auch massenspezifische Verfahren wie die ICP – MS infrage. Die relativen Verhältnisse der Nachweisgrenzen der Radionuklide in einer Probe sind abhängig von der eingesetzten Analyseverfahren.

Die wichtigsten massenspektrometrischen Verfahren zum Nachweis von Radioisotopen sind:

- TIMS (thermal ionization mass spectrometry)
- GDMS (glow discharge mass spectrometry)
- SIMS (secondary ion mass spectrometry)
- RIMS (resonance ionization mass spectrometry)
- ICP – MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)
- LA – ICP – MS (laser ablation ICP – MS)
- AMS (accelerator mass spectrometry)

RIMS und AMS werden für Monoelement Ultrapurenanalysen oder hochaufgelöste Isotopenverhältnismessungen verwendet. Die Nachweisgrenzen der RIMS liegen im $\text{fg}\cdot\text{kg}^{-1}$ – und die der AMS im $\text{atg}\cdot\text{kg}^{-1}$ – Bereich ($\sim 10^4$ Atome). TIMS, GDMS, SIMS und ICP – MS erlauben die fast simultane Spurenanalyse von mehreren Elementen nebeneinander. Die erreichbaren Nachweisgrenzen dieser Verfahren bewegen sich dabei im $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ – bis $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ – Bereich für Feststoffe bis zu $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ für wässrige Lösungen.

Die verschiedenen massenspektrometrischen Methoden unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Evaporations- und Ionisationstechniken. Für die Analyse von Feststoffen werden verschiedene Evaporationstechniken wie thermische Evaporation, Laserablation, Evaporation und Atomisation in Plasmen oder Elektronen- oder Ionenstrahlen angewendet. Die Ionisation der Analyten erfolgt anschließend durch Stoßionisation mit Elektronen (z.B. ICP – MS), Anregung durch Laserlicht (RIMS) oder der Ionisation durch Sputtern (SIMS). Bei der TIMS, SIMS und der ICP – MS finden der Prozess der Evaporation und der Ionisation simultan in der Ionenquelle statt. Andere Verfahren wie LA – ICP – MS, TIMS, GDMS, RIMS, und AMS verwenden einen sequentiellen Aufbau, bei dem der Prozess der Evaporation, Atomisation und Ionisation räumlich und zeitlich voneinander getrennt ablaufen.

Die Massenfilter in den Massenspektrometern werden unterteilt in statische Systeme wie die Sektorfeldtechnik, bei der ein magnetischer und ein elektrostatischer Massenfilter verwendet werden und in dynamische Massenfilter, wie Quadrupol-, Flugzeit- oder Ionenfallenmassenfilter. Die Detektion der Analytionen findet mit Hilfe von Photomultipliern, Kanalelektronenvervielfachern oder Faraday cups statt. GDMS, SIMS und LA – ICP – MS können Feststoffe als Probenmaterial direkt ohne vorherigen Aufschluss analysieren.

Die Verfahren der TIMS, RIMS, AMS und ICP – MS benötigen hingegen unter Umständen eine chemische Probenvorbereitung und vor allem die ICP – MS ist durch Bestandteile in der wässrigen Lösung von Signalinterferenzen behaftet.[58]

Techniken zur Analyse von Redoxspezies

Die Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) für die Speziation eines Elementes besagt, dass das Element in einer spezifischen Form vorliegt, die durch seine Isotopenverteilung, seinen Oxidationszustand und/oder seine Komplex- oder Molekülstruktur definiert ist.[61] Die Analytik von Elementspezies kann deshalb vielfältiger Natur sein und vielfältigen Fragestellungen entspringen. Die Redoxspeziationsanalyse gibt Auskunft über die Oxidationsstufenverteilung eines bestimmten Elementes unter den gegebenen Bedingungen.

Diese Arbeit behandelt die Analytik unterschiedlicher Redoxspezies von Neptunium, Plutonium und Eisen. Aus diesem Grund beschränkt sich der Literaturteil auf die Diskussion entsprechender Arbeiten im Bereich der Redoxspeziesanalytik.

Durch die technischen Entwicklungen im Bereich der instrumentellen analytischen Chemie wurden in den letzten zwei Dekaden eine Reihe von Speziationstechniken etabliert. Um diese Spezies – selektiven Analysen durchführen zu können müssen sie eine Reihe von Eigenschaften aufweisen:

- Hohes Auflösungs- bzw. Trennvermögen, d. h.: die Möglichkeit unterschiedlichste ionische und neutrale Elementverbindungen in sehr verschiedenen Konzentrationsverhältnissen aufzutrennen.
- Die Möglichkeit verschiedene Spezies nach ihren Eigenschaften und ihren Formen bzw. Größen zu trennen. (Zum Beispiel verschiedene Metallspezies mit gleichen Liganden oder gleiche Metallspezies mit verschiedenen Liganden)
- Eine hohe Nachweisstärke, um Spezies – sensitive Analytik auch im Spurenkonzentrationsbereich durchführen zu können.
- Die Analyse darf nur minimal in die chemischen Gleichgewichte eingreifen, um die Speziesverteilung in der Originalprobe nicht zu stören.
- Die Trennmethode muss mit komplexen Matrices durchführbar sein. Falls die Matrix angepasst werden muss, müssen während der Probenvorbereitung Vorkehrungen zur Konservierung der ursprünglichen Speziesverteilung getroffen werden.

- Die Trennung muss mit kleinen Probevolumina durchführbar sein und darf nicht viel Abfall produzieren. Dieses ist besonders bei radioaktiven Proben bedeutend.

Die grundlegenden Verfahren zur Redoxspeziationsanalyse von Radionukliden beruhen auf den Methoden der Solventextraktion und Copräzipitation. Die Gruppe um Foti *et al.* konnten 1964 Redoxspeziationsanalysen von Uran, Neptunium und Plutonium mittels Solventextraktion durch TTA (4,4,4 – trifluoro – 1 – (2 – thienyl) – 1,3 – butandion) und anschließender Copräzipitation an LaF_3 durchführen.[62]

Diese Arbeit war die Basis zur Entwicklung fortschrittlicherer Extraktionsmethoden. Nelson und Lovett führten eine Methode zur Separation von Pu(III/IV) und Pu(V/VI) ein, die auf zwei aufeinanderfolgenden Copräzipitationen und Verwendung von Oxidationsmitteln beruht. Dabei wird das Redoxgleichgewicht zwischen Pu(III/IV) und Pu(V/VI) nicht signifikant beeinflusst, da die Redoxreaktionen zwischen beiden Spezies, vor allem in Spurenkonzentrationen langsam ablaufen. Mit dieser Methode konnte die Gruppe Speziationsanalysen von $^{239,240}\text{Pu}$ in Meerwasser der Irischen See und im Nordatlantik durchführen.[63, 64]

Zur Abtrennung der pentavalenten Redoxspezies führte die Gruppe um Choppin *et al.* Sorptionsversuche von Np(V/VI) an Silicagel und Pu(V/VI) an CaCO_3 durch. In diesen Studien wurde gezeigt, dass an Silicagel mehr als 90% der An(VI) – Spezies und an CaCO_3 80% der An(V) – Spezies mit kleinen Anteilen An(VI) sorbiert.[65] Eine andere Methode die auch auf der Kombination von Solventextraktion und Copräzipitation beruht wurde 1988 von Nitsche *et al.* eingeführt. Die Solventextraktion wurde mit TTA, HDEHP (Bis-(2-Ethylhexyl)phosphorsäure) und MIBK (Methylisobutylketon) durchgeführt. Die Copräzipitation erfolgte an LaF_3 . [66]

Diese grundlegenden Methoden zur Redoxspeziationsanalyse von Actiniden konnten in verschiedenen Studien zur Charakterisierung von Laborlösungen aber auch von Umweltproben angewendet werden. Die Methode von Nelson und Lovett wurde von dieser Gruppe und auch anderen verwendet, um Redoxspeziationsanalysen von in Meerwasser gelöstem Plutonium durchzuführen.[64, 67-71]

Die Solventextraktion mit TTA wurde verwendet, um Np und Pu Redoxspeziationsanalysen in Spurenkonzentrationen in simulierten und natürlichen Meerwässern und auf Festphasen wie Goethit, $\delta - \text{MnO}_2$ und Calcit durchzuführen.[72] In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass PuO_2^+ ein höheres Sorptionsbestreben aufweist als erwartet und dass das Redoxgleichgewicht von Plutonium stark durch die Wechselwirkung mit Oberflächen beeinflusst wird. Der Einfluss von Huminstoffen auf die Stabilität von Pu(V) wurde auch mittels Redoxspeziation durch TTA Extraktion

untersucht.[73] In Studien zur Untersuchung der Stabilität von Pu(V) konnte außerdem gezeigt werden, dass durch TTA extrahiertes Pu(VI) durch lichtinduzierte Reduktion zu Pu(V) umgewandelt wird.[74]

Die von Nitsche *et al.* eingeführte Extraktionsmethode wurde verwendet um Redoxspeziationsanalysen in Grundwässern und Salzlösungen durchzuführen. Dabei wurde das Redoxverhalten und die Löslichkeit von Np, Pu und Am unter Bedingungen untersucht, die für die potentiellen Endlagereinrichtungen Yucca Mountain und der Waste Isolation Pilot Plant der USA relevant sind.[75-79]

Eine Anwendung der Ionenaustauschchromatographie zur Redoxspeziation von Plutonium wurde 1986 von Gehmecker *et al.* eingeführt. Dabei wurden die Verteilungskoeffizienten von Pu^{3+} , Pu^{4+} und PuO_2^{2+} in HCl und HClO_4 berechnet. Die Säurekonzentration wurde über vier Größenordnungen variiert und die Plutoniumkonzentrationen über die verzögerte Neutronenemission der Spaltprodukte nach der Aktivierung in einem Reaktor in beiden Phasen (stationär und mobil) bestimmt. Die Methode wurde angewendet, indem die Pu^{3+} -, Pu^{4+} - und PuO_2^{2+} -Konzentrationen in einem Grundwassersimulat mit einer Plutoniumgesamtkonzentration von $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ gemessen wurde. Die Ergebnisse dieser Analyse waren konsistent mit der ursprünglichen Oxidationsstufenverteilung im Grundwassersimulat und mit Daten aus LaF_3 – Copräzipitationsexperimenten.[80]

Die Solventextraktion, Copräzipitation und die Ionenaustauschchromatographie waren die grundlegenden Methoden zur Redoxspeziationsanalyse von Actiniden. Neben diesen Verfahren gibt es noch eine Anzahl weiterer Möglichkeiten die Redoxspeziesverteilung in einer Probe zu bestimmen.

Dabei werden generell zwei Arten von Speziationsverfahren unterschieden.[81] Es existieren sogenannte direkte Speziationstechniken, bei der die Probe unverändert durch das Messverfahren charakterisiert wird. und indirekte Speziationstechniken bei der die Proben in getrennten Systemen fraktioniert und anschließend analysiert werden. Zu den direkten Speziationsmethoden zählen die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), die Voltammetrie, die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und die UV/Vis – Spektroskopie.[82-84] Diese Methoden haben den Vorteil, dass die Probe chemisch unverändert analysiert werden kann. Der Nachteil dieser Methoden ist jedoch, dass die Empfindlichkeit meist zu niedrig ist um Spurenanalytik zu betreiben.

Die UV/Vis – Spektroskopie kann durch die charakteristischen Absorptionsbanden einzelner Redoxspezies für die Redoxspeziationsanalyse verwendet werden. Durch die Abhängigkeit des Lambert – Beerschen Gesetzes von der Schichtdicke der Probe, können

mit geeigneten Küvetten Redoxspeziationsanalysen in niedrigen Konzentrationsbereichen durchgeführt werden. 1960 bestimmten Cohen *et al.* die charakteristischen Absorptionsbanden der Redoxspezies Pu(III) bis Pu(VI) in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$. [85]

Um das Komplexierungsverhalten von Np(V) mit Carbonationen zu untersuchen wurden von der Gruppe um Runde *et al.* UV/Vis – Speziationsstudien durchgeführt. Das unkomplexierte $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^+$ - Ion zeigt eine starke Absorptionsbande bei 980 nm. Der Monocarbonatkomplex $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO}_3)^-$ absorbiert bei 991 nm, der Biscarbonatkomplex $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO}_3)_2^-$ bei 997 nm und der Triscarbonatkomplex $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_5^-$ bei 974 nm. Durch Kombination der Ergebnisse aus den UV/Vis – Studien mit Ergebnissen aus Röntgenabsorptionsstudien konnte das Komplexierungsverhalten von umweltrelevanten Np(V) – Komplexen abgeleitet werden. [86]

Durch die Verwendung eines liquid core waveguides, das die Schichtdicke bei einer photospektrometrischen Analyse mit UV/Vis vergrößert, konnten Wilson *et al.* 2005 Plutoniumredoxspeziationen mit Nachweisgrenzen von $7\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(VI), $2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(V), $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(IV) und $8\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(III) durchführen. Diese Methode stellt eine 18- bis 33- fache Verbesserung der Empfindlichkeit im Vergleich zu konventionellen 1 cm Küvetten dar und kann für Routinemessungen von Laborlösungen verwendet werden. [2]

Bei der TRLFS wird, nach gepulster Anregung mit Laserlicht Fluoreszenzlicht zeitaufgelöst (typ. 10ns bis einige ms) detektiert. Aus der Lebensdauer lässt sich die Anzahl der Liganden bestimmen, wodurch strukturelle Informationen über die Komplexe erhalten werden. TRLFS wird von verschiedenen Gruppen verwendet um die Koordination der Redoxspezies der Elemente Pa(IV), U(IV/VI), Am(III) und Cm(III) zu untersuchen, da diese Spezies sehr gute Fluoreszenzeigenschaften aufweisen.

In 2002 untersuchte die Gruppe um Stumpf *et al.* den Einbau von Cm(III) in Calcit (CaCO_3). Dabei konnte gezeigt werden, dass das Emissionsmaximum der oberflächensorbierten Cm – Spezies in den langwelligen Bereich des Spektrums im Vergleich zur Aquo – Spezies verschoben ist. Durch eine Analyse der Fluoreszenzlebensdauer konnte gezeigt werden, dass das oberflächensorbierte Curium in die Calcitstruktur eingebaut wird. [87] Die gleiche Gruppe verwendete TRLFS um den Einbau von Am(III) in Calcit zu untersuchen. [88]

Die Gruppe um Marquardt *et al.* untersuchte die Fluoreszenzeigenschaften vom tetravalentem Protactinium in unterschiedlichen Mineralsäuren (HClO_4 , HCl und H_2SO_4). Das beobachtete Anregungsmaximum lag zwischen 278 und 290 nm, abhängig von der verwendeten Säure. In HCl und in H_2SO_4 wurde ein hypsochromer Effekt beobachtet.

Das Anregungsmaximum verschob sich in den kurzwelligeren Bereich. Die erwarteten Nachweisgrenzen dieser Methode liegen bei $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. [89]

Die Gruppe um Kirishima *et al.* untersuchten die Fluoreszenzeigenschaften von U(IV) in wässriger Lösung. Sie bestimmten zehn Emissionsbanden bei 289, 291, 318, 320, 335, 338, 345, 394, 409 und 525 nm. Die Nachweisgrenzen dieser Methode liegen bei $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. [90]

Andere Gruppen nutzen die Fluoreszenzeigenschaften von hexavalentem Uran um die Hydrolyse von U(VI) bei $\text{pH} > 3.5$ zu untersuchen, da Uran, abhängig vom pH – Wert und der Urankonzentration zur Bildung von Dimeren und Polynuklearen Spezies während der Hydrolyse neigt. [91, 92]

Die Redoxspeziation von Sm(III), U(IV), und Pu(IV) in wässriger Lösung durch Anregung mit Laserstrahlung und anschließender Detektion der emittierten Chemolumineszenz mit Luminol wurde 2015 von Izosimov *et al.* vorgestellt. Die Anregung erfolgte dabei schrittweise um eine hohe Selektivität zu erreichen. Die erreichbaren Nachweisgrenzen für die f – Element Redoxspezies mit dieser Methode sind $10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. [93]

Eine weitere direkte Speziationsmethode, die auf Anregung durch Laserlicht beruht ist die laserinduzierte photoakustische Spektroskopie (LPAS). Dabei wird einer Lösung durch gepulste Laserstrahlung Energie zugeführt und der entstehende photoakustische Effekt detektiert. Die Gruppe um Stumpe *et al.* verwendete LPAS um U(VI)-, Pu(IV)-, Pu(VI)-, und Am(III) – Spezies in wässriger Lösung zu untersuchen. Die erreichten Nachweisgrenzen waren dabei $8\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für U(VI), $7\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(IV), $3\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Pu(VI) und $2\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Am(III). [94]

Die Voltammetrie ist eine Methode um Konzentrationen eines Metallions in Lösung an Hand eines charakteristischen spannungsabhängigen Stromverlaufs zu quantifizieren. Eisenionen werden zum Beispiel in einem Anreicherungsschritt an einer Quecksilberelektrode abgeschieden:



In der Umkehrreaktion, dem sogenannten Stripping, wird das abgeschiedene Eisen anodisch wieder oxidiert:



Hierbei wird der Strom – Spannungsverlauf aufgenommen. Über eine Kalibrationskurve, die genau definierte Konzentrationsverhältnisse der Metallspezies wiedergibt, können Rückschlüsse auf die Redoxspeziation der Probe gezogen werden. Die Gruppe um Croot *et al.* verwendete die Voltammetrie mit Hilfe von organischen Liganden um

Eisenredoxspeziationen in Meerwasser durchzuführen. Die Nachweisgrenzen waren dabei $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. [82]

Eine weitere direkte Speziationmethode, die auf Röntgenabsorption beruht, ist die Röntgen – Nahkanten – Absorptions – Spektroskopie (X-Ray absorption near edge spectroscopy, XANES). Durch die charakteristischen Wellenlängen von Röntgenphotonen, die Elektronen eines Elementes aus kernnahen Zuständen in unbesetzte Zustände promovieren, können, durch die Absorptionsspektren Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Elementes gezogen werden. Die entstehenden Absorptionskanten sind somit charakteristisch für bestimmte Valenzen.

Die Gruppe um Duff *et al.* konnte 1997 die Redoxspeziation von Uran in Wasserreservoirs in Kalifornien mit Hilfe von XANES bestimmen. [95] XANES wurde im Jahr 2000 erstmals von der Gruppe um Clark *et al.* verwendet um mit Plutonium kontaminiertem Boden in Rocky Flats, CO zu analysieren. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Kontamination aus der schwerlöslichen und immobilen Spezies PuO_2 besteht. [96]

Dies war die erste Anwendung von XANES an mit Actiniden belasteten Umweltproben. In 2010 führte die Gruppe um Vitova *et al.* Uranredoxspeziationsanalysen mittels XANES an U(IV)-, U(V)- und U(VI) – haltigen Materialien durch. [3] Die Gruppe um Dardenne *et al.* konnte in 2015 unter anderen mit Hilfe von XANES die Redoxspeziation von Uran, Neptunium, Plutonium und Americium in einer Glasschmelze aus der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe bestimmen und zeigen, dass diese Elemente in den erwarteten Valenzen U(VI), Np(V), Pu(IV) und Am(III) vorliegen. [97]

Die indirekten Speziationmethoden bestehen aus einer Einheit, in der die Elementspezies aufgetrennt werden und die an eine zweite Einheit gekoppelt ist, die diese Elemente anschließend sequentiell nachweist. Als Trenneinheiten werden dabei vor allem chromatographische Methoden wie die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder die Gaschromatographie (GC), aber auch die Kapillarelektrophorese (CE) verwendet. Über eine on – line bzw. off – line Kopplung werden die Trenneinheiten mit Element – oder Molekülselektiven Detektionseinheiten verbunden. Dabei werden vor allem Atomabsorptionsspektrometer (AAS), Induktiv gekoppelte Plasma optische Emissionsspektrometer (ICP – OES), Induktiv gekoppelte Plasma Massenspektrometer (ICP – MS) oder Elektrosprayionisations Massenspektrometer (ESI – MS) verwendet. Der Vorteil dieser Methoden ist die größere Nachweisstärke, im Vergleich zu den direkten Speziationmethoden, die Speziationsanalysen im Spurenkonzentrationsbereich

erlaubt. Der Nachteil dieser indirekten Methoden ist, dass das chemische Gleichgewicht in der Probe durch den Trennprozess gestört wird.

Zwei leistungsstarke Methoden auf diesem Feld sind die Kopplung eines Ionenchromatographen (IC) oder einer Kapillarelektrophorese (CE) an ein Induktiv gekoppeltes Plasma Sektorfeld Massenspektrometer (ICP – SF – MS).

REDOXSPEZIATION MIT CE – ICP – MS

Redoxspeziation von Actiniden

In der Literatur wurde eine Vielzahl von Speziationmethoden beschrieben, die auf der Kopplung einer Kapillarelektrophorese mit einem Massenspektrometer beruhen. Untersucht wurden unterschiedliche Verbindungen, wie Metall-, Nichtmetall- und organometallische Elementspezies in verschiedenen Matrices.

Auf dem Forschungsfeld der Elementspeziation mit Kapillarelektrophorese kann man zwei große Forschungsbereiche abgrenzen:

- 1) Die Untersuchung von organometallischen Spezies, vor allem von Hg, Pb und Sn.
- 2) Die Redoxspeziation von rein anorganischen Metallspezies.

Diese Methoden werden hauptsächlich bei Elementen mit einer vielfältigen Redoxchemie und damit zusammenhängendem umwelttoxischem Potential, wie Fe, Np und Pu angewandt.

Eine große Zahl von Publikationen stellte Methoden vor, die mit Q – ICP – MS Detektion Speziationsanalysen unter Laborbedingungen mit vergleichsweise hohen Elementkonzentrationen durchführten. Da in umweltrelevanten Proben die Elementkonzentrationen häufig um mehrere Größenordnungen niedriger sind, müssen für die Redoxspeziationsanalysen im Spurenkonzentrationsbereich hochauflösende SF – ICP – MS Geräte verwendet werden.

Sonke und Salters führten Speziationsanalysen von Lanthanid – Huminsäurespezies mit SF – CE – ICP – MS durch.[98-101] Durch Variation des Lanthanid – Huminsäure – EDTA Verhältnisses und der daraus resultierenden Änderung der elektrophoretischen Mobilitäten konnten in diesen Studien Komplexbildungskonstanten der Lanthanid – Huminsäurekomplexe berechnet werden.

Die verwendeten Konzentrationsbereiche ($5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Seltenerdelemente und $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ für die Huminsäuren), der pH – Bereich (5 bis 9) und die Ionenstärke im Hintergrundelektrolyten ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) stellen umweltrelevante Bedingungen dar. Damit konnte demonstriert werden, dass mit

Hilfe dieser gekoppelten Technik Speziationsanalysen unter Bedingungen durchführbar sind, die in natürlichen, umweltrelevanten Proben vorherrschen.

Ambard *et al.* führten 2005 die Kopplung einer CE über ein T – Stück aus Polyetherketon (PEEK) an eine ICP – MS zur Trennung von Plutoniumredoxspezies ein. Innerhalb von 15 Minuten konnten mit dieser Methode drei Redoxspezies (Pu(III), Pu(V) und Pu(VI)) mit einer Nachweisgrenze von $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ getrennt und nachgewiesen werden. Mit dieser Methode konnten außerdem Oxidations- und Reduktionsprozesse mitverfolgt werden.[102]

Die Gruppe um Topin *et al.* verwendete CE – SF – ICP – MS für die Ableitung von Komplexbildungskonstanten von Plutonium und Neptunium im pentavalenten Redoxzustand mit den umweltrelevanten Liganden CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- und Cl^- in Spurenkonzentrationen $< 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. [103-105]

Die verwendeten Hintergrundelektrolyten bestanden aus den Natriumsalzen der entsprechenden Liganden und NaClO_4 - Lösung zur Einstellung der Ionenstärke. Der pH – Wert in den untersuchten Probensystemen war ungefähr 6. Für Redoxspeziationsanalysen von Actiniden in umweltrelevanten Probensystemen muss ein Trennsystem angewandt werden, das das Redoxgleichgewicht der Spezies nicht signifikant beeinflusst und das Hydrolysebestreben möglichst unterdrückt. Deshalb werden Hintergrundelektrolyte mit eher niedrigem pks – Wert wie zum Beispiel $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure verwendet.

Bürger *et al.* führten 2005 Plutoniumredoxspeziationen mittels CE gekoppelt an eine ICP – MS durch. Dabei konnten die vier Redoxspezies Pu(III) bis Pu(VI) getrennt und nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenzen waren $8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die Standardabweichungen der Migrationszeiten $\leq 1\%$ und die Wiedererhalte $\leq 5\%$. Mit diesem System konnten Kinetiken der Redoxreaktionen von Plutonium mit Huminstoffen untersucht werden. Dabei wurde gezeigt, dass Huminstoffe Plutonium innerhalb von 10 bis 1000 Stunden, abhängig vom pH – Wert der Lösung reduziert. Außerdem wurde demonstriert, dass eine Mischung aus allen vier Plutoniumoxidationsstufen in „Gorleben Fulvinsäure“ bei $\text{pH} = 1$ innerhalb von 30 Tagen quantitativ zu Pu(III) und Pu(IV) reduziert wird. Um die Empfindlichkeit der Methode zu erhöhen wurde eine CE off – line an ein Resonanzionisations Massenspektrometer gekoppelt.[106]

Die für diese Dissertation grundlegende Arbeit war die von Kuczewski *et al.* [107] Zuerst wurden in dieser Studie durch Redoxanaloga der Actiniden (La(III), Th(IV), Np(V) und U(VI)) die Migrationsreihenfolge in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure während der elektrophoretischen Trennung untersucht. Danach wurde mittels Vergleich zwischen

UV/Vis – Spektren und Elektropherogrammen einer Pu(III)- und Pu(V)- haltigen Probe (Plutoniumgesamtkonzentration $\sim 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bewiesen, dass die Trennung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure das Redoxgleichgewicht nicht signifikant beeinflusst.

Um zu demonstrieren, dass die kapillarelektrophoretische Analyse in realen Umweltproben durchführbar ist, wurde Grundwasser aus dem Bereich des potentiellen Endlagerstandorts Gorleben, das hohe Huminstoffgehalte aufweist, mit $1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Pu(VI) versetzt und die Speziation in Abhängigkeit der Zeit unter anaeroben Bedingungen untersucht. Dabei wurden thermodynamische Untersuchungen bestätigt, die eine Reduktion des Pu(VI) zu Pu(III) vorhersagten.

Redoxspeziation von Eisen

Die ersten Speziationsanalysen von Eisen mit einer Kapillarelektrophorese und UV/Vis – Detektion wurden 1989 von Aguilar *et al.* durchgeführt.[108] Dabei wurden die Eisenspezies mit Cyanidionen komplexiert und im anionischen Trennmodus separiert. Verschiedene Gruppen benutzten diesen Ansatz um Eisen als Hexacyanoferrit- bzw. Hexacyanoferrationen nachzuweisen. Diese Methode hat zwei Vorteile: Erstens sind durch die hohen Ionenladungen die Trennzeiten sehr kurz (~ 4 Minuten) und zweitens sind die molaren Extinktionskoeffizienten relativ hoch, was zu niedrigen Nachweisgrenzen ($\sim 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) führt.[109, 110]

Um die Auflösung der Trennung zu erhöhen, führten Schaffer *et al.* 1996 eine Methode ein, bei der Fe(II) selektiv von o – Phenanthrolin und Fe(III) selektiv mit EDTA komplexiert wurde.[111] Dadurch konnte ein Auflösungsgeinn bei gleichzeitiger Trennzeitverkürzung erreicht werden.

Timerbaev *et al.* verwendeten 4 – (2 – pyridylazo)resorcinol (PAR) und Cyclohexandiamintetraessigsäure (CDTA) um Fe(II) und Fe(III) neben anderen Metallen zu trennen und mit UV/Vis zu detektieren.[112, 113]

Die Gruppe um Olesik *et al.* verwendeten einen Acetat Hintergrundelektrolyten um Fe(II) und Fe(III) unkomplexiert, bzw. als neutrale Acetatspezies zu trennen und mittels ICP – AES zu detektieren.[114] Die erreichten Nachweisgrenzen waren kleiner als $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und die Trennzeiten kürzer als 2 Minuten. Es konnte aber keine Basislinientrennung erreicht werden.

REDOXSPEZIATION MIT IC – ICP – MS

Redoxspeziation von Actiniden

Vor der Einführung der Kapillarelektrophorese waren ionenchromatographische Speziationsmethoden und Solventextraktionsmethoden die gängigen Methoden um Redoxspeziationsanalysen im Spurenkonzentrationsbereich durchzuführen.[80, 115]

Das Auswahlkriterium für die jeweils angewandte Methode ist die physikalisch – chemische Modifikation des Analytens in der Probe. Sie hängt von Ladung, Polarisierbarkeit, Größe und Masse ab. Die Ionenchromatographie ist eine gängige Methode, um Redoxspeziationsanalysen im Spurenkonzentrationsbereich in Umweltproben durchzuführen.

Duff und Amrhein konnten 1996 Redoxspeziationsanalysen für Uran in wässriger Lösung durch IC gekoppelt an eine ICP – MS durchführen. Dabei wurden die U(IV)- und U(VI)-Redoxspezies in einem Eluenten aus $0.125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ auf einer Dowex AG 50W-X8 Kationentauschersäule getrennt. Das Eluat wurde in 10 mL Fraktionen gesammelt und per ICP – MS analysiert. Mit dieser Methode konnten Redoxspeziationen in uranhaltigen Wässern, die in Kontakt mit reduzierend wirkenden Sedimentschichten standen, durchgeführt werden. Die erreichte Nachweisgrenze mit dieser Methode lag bei $4\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. [116]

Eine weitere Redoxspeziationsmethode für Actinide per IC – ICP – MS wurde 2001 von Röllin *et al.* eingeführt. Um isobare Interferenzen von Americium, Plutonium und Uran bei der Analyse von abgebrannten Kernbrennstoffen zu unterbinden wurden diese Elemente auf einer Dionex CS10 Kationentauschersäule getrennt und on-line in der ICP – MS detektiert. Americium und Uran konnten dabei leicht getrennt werden, da sie in dieser Matrix in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen (Am^{3+} und UO_2^{2+}). Plutonium musste vorher durch Oxidation mit KMnO_4 in PuO_2^{2+} überführt werden. Dadurch konnte Plutonium zusammen mit Neptunium in einer ersten Fraktion eluiert werden und in einer zweiten Fraktion Uran und Americium. Diese Trennmethode konnte zur Isotopenverhältnisbestimmung und Redoxspeziationsanalyse von Plutonium und zur Quantifizierung von Americium in Auslaugexperimenten verwendet werden. Dabei konnten die reduzierten Spezies Pu^{3+} und Pu^{4+} von den yl – Ionen PuO_2^+ und PuO_2^{2+} getrennt werden und der oxidierende Einfluss von Luftsauerstoff auf Plutonium untersucht werden. [117]

Redoxspeziation von Eisen

Eine simultane Trennung von Fe(II)- und Fe(III)- Redoxspezies mit einem Ionenchromatographen wurde 1986 von Moses *et al.* vorgestellt. der Eluent bestand aus $6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6 – Pyridindicarboxylsäure, $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Natriumacetat und $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure. Nach der Trennung auf einer Dionex CS – 5 Trennsäule wurde die Probe in einem nachgeschalteten Reaktor mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin versetzt, um die Eisenredoxspezies photometrisch zu detektieren. Die erreichten Nachweisgrenzen waren dabei $1.5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Fe(II) und $1.2\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Fe(III).[118]

2002 verwendeten Oszwaldowski und Pikus eine ionenchromatographische Redoxspeziationsmethode für Eisen, die auf einer Komplexierung mit 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (PADAP) und anschließender photometrischer Detektion beruht. Dabei wurde ein Eluent aus Acetonitril und Wasser verwendet. Die Trennsäule war eine Nucleosil 100-5 C18 Kationentauschersäule. Die erreichten Nachweisgrenzen waren $3\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für beide Eisenredoxspezies. Die Methode wurde verwendet um Trinkwasser, abgefüllte Mineralwasser und Grundwasser zu analysieren.[119]

Eine Methode zur Eisenredoxspeziation mit IC – ICP – MS wurde 2014 von Wolle *et al.* eingeführt. Dabei wurden die Eisenredoxspezies Fe^{2+} und Fe^{3+} auf einer Metrosep A Supp 10 Kationentauschersäule mit Dipycolinsäure komplexiert. Es wurden dabei auch die Einflüsse von unterschiedlichem Säulenmaterial, die Zusammensetzung des Eluenten und die Interferenzbildung untersucht. Mit Hilfe von isotonenangereicherten Standardlösungen ($^{54}\text{Fe}^{2+}$ und $^{57}\text{Fe}^{3+}$) wurden per Isotopenverdünnungsanalyse die Wiedererhalte der einzelnen Redoxspezies berechnet. Dadurch konnte gezeigt werden, dass durch die Länge der Säule Kreuzkontaminationen zwischen den einzelnen Proben verursacht werden. Die erreichten Nachweisgrenzen waren $4\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Methode wurde angewendet um wässrige Laborlösungen und eine Getränkeprobe mit komplexer Matrix (Gatorade) zu charakterisieren.[120]

Die Kapillarelektrophorese als Trenneinheit

Das grundlegende Prinzip der CE ist die Unabhängigkeit der Methode von Pumpen jeglicher Art. Wird an eine Lösung, die ionische Komponenten enthält, ein Feld angelegt, migrieren diese Ionen in Richtung des elektrischen Feldes und bewegen die gesamte Lösung. Dabei wandern die Anionen zur Anode und die Kationen zur Kathode. Dieses Verhalten wurde von Kohlrausch mathematisch beschrieben.[121] Die

Bewegungsgeschwindigkeit und Richtung wird dabei vom Verhältnis der Ladung zur Größe des Ions bestimmt. Kleine hochgeladene Teilchen migrieren dabei schneller im Lösungsmittel als Große niedriggeladene. Bei einer konstanten Feldstärke migrieren die Ionen mit konstanter Geschwindigkeit.

Der einfachste mathematische Ansatz zur Beschreibung der Migration setzt die Kraft die auf Grund des elektrischen Feldes $|\vec{F}_E|$ auf das Ion wirkt und die Reibungskraft $|\vec{F}_R|$, die auf das Ion im Lösungsmittel wirkt, gleich:

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_R| \quad (31)$$

Die Kraft des elektrischen Feldes wird ausgedrückt als:

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}| \quad (32)$$

wobei z_i die Summe der Ladungen des Ions der Art i , e die Elementarladung $[1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}]$ und E die elektrische Feldstärke in $[\text{V} \cdot \text{m}^{-1}]$ darstellt. Die Reibungskraft für sphärische Körper wird mit dem Stokes'schen Ansatz berechnet:

$$|\vec{F}_R| = 6\pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot |\vec{v}_i| \quad (33)$$

wobei r_i den Radius des Teilchens der Art i $[\text{m}]$, η die dynamische Viskosität des Mediums $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ und $|\vec{v}_i|$ die Geschwindigkeit des Teilchens der Art i darstellt.

Wenn nun das Kräftegleichgewicht zwischen elektrischem Feld und Stokes'scher Reibung vorherrscht, gilt:

$$z_i \cdot e \cdot |\vec{E}| = 6\pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot |\vec{v}_i| \quad (34)$$

Für die Migrationsgeschwindigkeit eines Ions in einer spezifischen elektrischen Feldstärke gilt demnach:

$$\frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \mu_i = \frac{z_i}{r_i} = \frac{e}{6\pi \cdot \eta} \quad (35)$$

Gleichung (35) verdeutlicht den Zusammenhang von effektiver Ionenladung und hydrodynamischen Radius bei der Migration von Ionen im elektrischen Feld. Die elektrophoretische Mobilität μ_i ist eine stoffspezifische Größe, die somit ausschließlich von den Eigenschaften des Ions (r_i und z_i) und des Lösungsmittels (η) definiert wird. μ_i stellt somit eine charakteristische Größe für die aufzutrennenden Spezies dar. Experimentell zugänglich bei dieser Art von Trennmethode ist die Zeit, die zwischen Beginn des Trennvorgangs und der Detektion des Ions, also der Migrationszeit t_m vergeht. Die Migrationsgeschwindigkeit $|\vec{v}_i|$ in Gleichung (35) kann auch durch die Migrationszeit t_m in der Kapillare der Länge L_{eff} ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \frac{L_{\text{eff}}}{t_m \cdot |\vec{E}|} = \frac{L_{\text{eff}} \cdot L_{\text{total}}}{t_m \cdot U} \quad (36)$$

Dabei stehen die Parameter L_{eff} für die effektive Kapillarlänge, also die Länge zwischen Injektionspunkt und Detektor [cm], L_{total} ist die gesamte Kapillarlänge [cm], U die Spannung zwischen den Elektroden [V] und t_m die Migrationszeit des Analyten [s].

Neben dieser Eigenmobilität der Ionen im elektrischen Feld existiert noch ein zweiter Effekt, der sich auf die Migration der Ionen auswirkt. Dabei beginnt die gesamte Lösung in der Kapillare im elektrischen Feld zu migrieren. Dieser Effekt ist der Elektroosmotische Fluss (EOF). Er bildet sich auf Grund der geladenen funktionellen Gruppen an der Kapillarwand. Bei Silikatbeschichteten Kapillaren besteht die Kapillarinnenseite aus Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$). Diese haben einen pK_s – Wert von ca. 13,6.[122] Im wässrigen Medium, dessen pK_s – Wert bei 20°C ca. 15,7 beträgt (reines Wasser), kann man somit davon ausgehen, dass ein großer Teil der Silanolgruppen der Kapillarwand deprotoniert vorliegt. Die deprotonierte Kapillarwand ist deswegen negativ polarisiert. Das führt zur Anreicherung von positiv geladenen Lösungsbestandteilen an der Kapillarwand.

Nach dem Stern – Modell entstehen dabei eine starre und eine diffuse Grenzschicht. Das Stern – Modell kombiniert das Helmholtz – Modell und das Gouy – Chapman – Modell. Die Helmholtz – Schicht, besteht aus einer Zone, in der sich die Ionen entlang einer Oberfläche aufreihen, aber von den Molekülen ihrer Solvathülle in einer bestimmten Entfernung zu ihr gehalten werden. So entsteht eine starre Doppelschicht. Dabei wird allerdings die thermische Bewegung der Ionen vernachlässigt, die im Gouy – Chapman – Modell in ähnlicher Weise berücksichtigt wird, wie in der Debye – Hückel – Theorie.

Hier geht man von einer diffusen Doppelschicht aus, die sich ähnlich verhält wie die Ionenwolke eines solvatisierten Ions, nur dass das Zentralion eine ebene Elektrodenoberfläche ist.

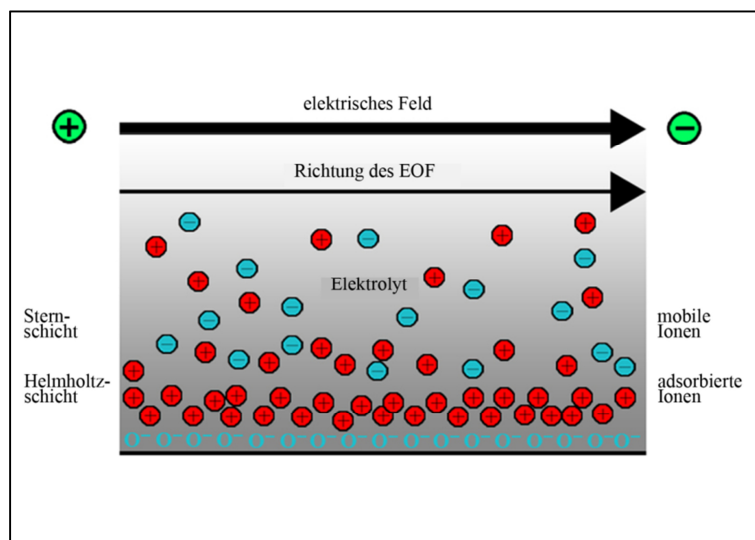


Abbildung 10: Lage der Helmholtz- und der Sternschicht an der Kapillaroberflächen – Elektrolyt Grenzfläche nach dem Stern – Modell

Das Stern – Modell kombiniert beide Ansätze, indem die Ionen direkt an der Kapillaroberfläche in einer festen Helmholtz – Doppelschicht gebunden sind und die Ionen in größerem Abstand in der Art des Gouy – Chapman – Modells verteilt sind.[123] Abbildung 10 zeigt den Verlauf der resultierenden Doppelschichten im Kapillarquerschnitt.

Das an der Kapillare anliegende Feld übt nun eine anziehende Kraft auf die solvatisierten Kationen in Richtung der Kathode aus. Bei anionischer Schaltung bleibt die Richtung des EOF erhalten, da sich an der negativ polarisierten Kapillarwand nur Kationen anreichern. Durch diese Kraft wird an der Kapillarwand eine Strömung erzeugt, die durch Molekülstöße die gesamte Lösung in der Kapillare in Bewegung setzt.

Da der Dissoziationsgrad der Silanolgruppen der Kapillaroberfläche pH – Wert abhängig ist, ist der EOF umso stärker, je höher der pH – Wert ist. Die Stärke des EOF ist auch abhängig von der Oberflächenladung der Kapillare. Unpolare Kapillarmaterialien oder mit unpolaren organischen Gruppen funktionalisierte Kapillaren unterdrücken den EOF (siehe Abbildung 11).

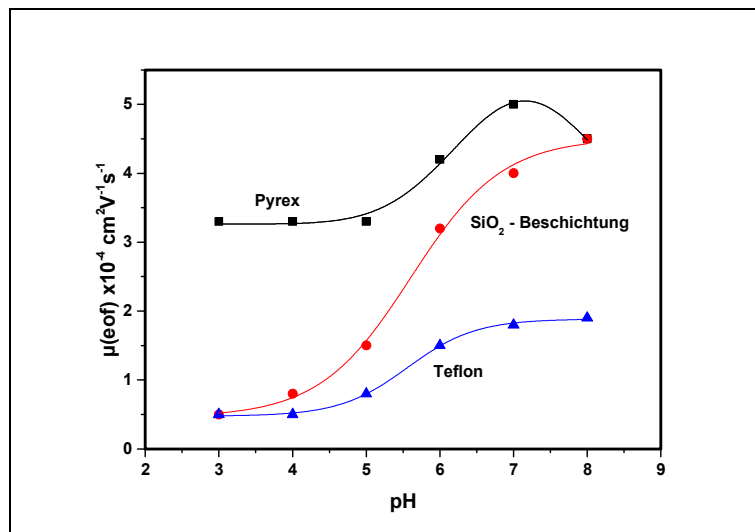


Abbildung 11: *Abhängigkeit des elektroosmotischen Flusses vom Kapillarmaterial*

Dadurch, dass der EOF seinen Ursprung an der Kapillarwand hat, bildet sich ein stempelförmiges Strömungsprofil. Das erhöht die Trennleistung der Kapillarelektrophorese im Vergleich zu chromatographischen Verfahren wie HPLC, die durch Pumpen angetrieben werden und bei denen sich ein parabolisches Strömungsprofil ausbildet. In der Mitte der Kapillare wird außerdem die Joulesche Wärme, die sich durch die Teilchenbewegung bildet, am schlechtesten abgeführt. Dadurch ist die Flüssigkeit dort weniger viskos und leichter zu bewegen. Da hier Anionen und Kationen statistisch absolut gleichmäßig verteilt sind, also positive und negative Ladungsträger in gleichem Maße vorhanden sind, bewegt sich die Lösung mit flachem Strömungsprofil Richtung Kathode.

In der Kapillare werden dann zunächst kleine hochgeladene Kationen, dann große niedriggeladene Kationen und schließlich neutrale Komponenten, die ausschließlich mit dem EOF migrieren, transportiert. Anionische Komponenten, die mit dem EOF migrieren, aber ein retardierendes Moment durch das elektrische Feld erhalten, werden dadurch nur sehr langsam transportiert. In Abbildung 12 sind die Geschwindigkeitsvektoren verschiedener Komponenten in Abhängigkeit des EOF dargestellt.

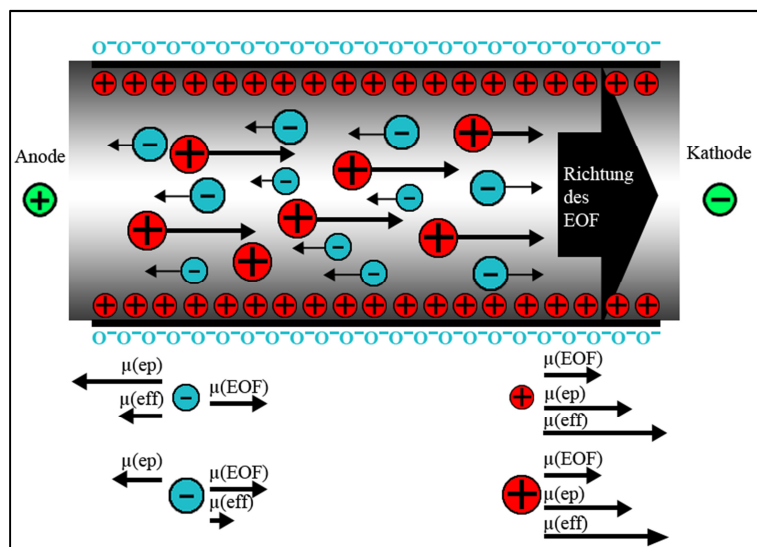


Abbildung 12: Geschwindigkeitsvektoren verschiedener Komponenten in der CE

Um mit diesem System anionische Komponenten in kurzer Zeit zu trennen, muss die Oberflächenladung der Kapillare durch Beschichtungen umgekehrt werden. Zur Trennung von neutralen Komponenten, die durch das elektrische Feld nicht beeinflusst werden und dadurch mit der gleichen Geschwindigkeit in der Kapillare migrieren, wird das Verfahren der Micellaren Elektrokinetischen Chromatographie angewendet.

Dabei werden zur Lösung mit den Analyten Micellbildner wie Natriumdodecylsulfat zugesetzt. Die neutralen Analytspezies liegen nun als Micellen vor, die in der Regel anionisch geladen sind und zur Anode wandern. Durch das Komplexbildungsgleichgewicht liegt dennoch ein gewisser Anteil nicht micellar vor und wird durch den EOF retardiert.

Die Zusammensetzung des Hintergrundelektrolyten ist auch ein großer Faktor bei der Trennleistung der CE. Neben dem pH – Wert des Elektrolyten, der die Oberflächenladung der Kapillare und somit auch die Stärke des EOF bestimmt, sind die Eigenleitfähigkeit und die Beeinflussung des Redoxgleichgewichtes der Analyten weitere wichtige Faktoren. Um die Wärmeentwicklung in der Kapillare zu minimieren, darf die Leitfähigkeit des Elektrolyten nicht zu hoch sein, da sonst eine Verschlechterung der Trennleistung auf Grund von Verbreiterung der Signale der einzelnen Analyten eintritt. Diese Verbreiterung kommt aus der durch Wärmeentwicklung begünstigten Diffusion der Ionen in der Lösung zustande. Im Extremfall kann es zu einer Gasentwicklung in der Kapillare und einem Stromzusammenbruch kommen. Temperaturänderungen während der Trennung können auch die Migrationsgeschwindigkeit der Ionen beeinflussen und deren Nachweis erschweren.

Bei redoxsensitiven Analyten muss sehr darauf geachtet werden, dass der Hintergrundelektrolyt möglichst wenig in das Redoxgleichgewicht eingreift. Es sollte gewährleistet sein, dass Oxidationsreaktionen durch gelösten Luftsauerstoff unterbleiben. Daher muss der Hintergrundelektrolyt möglichst gut entgast werden. Dafür bietet sich das sogenannte „freeze – pump – thaw“ Verfahren mit anschließender Entgasung im Ultraschallbad an. Bei „freeze – pump – thaw“ wird das zu entgasende Medium in einem Schlenk – Kolben unter Vakuum eingefroren und unter Argon Atmosphäre wieder aufgetaut. Dieser Zyklus wird mehrmals wiederholt. Dadurch wird der gelöste Luftsauerstoff nach und nach durch Argon verdrängt, das anschließend im Ultraschallbad wieder ausgetrieben wird. Mit diesem Verfahren kann der Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff im Hintergrundelektrolyten fast vollständig entfernt werden.

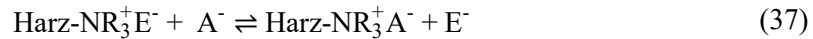
Durch den elektrokinetischen Entzug von Protonen oder Hydroxydionen während der Trennung muss außerdem darauf geachtet werden, dass der eingesetzte Puffer ein Salz mit hoher Pufferkapazität ist und das Elektrolytgefäß zwischen zwei Trennungsgängen gewechselt wird. Als Puffersysteme bieten sich besonders schwache organische Säuren, wie Essigsäure an.

Die Ionenchromatographie als Trenneinheit

Die Ionenchromatographie (IC), die zur Trennung von ionischen Elementspezies verwendet wird, ist eine Variante der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: High Performance Liquid Chromatography, HPLC), die 1975 von Small *et al.* eingeführt wurde.[124] Das allgemeine Trennprinzip beruht dabei auf unterschiedlichen Verteilungsgleichgewichten zwischen in einer mobilen Phase gelösten Analyten und einer stationären Phase, an der die ionischen Analytkomponenten in unterschiedlichem Maße zurückgehalten werden. Dadurch können sie getrennt voneinander und jeweils mit einer charakteristischen Laufzeit detektiert werden.

Bei der IC beruht das Trennprinzip auf Ionenaustauschprozesse zwischen den Ionen in Lösung und Ionen auf der Oberfläche der stationären Phase. Dabei können nur Anionen gegen Anionen und Kationen gegen Kationen getauscht werden, da die Bindung an der stationären Phase auf Coulomb – Wechselwirkungen beruht. Kationen werden typischerweise an Sulfonat- oder Carbonatgruppen gebunden, Anionen an quartäre Ammoniumverbindungen, mit denen ein Harz als Trägermaterial funktionalisiert wird. Durch die wiederholten Verdrängungsprozesse an den Wechselwirkungsplätzen kommt das Ionenaustauschprinzip zu Stande.

Im Falle der Anionentauscher gilt folgendes Trennprinzip:



$$K_{A,E} = \frac{c_{\text{Harz-NR}_3^+ \text{A}^-} \cdot c_{\text{E}^-}}{c_{\text{Harz-NR}_3^+ \text{E}^-} \cdot c_{\text{A}^-}} \quad (38)$$

dabei gilt: $K_{A,E}$ = Selektivitätskoeffizient, E^- = Elution, A^- = Analytion, c = Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

Der Koeffizient $K_{A,E}$ beschreibt die Lage des Gleichgewichts zwischen stationärer und mobiler Phase. Unterscheiden sich die Koeffizienten zweier Analyten im gleichen Eluentensystem signifikant, können diese getrennt werden. Dabei ist vor allem die Affinität der Ionen zu den Austauschplätzen, also das Verhältnis aus hydrodynamischem Radius und Ionenladung entscheidend. Die Retention steigt daher mit zunehmender Ladung und abnehmendem Radius der Solvathülle. Die Retention stellt die zeitliche Verzögerung während des Trennprozesses dar. Die Retentionszeit t_R ist dabei die Summe aus Totzeit t_0 und Nettoretentionszeit t'_R :

$$t_R = t_0 + t'_R \quad (39)$$

Als Nettoretentionszeit t'_R wird dabei das Zeitinkrement betrachtet bei dem der Analyt mit der stationären Phase wechselwirkt, also immobil vorliegt. Die Totzeit t_0 ist demgegenüber das Zeitinkrement, in dem eine Substanz ohne mit der stationären Phase zu wechselwirken die Säule passiert, also mobil vorliegt. Zur Totzeit muss außerdem das Zeitinkrement addiert werden, welches die Substanz nach Passieren der Säule bis zum Detektor benötigt.

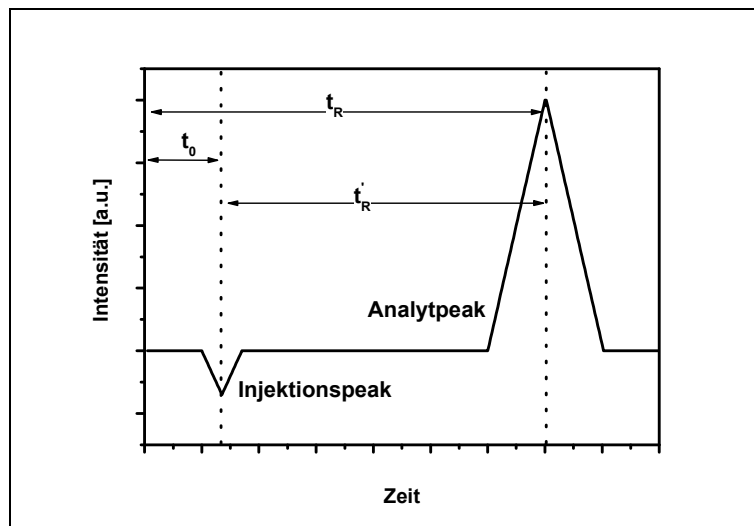


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Chromatogramms mit charakteristischen Zeitinkrementen

Die Totzeit, die durch die Trennsäule verursacht wird, kann an dem Injektionspeak abgelesen werden. Dies gilt aber nur, wenn sich die Detektionseinheit unmittelbar hinter der Trennsäule befindet und eine Probeninjektionsschleife im μL – Maßstab verwendet wird. In diesem Fall kann die zusätzliche Totzeit vor der Säule (Injektionsschleife) und nach der Säule (Strecke bis zum Detektor) vernachlässigt werden. Bei gekoppelten Analysemethoden tritt jedoch auf Grund der Injektionsschleife und des Kopplungsinterfaces eine signifikante Totzeit vor und nach der Säule auf:

$$t_{0*} = t_0 + t_{0, \text{ vor Säule}} + t_{0, \text{ nach Säule}} \quad (40)$$

Um auch bei unterschiedlichen Flussraten oder Säulendimensionen quantitative Aussagen über die Retention einer Substanz machen zu können, wird weniger die Retentionszeit der Substanz als vielmehr der Kapazitätsfaktor K' angegeben:

$$K' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (41)$$

Je kleiner der Wert von K' , desto geringer ist die Retention der Substanz. Um abzuschätzen ob bei bestimmten Trennsystemen zwei Substanzen voneinander getrennt nachgewiesen werden können, wird die Selektivität α betrachtet:

$$\alpha = \frac{K'_2}{K'_1} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} ; \text{ mit } K'_2 \geq K'_1 \quad (42)$$

α wird auch als relative Retention bezeichnet und gibt die relative Signallage zweier Analyten an. Die Selektivität hängt bei konstanter Temperatur nur vom hydrodynamischen Radius und der Ladung der Analyten ab. Je größer α , desto besser ist die Trennung, also der Abstand der Analytsignale im Chromatogramm.

Da die Selektivität nur die relative Lage zweier Peaks im Chromatogramm angibt, aber die Peakbreite nicht in Betracht zieht, wird keine Aussage zur Effizienz der Trennung gemacht. Die Effizienz wird durch den Auflösungsfaktor R angegeben:

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{(\omega_1 + \omega_2)}{2}} = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{2,345 \cdot \frac{(\omega_{0,5(1)} + \omega_{0,5(2)})}{2}} = 1,18 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\omega_{0,5(1)} - \omega_{0,5(2)}} \quad (43)$$

Die numerischen Faktoren in Gleichung (43) zur Umrechnung der Peakbreiten von der Basisbreite ω auf Halbwertsbreite $\omega_{0,5}$ beruhen auf der Näherung der Peakformen als Gaußkurven. Durch Diffusions- und Strömungsprozesse werden chromatographische Signale mit zunehmender Trennzeit immer breiter und nähern sich somit der Form einer Gaußverteilung an. Mit dieser Näherung kann die Peakbasisbreite ω und die Peakhalbwertsbreite $\omega_{0,5}$ als Faktoren zur Berechnung der Auflösung R nach Gleichung (43) herangezogen werden.

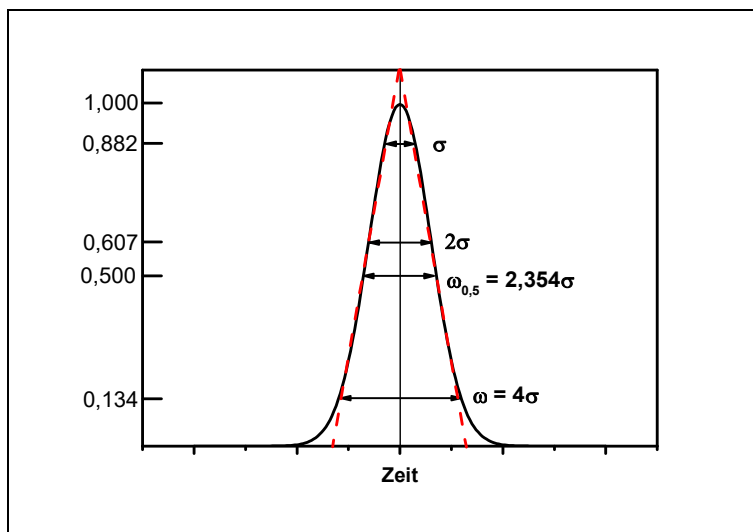


Abbildung 14: Die Gaußverteilung des Analytpeaks mit den charakteristischen Kenngrößen Peakbasisbreite ω und Peakhalbwertsbreite $\omega_{0,5}$ und den Wendetangenten (rot).

Abbildung 14 zeigt die wichtigsten Kenngrößen der Gaußverteilung. Die Definition der Peakbasisbreite ist der Schnittpunkt der Wendetangenten (rot) mit der Abszisse und beträgt das Vierfache der Standardabweichung σ der Gaußverteilung. Die Peakbreite bei halber Signalthöhe entspricht dem 2,354 – fachen der Standardabweichung und wird als Halbwertsbreite bezeichnet.

Die Trennschärfe der Auflösung wird durch das Verhältnis der Retentionszeiten zweier Peaks zu ihren Basis- oder Halbwertsbreiten bestimmt. Bei idealer Gaußform können zwei Signale bei $R = 0,5$ noch unterschieden werden. Bei Auflösungsfaktoren deren Wert größer als 1,2 ist, spricht man von Basislinientrennung. Um eine Quantifizierung zweier Analyten mit möglichst kleinem Fehler durchzuführen, sollte eine Auflösung von 1,5 – 2,0 angestrebt werden.

Durch verschiedene Prozesse während der chromatographischen Trennung werden exakt gaußförmige Signale nur sehr selten erreicht. Die Abweichung eines Peaks von der idealen Symmetrie wird durch den Asymmetriefaktor A_s ausgedrückt:

$$A_s = \frac{b}{a} \tag{44}$$

Die Asymmetrie kann durch Vermessung der Signale im Chromatogramm bestimmt werden, indem am Peakmaximum eine Normale auf die Abszisse gefällt wird und bei 10% der Peakhöhe die Parallelen a und b zur Abszisse gemessen und zueinander ins Verhältnis gesetzt werden (siehe Abbildung 15).

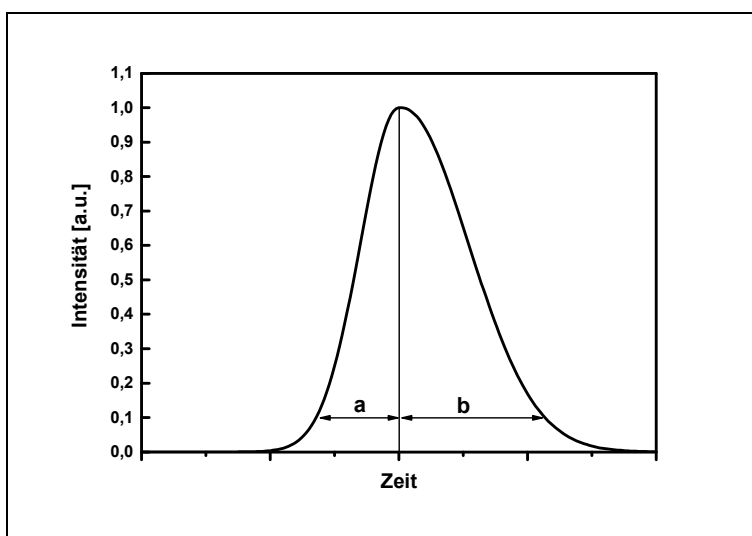


Abbildung 15: Bestimmung des Asymmetriefaktors A_s bei 10% der Peakhöhe

Eine perfekte Gaußform des Peaks wird bei einem Asymmetriefaktor von 1 erreicht. Das Signal in Abbildung 15 hat einen Asymmetriefaktor $A_s > 1$. Das bedeutet, dass der Peak ein tailing aufweist, dessen Ursache hauptsächlich in sekundären Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial liegt. Bei Asymmetriefaktoren $A_s < 1$ spricht man von einem fronting des Peaks, dessen Ursache meistens in einer Überladung, das heißt einer zu hohen Analytkonzentration bei gegebener Säulenkapazität liegt.

Die Trennschärfe der Auflösung wird außerdem noch durch die Trennstufen- oder Bodenzahl N bestimmt. Die Peakbreite wird mit steigender Bodenzahl immer geringer, was sich nicht nur auf die Auflösung auswirkt, sondern auch auf die Nachweisgrenzen der Methode. Je geringer die Peakverbreiterung eines Signals desto höher ist das Signal und desto besser ist das Signal zu Rauschverhältnis, das die Nachweisgrenzen bestimmt. Die Bodenzahlen eines Chromatogramms lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$N = \left(\frac{t'_R}{\sigma}\right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{t'_R}{\omega}\right)^2 = 5,54 \cdot \left(\frac{t'_R}{\omega_{0,5}}\right)^2 \quad (45)$$

Durch Einführung der Bodenzahl N , kann nun mit der Selektivität α und dem Kapazitätsfaktor k' die Auflösung R berechnet werden:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'_2}{1+k'_1} \quad (46)$$

Gleichung 46 beinhaltet die drei Faktoren für die Trennschärfe einer chromatographischen Methode. Die Bodenzahl N , die durch eine längere Säule beeinflusst werden kann, die Selektivität α , die durch den Eluenten bzw. die stationäre Phase bestimmt wird und der Kapazitätsfaktor k' der durch die Konzentration des Eluenten definiert ist.[125, 126]

Die ICP – MS als Detektionseinheit

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER ICP – MS

Ein induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometer (ICP – MS von engl.: **I**nductively **C**oupled **P**lasma **M**ass **S**pectrometer) ist zurzeit die weitverbreitetste Methode für die Spurenelementanalytik. Die Anwendungsfelder sind breit gestreut und reichen von geologischen, biologischen, umweltanalytischen bis zu industriellen

Bereichen. Durch das große Interesse der Halbleiterindustrie an genauen Spurenanalysen ihrer Produkte kann diese Branche als Keimzelle dieser Analysenmethode betrachtet werden. Die Vorzüge der ICP – MS sind vielfältiger Natur:

- Die Nachweisgrenzen, die in wässriger Lösung und den meisten bestimmbaren Elementen bis den $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ – Bereich reichen, sind die Voraussetzung für Elementspurenanalysen.
- Wegen der Multielementkapazität sind bis auf wenige Ausnahmen alle Elemente des Periodensystems nahezu gleichzeitig bestimmbar.
- Vollständige Elementanalysen sind mit Probenvolumina $< 1\text{ mL}$ durchführbar.
- Die kurzen Analysezeiten ermöglichen einen sehr hohen Probendurchsatz.
- Quantitative Analysen sind, auf Grund des dynamischen Messbereichs über mehr als sechs Größenordnungen möglich.
- Durch ein hohes Auflösungsvermögen können mit der ICP – MS Isotopenverhältnismessungen durchgeführt werden und mittels Isotopenverdünnungsanalyse quantifiziert werden.

Die ersten Kopplungen eines Gleichstromplasmas an ein Massenspektrometer wurden vor ca. 30 Jahren von Gray und Date an der University of Surrey und von Houk und Fassel an der Iowa State University, durchgeführt.[127, 128] Das zweistufige Interface, das nötig ist, um den inneren Plasmakanal mit dem Hochvakuum des Massenanalysators zu verbinden, wurde in den 1980er Jahren von Douglas und French in Toronto entwickelt.[129] 1983 stellte die Gruppe die Ionenquelle von mikrowelleninduziertem Plasma auf ein induktiv gekoppeltes Plasma um.

FUNKTIONSWEISE UND INSTRUMENTELLER AUFBAU

Das grundlegende Prinzip aller massenspektrometrischen Verfahren ist die Ionisation der Analyten und nachfolgender Extraktion in eine Filtereinheit, die die ionisierten Komponenten nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis trennt. Die Ionisationsquelle bei ICP – MS Geräten ist ein induktiv gekoppeltes Plasma in das die Probe mittels eines Probenzufuhrsystems gebracht wird.

Dabei muss die Probe gasförmig, als Aerosol oder als Nanopartikel in das Plasma transportiert werden. Bei wässrigen Proben wird das Aerosol erzeugt, indem die Probenlösung über eine peristaltische Pumpe oder den Zerstäuber selbst angesaugt und

durch einen Gasstrom von hoher Geschwindigkeit in feinste Tröpfchen (Aerosol) zerstäubt wird.

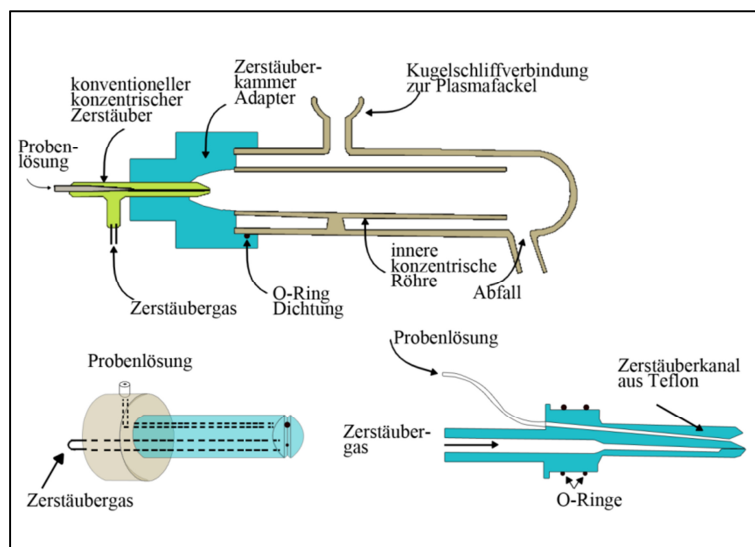


Abbildung 16: *Verschiedene Zerstäubertypen (nach Motaser (Hrsg.), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry 1998)[130]: Meinhard – Zerstäuberkammer nach Scott, unten links: V – Spalt – Typ, unten rechts: Burgener – Typ*

Abbildung 16 zeigt drei verschiedene Konstruktionsweisen für pneumatische Zerstäubertypen. Die gebräuchlichste Bauform für den konventionellen Betrieb einer ICP – MS ist die Meinard – Form, bei der die wässrige Probe und das Zerstäubergas im rechten Winkel aufeinander treffen. Die andere weit verbreitete Zerstäuberform ist das sogenannte Babington – Prinzip, bei dem Probenlösung und der Zerstäubergasstrom quasi parallel zueinander laufen. Diese Bauform wird für gekoppelte Methoden benutzt.

Meinard – Zerstäuber haben den Vorteil, dass sie hohe Aerosolausbeuten und damit gute Signalintensitäten und sehr pulsationsarm arbeiten, also gute Signalstabilitäten, bieten. Zerstäuber, die nach dem Babington – Prinzip konstruiert sind, sind dagegen unanfälliger gegen hohe Salzfrachten. Neben diesen Zerstäuberarten, die charakteristische Aerosolausbeuten von ca. 10 % bieten, gibt es noch sogenannte hocheffektive Zerstäuber, wie Ultraschallzerstäuber und mikrokonzentrische Zerstäuber. Für sehr geringe Probenvolumina und optimale Aerosolausbeuten gibt es sogenannte Direktzerstäuber, die das Aerosol zu 100 % in die Plasmazone transportieren. Allerdings unterliegen diese Zerstäuber weitaus größeren Signalfuktuationen als Meinhard oder Babington Zerstäuber.[131]

Um die Prozesse, die im Aerosol in der Plasmazone (Desolvation, Atomisation und Ionisation), in optimalen Ausbeuten zu ermöglichen, muss gewährleistet sein, dass die Tröpfchengröße kleiner als 10 µm ist. Dieser Größenausschluss wird in der Sprüh- oder Zerstäuberkammer (siehe Abbildung 16, oben) vollzogen. Auf Grund der größeren Fliehkräfte werden Tröpfchen, die größer als 10 µm sind, an der Wand abgesondert und in den Abfall transportiert. Optimale Größenselektion wird bei peltiergekühlten Sprühkammern erreicht, die auf 4°C gekühlt werden. Bei dieser Temperatur ist Wasser am dichtesten und der Selektionsprozess optimal. Eine weitere Aufgabe der Sprühkammer ist die Stabilisation der Messsignale, indem Zerstäubungsfluktuationen durch Gasflussschwankungen ausgeglichen werden. Konventionelle Sprühkammern bestehen häufig aus Quarzglas oder, besonders für HF – Aufschlüsse aus Teflon. Bei allen Konstruktionsweisen muss ein schnelles Ablaufverhalten der abgesonderten Tröpfchen gewährleistet sein, um Memoryeffekte auszuschließen.[132, 133]

Die Ionisation der Probenbestandteile erfolgt in der Plasmazone. Ein Plasma ist per Definition ein Zustand, in dem die Elektronen der Atome von den Kernen delokalisiert vorliegen. Es existieren also kaum neutrale Komponenten in dem System. Durch Rekombinations- und Relaxationsprozesse sendet ein Plasma elektromagnetische Strahlung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen aus. Durch seine Eigenschaften ist ein Plasma leitfähig, aber in sich neutral. Das Trägergas des Plasmas ist im Falle der ICP sehr häufig Argon. Dabei erfolgt die Energiezufuhr durch induktive Kopplung in einem Hochfrequenzschwingkreis. Die ICP – Einheit besteht aus einer Plasmafackel, einer Induktionsspule und dem Hochfrequenzgenerator. Außerdem sind sehr sensible Gasflussregulatoren und ein sogenanntes „impedance matching network“ zur Stabilisation des Plasmas nötig.

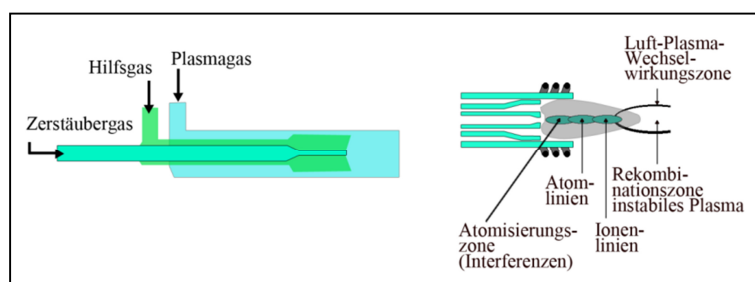


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Plasmafackel vom Fassel – Typ (links) und die verschiedenen Zonen im Plasma (rechts). [130]

Die Plasmafackel („Torch“) besteht aus drei ineinandergefügten konzentrischen Quarzglasröhren. Die innerste Röhre transportiert das Zerstäubergas, welches das

Probenaerosol enthält (siehe Abbildung 17). Die mittlere Röhre dient zur Einstellung der Plasmageometrie und der Positionierung des Plasmas durch das Hilfgas. Die äußerste Röhre wird vom Kühlgas durchströmt, das mit einem sehr starken Gasstrom die Plasmazone von der Wandung trennt. Zerstäubergas, Hilfgas und Kühlgas bestehen dabei aus dem gleichen Gas, welches mit unterschiedlich starken Gasflüssen durch die Torch strömt. Direkt an der Spitze der Torch befindet sich die wassergekühlte Hochfrequenz – Induktionsspule aus Kupfer. Der Hochfrequenzwechselstrom wird dabei von einem Hochfrequenzgenerator mit 800 – 2000 W Leistung erzeugt. Zur Erzeugung von freien Ladungsträgern für die Initialzündung, benutzt man meistens eine Teslaspule. Durch die freien Elektronen, die bei der Initialzündung entstanden sind, werden durch Stoßionisationen ständig neue Ladungsträger erzeugt. Diese werden wiederum im Wechselfeld oszillierend beschleunigt und so wird eine Ionsationskaskade erzeugt, die schließlich ein stabiles Plasma bildet.

In der Plasmazone herrschen Temperaturen von über 7000 K. In diesem Temperaturbereich sind chemische Bindungen nicht mehr stabil, so dass das Probengemisch vollständig atomisiert wird. Die Ionisation erfolgt über Stöße mit Argonionen oder Elektronen und ist von der Ionisierungsenergie der Elemente abhängig.

Über das zweistufige Interface werden die Ionen in die Hochvakuumzone des Massenanalysators eingebracht. Hierbei handelt es sich um eine Vorvakuumzone für ein differenzielles Vakuum ($\sim 10^{-3}$ bar) die von zwei konischen Lochblenden („Cones“) abgeschlossen wird (siehe Abbildung 18).

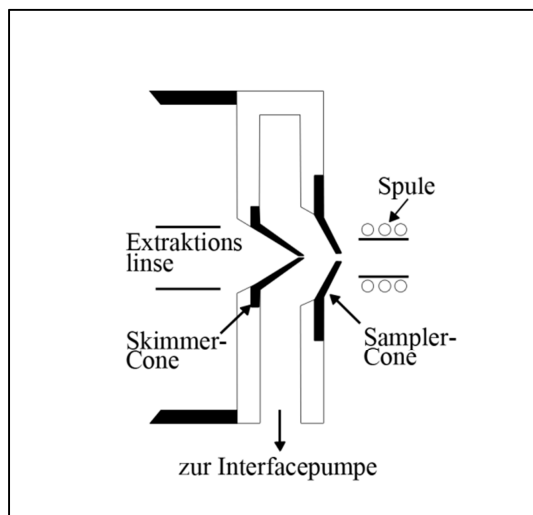


Abbildung 18: *Typisches ICP-MS Interface*

Das Plasma breitet sich in der Interfacezone nach dem Sampler – Cone mit Überschallgeschwindigkeit aus. Diese Expansionszone des Plasmas wird Machscheibe genannt. Die zweite Lochblende, der Skimmer – Cone, schirmt die Hochvakuumzone ($\sim 10^{-8}$ bar) mit der Ionenoptik und dem Massenanalysator ab. Durch die Abkühlung in der Interfacezone kommt es zur Bildung von Molekülionen wie ArO^+ oder CaO^+ , die unter Umständen isobar zu den Analytionen sind und somit Interferenzen dieser Massen darstellen. Um die Interferenzbildung zu minimieren, muss der Zustand des Interface und der Cones ständig genau überwacht werden.

Hinter dem Skimmer – Cone liegt die Ionenoptik, die die Kationen mit einer typischen Beschleunigungsspannung von -150 V bis -400 V extrahiert. An die Extraktionslinse schließen sich noch mehrere Ionenlinsen an, die aus stromlosen Elektroden in zylindrischer Geometrie bestehen, an denen ein verstellbares positives oder negatives Potential angelegt werden kann. Direkt vor den Ionenlinsen befinden sich noch die Kollektorlinse und der Photonenstopp. Der Photonenstopp besteht aus einem Prallblech, das ungeladene Komponenten und vom Plasma emittierte Photonen aus dem System entfernt. Die Kollektorlinse weitet den Ionenstrahl auf, damit der Großteil der ionischen Komponenten den Photonenstopp umgehen kann. An die Kollektorlinse mit Photonenstopp schließen sich noch mehrere Fokussierungslinsen an, die den Ionenstrahl refokussieren und in den Massenanalysator leiten.

Um den Gehalt an spektralen Interferenzen, die sich in der Interfacezone gebildet haben zu minimieren, wurden in den 1990er Jahren Reaktions- bzw. Kollisionszellen entwickelt. Diese Zellen befinden sich zwischen der Ionenoptik und dem Massenanalysator. Dabei werden Kollisionsgase wie Methan oder Stickstoff im rechten Winkel zum Ionenstrahl eingebracht. Die Kollisionswahrscheinlichkeit mit isobaren Interferenzmolekülionen ist dabei größer als die Kollisionswahrscheinlichkeit mit den Analytionen. Zur Fokussierung und Beschleunigung der Ionen in den Zellen werden Hexa- bzw. Oktopole verwendet.[134]

Der Massenanalysator, der sich nach der Ionenoptik befindet, nutzt unterschiedliche physikalische Prinzipien, die aber alle auf dem Masse zu Ladungsunterschied der einzelnen Ionen fußen, um die Analytionen zu trennen. In dieser Dissertation wurden ein Quadrupol- und ein Sektorfeldmassenanalysator verwendet.

Der Quadrupol stellt dabei die am häufigsten verwendete Technik dar, um Ionen nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis aufzutrennen. Die Quadrupoleinheit ist aus vier Stabelektroden konstruiert, die häufig aus Molybdän oder Keramik bestehen (siehe

Abbildung 19). Diese vier Elektroden, sind parallel und jeweils im gleichen Abstand zueinander platziert. Das Trennprinzip folgt einer Gleichspannung, die von einer Wechselspannung überlagert wird, bei der zwei gegenüberliegende Elektrodenstäbe jeweils das gleiche Vorzeichen haben. An nebeneinanderliegenden Stäben herrscht somit eine um 180° phasenverschobene Wechselspannung mit umgekehrter Polarität. Ionen, deren Masse zu Ladungsverhältnis zu einer charakteristischen Resonanzfrequenz analog ist, können den Massenanalysator bei gegebener Wechselspannungsfrequenz auf spiralförmigen Bahnen passieren. Ionen mit einer geringeren Masse erfahren einen Energiegewinn durch das Feld, wodurch ihre Oszillationsamplitude sukzessive zunimmt, und sie den Massenanalysatorbereich seitlich verlassen. Die Trajektorien der schwereren Ionen werden hauptsächlich durch das Gleichspannungsfeld bestimmt. Sie werden nach der Lenzschen Regel ebenfalls auf eine Bahn gelenkt, die den Bereich des Massenanalysators seitlich verlässt.

Die Quadrupoltechnik ist ein sequenziell arbeitender Massenanalysator. Das heißt, dass eine Steuereinrichtung für bestimmte Masse zu Ladungsverhältnisse charakteristische Gleich- und Wechselspannungsfelder an die Stabelektroden anlegt. Somit werden die Analytationen nacheinander und nicht simultan zur Detektionseinheit geleitet. Da die Regelung der Felder allerdings äußerst schnell von statten geht (~ 100 ms von 5 bis 255 u), kann man von quasi – simultaner Detektion sprechen.

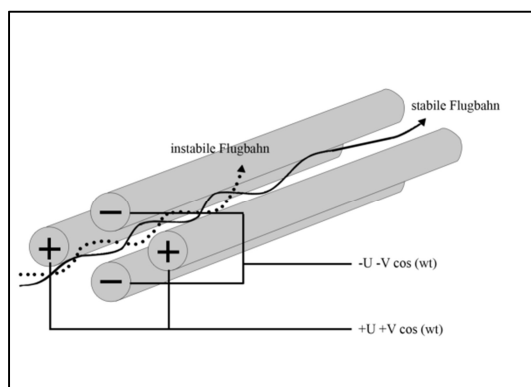


Abbildung 19: *Prinzipieller Aufbau eines Quadrupols mit den Flugbahnen der zu leichten Ionen (gestrichelte Linie) und den Analytationen (durchgezogene Linie).*

Die Auflösung R , die nicht mit der chromatographischen Auflösung R aus Gleichung 43 verwechselt werden darf, ist nach IUPAC folgendermaßen definiert:[61]

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (47)$$

Hierbei ist ΔM der im Massenspektrum kleinste auflösbare Massenunterschied und M ist die exakte Masse des Analytens. Nach IUPAC gibt es zwei gebräuchliche Methoden um den kleinsten auflösbaren Massenunterschied zu bestimmen. Man kann einerseits die Signalbreite bei bestimmten Intensitäten, z. B. das Halbwertsmaximum oder den Signalabstand bei bestimmten Intensitäten messen. Typische Auflösungs-faktoren für Quadrupolgeräte sind $R = 1000$ bis 4000 .

Um ein höheres Auflösungsvermögen zu erreichen muss man hochauflösende Massenanalytoren verwenden. Die Sektorfeld ICP – MS verwendet dabei eine Kombination aus magnetischen und elektrostatischen Massenanalytoren. Die Ionisationseinheit (das Plasma), das Interface und die Ionenoptik sind dabei baugleich zu Quadrupolgeräten. An die Ionenoptik schließt sich bei Sektorfeld ICP – MS Geräten ein verstellbares Spaltsystem aus zwei Blenden an, eine direkt hinter der Ionenoptik und die andere direkt vor dem Detektor. Dieses Spaltsystem bestimmt hauptsächlich das Auflösungsvermögen (siehe Abbildung 20).

Die ersten Sektorfeld- oder auch Doppelfokussierende ICP – MS Geräte hatten eine Anordnung der Sektoren, bei dem sich der elektrostatische Sektor vor dem magnetischen Sektor befindet. Moderne Geräte haben eine sogenannte „reverse geometry“, bei der sich der elektrostatische Sektor hinter dem magnetischen befindet (siehe Abbildung 20). Diese Konstruktionsweise hat den Vorteil, dass durch den magnetischen Sektor der Ionenfluss, der den elektrostatischen Filter passiert, geringer ist und durch Feinabstimmung des elektrostatischen Massenanalytators das Signal zu Rauschverhältnis erhöht wird, was zu deutlich besseren Signalintensitäten im Vergleich zur anderen Anordnung führt.

Die SF – ICP – MS mit Schlitzblendensystem ermöglicht drei Auflösungsmodi. In niedriger Auflösung werden Auflösungs-faktoren von 300 bis 400 erreicht. Der Auflösungs-faktor bei mittlerer Auflösung beträgt 5000 bis 7000 und in hoher Auflösung ist ein Faktor von bis zu 10000 möglich. Durch Verengung des Schlitzsystems wird allerdings auch die Transmission des Ionenstrahls verringert, was zu deutlich niedrigeren Signalintensitäten führt.[135]

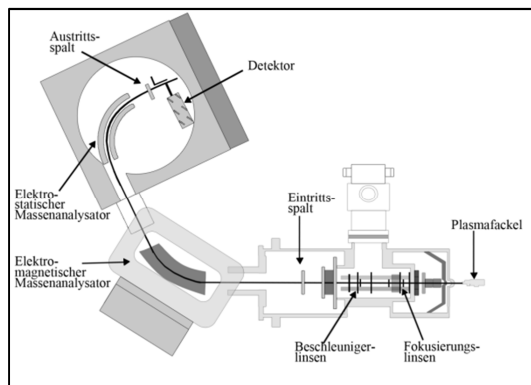


Abbildung 20: *Konstruktionsschema der SF – ICP – MS mit Plasmafackel, Ionenoptik, Spaltsystem, Massenanalysator und Detektor*

Eine weitere Eigenschaft der SF – ICP – MS, ist die Kombination aus sehr hoher Empfindlichkeit und sehr niedrigem Signalhintergrund. Diese Eigenschaft führt zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen ($\leq \text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$) und sehr guter Quantifizierbarkeit von Spurenelementen. Ein wichtiges Feature der SF – ICP – MS sind die typischen „flat – topped peaks“ in niedriger Auflösung, die eine sehr hohe Messpräzision ermöglichen.[136, 137]

Die Detektion der im Massenanalysator selektierten Ionen erfolgt durch Sekundärelektronenvervielfacher (engl.: secondary. electron multiplifier, SEM). Ein typischer SEM besteht aus zahlreichen, in Reihe geschalteten Elektroden, die mit einer Hochspannungsquelle verbunden sind. Ein Ion, das den Massenanalysator passiert hat und auf die Konversionselektrode des SEM trifft, löst ein Elektron aus der Elektrode. Dieses Elektron wird durch die Multiplier – Elektroden beschleunigt und löst dort weitere Elektronen aus dem Elektrodenmaterial. Das geschieht so oft, bis die Elektronenkaskade ein Maximum von ca. 10^8 Elektronen erreicht, was von der Detektorelektronik als Stromimpuls erfasst werden kann. Mit Hilfe eines Diskriminators werden Signale unterhalb einer Schwellspannung ausgeblendet um Signalrauschen zu minimieren. Die Auswerteelektronik speichert alle Messereignisse in einem bestimmten Masse zu Ladungsverhältnis zugeordneten Kanälen während einer charakteristischen „dwell – time“ und rechnet sie mit Hilfe einer Massenempfindlichkeitskurve in ein Massenspektrum um.

Andere in der Arbeit verwendete Detektionsmethoden für die Kapillarelektrophorese

OPTISCHE DETEKTIONSMETHODEN

Die Detektion der aufgetrennten Analyten in der Kapillarelektrophorese kann auf zwei unterschiedliche Verfahren erfolgen. Man kann die Detektion einerseits direkt in der Kapillare („on – column“) oder gekoppelt („post – column“) durchführen. On – column Verfahren sind zum Beispiel die Leitfähigkeitsdetektion und die UV/Vis – Spektroskopie. Klassisch erfolgt der Nachweis UV/Vis – spektroskopisch, indem ein transparentes Fenster in die intransparente Polyamidbeschichtung der Kapillare gebrannt wird. Dabei ist der Innendurchmesser der Kapillare, der üblicherweise 50 – 100 μm beträgt, das Probengefäß. Dies bietet den Vorteil, dass Rückmischeffekte, die bei Verwendung von Messzellen auftreten, unterbleiben. Außerdem wird das Trennvermögen der CE nicht beeinflusst.

Für die Lichtabsorption des Analyten gilt das Lambert – Beersche Gesetz:

$$E = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (48)$$

(E = Extinktion; I = Lichtintensität nach Absorption; I_0 = eingestrahlte Lichtintensität; ϵ = Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]; c = Konzentration der Probe [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]; d = Schichtdicke [cm])

Die für die Nachweisgrenze entscheidenden Größen sind nach dem Lambert – Beerschen Gesetz die Schichtdicke d der Probe und der Extinktionskoeffizient ϵ des Analyten.

Durch den Innendurchmesser der Kapillare der im μm – Bereich liegt, sind die Nachweisgrenzen mit UV/Vis Detektion bei etwa $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ limitiert. Abhilfe schaffen spezielle Kapillaren mit UV/Vis – Zelle, bei denen der Innendurchmesser im Bereich des Fensters erweitert ist, oder sogenannte Z – Zellen, die eine größere Schichtdicke bieten. Dabei kommt es jedoch zu Unterbrechungen der Kapillare, die das Trennvermögen beeinflussen oder zu Totvolumina, die Rückmischeffekte verursachen können.

Der limitierende Faktor der geringen Extinktion des Analyten kann mit Hilfe der indirekten UV/Vis – Detektion umgangen werden. Mit dieser Methode kann die Detektion auch auf UV/Vis inaktive Analyten erweitert werden. Dabei wird der Hintergrundelektrolyt so gewählt, dass er selbst UV – Strahlung absorbiert und damit ein konstantes Hintergrundsignal erzeugt. In den einzelnen Analytzone in der Kapillare wird dann der Hintergrundanalyt verdrängt und die Absorption verringert.

Die Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich aus dem Elektroneutralitätsprinzip und dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz:

$$\Delta c(E) = c(A) \cdot \frac{z(A)}{z(E)} \cdot \frac{\mu(E) \cdot (\mu(A) + \mu(G))}{\mu(A) \cdot (\mu(E) + \mu(G))} \quad (49)$$

(c = Konzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]; z = Ladungszahl; μ = elektrophoretische Mobilität; E, A, G = Indizes für Elektrolyt Co – Ion, Alyt – Ion, Elektrolyt Gegenion)

Die Konzentration der verdrängten Elektrolytionen ist direkt proportional zur Analytkonzentration in der Probenzone. Durch diese Proportionalität ist die indirekte Detektionstechnik für quantitative Analysen geeignet. Durch die starke UV – Absorption der Hintergrundelektrolytionen ist die maximale Ionenstärke des Hintergrundelektrolyten auf ca. $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ beschränkt. Dadurch treten Effekte der Elektrodendispersion auf, was zu einer dreieckigen Peakform führt, wenn unterschiedliche Mobilitäten von Elektrolyt – Coionen und Analytionen vorliegen.[138]

KONTAKTLOSE LEITFÄHIGKEITSMESSUNG (CCD)

Alternativ zur optischen Detektion haben sich vor allem bei chromatographischen Systemen elektrochemische Nachweismethoden etabliert. Die Konduktometrie beruht auf der Leitfähigkeit des Mediums zwischen zwei Detektorelektroden. Die Analytkonzentration korreliert dabei mit der Änderung der Leitfähigkeit gegenüber derjenigen des Hintergrundelektrolyten:

$$\sigma = \frac{A}{l} \cdot \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot c_i = \frac{1}{k_{\text{eff}}} \cdot \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot c_i \quad (50)$$

(σ = Leitfähigkeit [Ω^{-1}]; A = Elektrodenfläche [cm^2]; l = Elektrodenabstand [cm]; λ_i = molare Leitfähigkeit [$\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]; c_i = Ionenkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]; k_{eff} = Zellkonstante)

Die direkte Leitfähigkeitsdetektion in der Kapillare birgt jedoch zwei große Nachteile. Die Herstellung des Detektors ist relativ aufwendig, da neben der Arbeitselektrode noch eine Gegenelektrode und eine Referenzelektrode, die das elektrochemische Referenzpotential unabhängig von der Analytzusammensetzung definiert, präpariert und kalibriert werden müssen. Um Leckströme zu vermeiden ist die genaue Positionierung und vollständige Isolierung der Elektrode äußerst wichtig. Dadurch, dass die Probe und der Hintergrundelektrolyt in direktem Kontakt zur Elektrodenoberfläche steht, ergibt sich

die Gefahr der Kontamination und dadurch eine Störung der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode und der Passivierung der Elektrode durch Korrosion.[139]

Bei der kontaktlosen Leitfähigkeitsmessung (contactless conductivity detection, CCD) besteht kein galvanischer Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt. Somit kommt es auch nicht zu den oben genannten Nachteilen. Das Detektionsprinzip beruht auf zwei zylindrischen Elektroden aus Edelstahl, die nacheinander, „on – column“ die Kapillare umschließen. Durch Anlegen eines Wechselstroms an die erste Elektrode dessen Frequenz zwischen 20 und 900 kHz betragen kann, wird eine von einem Oszillator erzeugte Wechselspannung in die Kapillare induziert. Die zweite Elektrode, oder „pick – up electrode“ ist an eine Gleichrichter- und Verstärkereinheit angeschlossen. In der Zone im Inneren der Kapillare zwischen den zwei Elektroden werden nun die Änderungen des ohmschen Widerstand verstärkt und detektiert. Dabei wird die zu detektierende Leitfähigkeitsänderung nicht parallel zum Kapillarquerschnitt, sondern entlang der Kapillare erfasst. Somit ist diese Detektionstechnik unabhängig vom Kapillarquerschnitt (vgl. UV/Vis Detektion). Die größte Nachweisstärke erreicht man bei diesem System mit möglichst wenig leitenden Hintergrundelektrolyten. Dabei können Nachweisgrenzen von wenigen $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ erreicht werden.[140]

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Speziationsanalysen mit CE – SF – ICP – MS

Allgemeines

Die Stammlösungen der Radionuklide wurden in Perfluoralkoxy – Copolymer – Gefäßen (PFA) der Firma VitLab aufbewahrt, um Wandadsorptionseffekte so gering wie möglich zu halten. Die verwendeten Gefäße für die Speziationsanalysen waren Polyethylen (PE) – Gefäße von Sarstedt und Glasgefäße der Firma Chromacol. Flüssigszintillationsanalysen wurden in PE – Gefäßen der Firma Zinsser Analytic (Frankfurt) durchgeführt. Die verwendeten Chromatographiesäulen wurden bei Alltech (Unterhaching) bezogen und die Anionentauscherharze stammen von BIO RAD Laboratories (Dreieich). Filter für die Zentrifugen – Membranultrafiltration vom Typ Microsep stammen von der Firma Pall (Dreieich). Die Kapillaren für die CE wurden von PolyMicro Technologies (Phoenix, AZ, USA) über Optronics (Kehl) bezogen.

Radiometrische und spektroskopische Analysen

Die Messungen der Elementtotalkonzentrationen der Stammlösungen der Elemente Plutonium und Neptunium wurden mit mehreren Nachweisverfahren durchgeführt. Die α – Spektrometrie und die Flüssigszintillationsspektroskopie fußen auf dem α – Zerfall der Nuklide. Die Bestimmung mittels γ – Spektroskopie wurde mit Germaniumhalbleiterdetektoren der Firma Canberra (Rüsselsheim), durchgeführt.

Für die α – spektrometrische Untersuchung wurden Oberflächensperrschichtdetektoren der Firma Canberra (Rüsselsheim), verwendet. Die Oberfläche der Detektoren war 450 mm² bei einer Energieauflösung von < 25 keV bei 5,5 MeV. Die Nachweiseffizienz lag bei 10 bis 15%, was regelmäßig mit einem ²³⁹Pu Standardpräparat hinsichtlich Nachweiseffizienz überprüft wurde. Die Energiekalibrierung erfolgte mit einem Gemisch der drei Standardpräparate aus den Nukliden ²³⁷Np, ²³⁹Pu und ²⁴¹Am.

Die Probenpräparation erfolgte durch Auftropfen der gelösten Probe auf ein Edelmetalltarget. Diese Tropfen wurden eingetrocknet und als dünne Schicht gemessen. Abhängig von der α – Aktivität der Probe waren Messzeiten von bis zu 24 Stunden nötig.

Experimenteller Teil

Die Nachweisgrenzen der verwendeten Detektoren lagen bei $\geq 350 \mu\text{Bq}$, bei einem relativen Messfehler von $\leq 4\%$.

Aktivitätsbestimmungen mittels eines Flüssigszintillationszählers (liquid scintillation counter, LSC) wurden mit einem Gerät der Firma PerkinElmer, Tri-Carb (Waltham, MA, USA), durchgeführt. Bei diesem Verfahren kann mit Hilfe der Pulsformdiskriminierung zwischen α - und β - Strahlern unterschieden werden. Eine Nuklidzuordnung gestaltet sich auf Grund der begrenzten Energieauflösung äußerst schwierig. Eine genaue Kenntnis der Isotopenzusammensetzung der Probe ist somit für die quantitative Auswertung nötig. Die Messzeiten betragen maximal zwei Stunden. Dabei konnten Nachweisgrenzen von $\geq 100 \text{ mBq}$ erreicht werden. Zu 10 mL des verwendeten Szintillatorcocktails wurde dabei jeweils 1 mL Probenlösung gegeben. Der Szintillatorcocktail war vom Typ Ultima Gold XR, bezogen von der Firma Canberra Packard (Rüsselsheim).

Für die Überprüfung der eingestellten Oxidationsstufen wurde ein UV/Vis – NIR Spektrometer des Modells „Cary 5E“ der Firma Varian (Darmstadt) verwendet. Die Messungen wurden in 1 cm Küvetten aus Quarzglas der Firma Helma (Müllheim/Baden) durchgeführt.

Stammlösungen

Die verwendeten Neptunium- und Plutoniumstammlösungen wurden mittels Alpha- und Gammaspektrometrie hinsichtlich Zerfallsproduktanteilen und Verunreinigungen charakterisiert.

Um zu gewährleisten, dass die eingestellten Oxidationsstufen der Actiniden quantitativ vorliegen, wurde eine Einstellung des chemischen Milieus mittels geeigneter Reagenzien wie nachfolgend beschrieben, angewandt. Dieses Verfahren stellt sicher, dass Verunreinigungen durch andere Oxidationsstufen, die die Identifizierung der Redoxspezies während der kapillarelektrophoretischen Trennung erschweren würde, unterbleiben.

Die Einstellung der Oxidationsstufen mittels Elektrolysezelle wurde nur zur Präparation des pentavalenten Plutoniums angewandt.

Plutonium-242

Die Charakterisierung der Plutoniumstammlösung, die aus Beständen des Instituts für Transurane (ITU) stammt, mittels Alphaspektrometrie ergab eine Zusammensetzung von 97 % ^{242}Pu , 0.7 % ^{239}Pu bzw. ^{240}Pu und 2.3 % ^{241}Am . Die Verunreinigung von 2.3 % ^{241}Am konnte mittels Gammaspektrometrie bestätigt werden.

Die Charakterisierung mittels SF – ICP – MS im hochauflösenden Modus ergab eine Isotopenverteilung der nachgewiesenen Elemente von 97.2 % ^{242}Pu , 0.8 % ^{239}Pu und 2 % ^{241}Am . Die prozentualen Unterschiede zu den Werten der nuklearspektrometrisch bestimmten Zusammensetzung liegen im Bereich der Messunsicherheiten beider Methoden.

Um die vorhandenen Plutonium – Stammlösungen aufzuarbeiten und eine definierte Oxidationsstufe zu erhalten, wurden sie bis zur Trockne eingedampft und anschließend mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4 / \text{HF}$ (40%) in einem Polytetrafluorethylen (PTFE) – Becher versetzt und abgeraucht, um Kolloidspezies zu zerstören. Danach wurde der trockene Rückstand mit HNO_3 (konz.) / H_2O_2 (30%) versetzt und nochmals abgeraucht. Der Rückstand wurde mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ aufgenommen und NaNO_2 hinzugegeben um das Oxidationsstufengemisch zu Pu(IV) zu reduzieren.

Um Zerfallsprodukte und andere Verunreinigungen zu entfernen, wurde die Lösung auf einen Anionentauscher (BIO RAD AG MP 1) gegeben, an dem das Pu(IV) adsorbiert wird. Die Säule mit dem adsorbierten Pu(IV) wird mit $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ gewaschen und das Plutonium mit $0,36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl} / 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HF}$ von der Säule eluiert. Das Eluat wurde im PTFE – Becher zweimal mit HClO_4 (konz.) abgeraucht um Pu(IV) mit Luftsauerstoff vollständig zu Pu(VI) zu oxidieren. Die Oxidationsstufe wurde mit UV/Vis – NIR – Spektroskopie überprüft und die Lösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ aufbewahrt.

Präparation von Pu(III)

Die Pu(III) Stammlösung wurde mit einer Reduktion durch Rongalit (Hydroxymethansulfanilsäure, $\text{Na}^+\text{HOCH}_2\text{SO}_2^-$) hergestellt und mittels Redoxpotentialmessung und UV/Vis – NIR kontrolliert. Die Rongalitleösung wurde dabei jeweils frisch hergestellt indem 0.3 g Rongalit in 10 mL MilliQ gelöst wurde. Zur Reduktion des Plutoniums wurden 2 mL der Plutoniumstammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 10 Minuten mit 0.2 mL einer 0.26 molaren Rongalitleösung vermischt und bei Raumtemperatur ohne Schutzgasatmosphäre auf einem Magnetrührer gerührt. Das Redoxpotential wurde kontinuierlich gemessen und bei 400 mV wurde ein Aliquot für die UV/Vis – NIR Analyse entnommen.

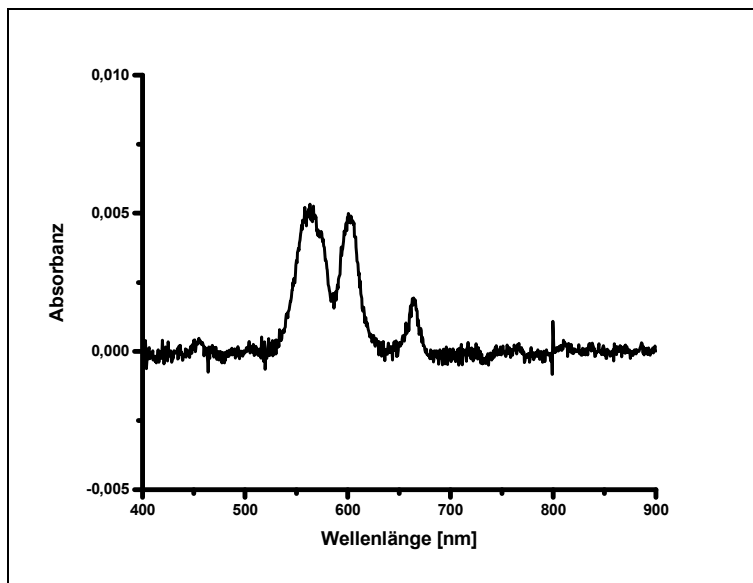


Abbildung 21: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutonium Stammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach Reduktion mit Rongalit zu Pu(III)

Zur Stabilisation der Oxidationsstufe (Pu(III)) wurde der Stammlösung ein hundertfacher Überschuss an Rongalit, bezogen auf die jeweilige Plutoniumkonzentration zugegeben.

Abbildung 21 zeigt das UV/VIS – Spektrum der Probenlösung nach der Reduktion. Es sind ausschließlich die charakteristischen Absorptionsbanden für Pu^{3+} zu erkennen. Eine Tabelle mit den charakteristischen Absorptionsbanden der Plutoniumoxidationsstufen III, IV, V und VI befindet sich im Anhang A2.

Präparation von Pu(IV)

Die Durchführung der chemischen Präparation der Pu(IV) Stammlösung erfolgte, indem ein Aliquot der Pu(III) Stammlösung mit Essigsäure an Luftsauerstoff oxidiert wurde. Durch die kontinuierliche Messung des pH – Wertes der Lösung und des Redoxpotentials konnte die zielgerichtete Oxidation überprüft werden.

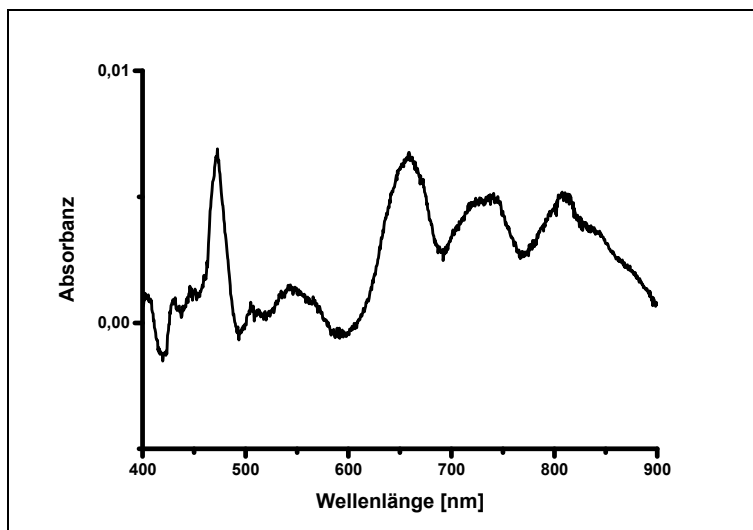


Abbildung 22: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in einer 1:10 Verdünnung mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach 40 Tagen in Kontakt mit Essigsäure und Luftsauerstoff

Der pH war dabei 2,4 und der Eh – Wert stieg von 400 mV auf 800 mV. Außerdem wurden UV/Vis – NIR Spektren der Lösung aufgenommen, um die Oxidation zu überprüfen. Nach 40 Tagen war die charakteristische Pu(III) – Absorptionsbande bei 600 nm vollständig verschwunden und es waren nur noch charakteristische Pu(IV) – Absorptionsbanden sichtbar. Abbildung 22 zeigt das UV/Vis – NIR Spektrum der Pu(IV) Stammlösung nach 40 Tagen. Es sind nur noch die charakteristischen Pu(IV) – Absorptionsbanden zu erkennen.

Präparation von Pu(V)

Da pentavalentes Plutonium auf Grund seiner Instabilität gegenüber Disproportionierung vor allem im niedrigen pH – Bereich ($\text{pH} < 3$), chemisch nur äußerst schwer herzustellen ist, wurde ein elektrochemisches Präparationsverfahren angewandt.

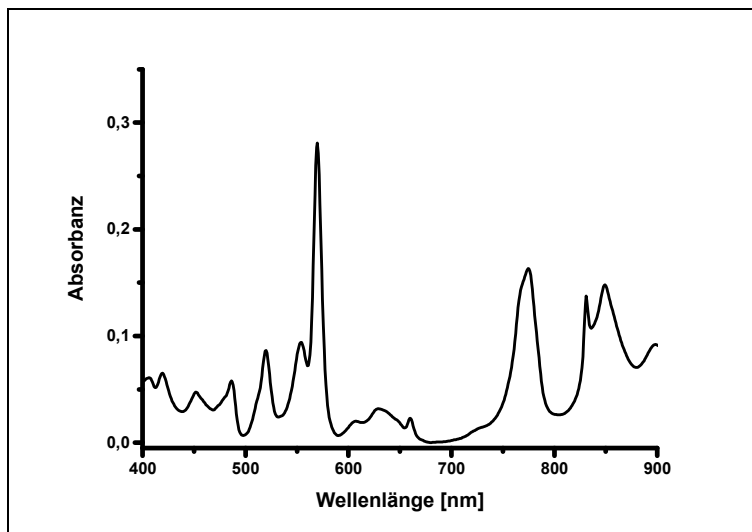


Abbildung 23: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ nach elektrochemischer Präparation von Pu(V)

Dabei wurde ein Aliquot der Pu(VI) – Stammlösung (siehe *Präparation von Pu(VI)*) in $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ in eine Elektrolysezelle, die aus drei Kammern besteht, gegeben. In die mittlere Kammer wurde die Stammlösung gefüllt und in die beiden äußeren wurden die Arbeits- und die Referenzelektrode eingeführt. An die Elektroden wurde ein Potential von $0,3 \text{ V}$ (SHE) angelegt und die Reduktion des Pu(VI) mittels UV/Vis – NIR verfolgt. Abbildung 23 zeigt ein UV/Vis – NIR Spektrum von Pu(V) in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ – Lösung bei $\text{pH} = 4$.

Präparation von Pu(VI)

Die Pu(VI) Stammlösung wurde unbehandelt aus der Gesamtstammlösung, nach deren vollständiger Oxidation mit Luftsauerstoff entnommen und mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Der Redoxzustand der Lösung wurde dabei mit UV/Vis – NIR überprüft. Abbildung 24 zeigt das UV/Vis – NIR Spektrum der Pu(VI) Stammlösung. Es ist ausschließlich die charakteristische Absorptionsbande für Pu(VI) bei 831 nm erkennbar.

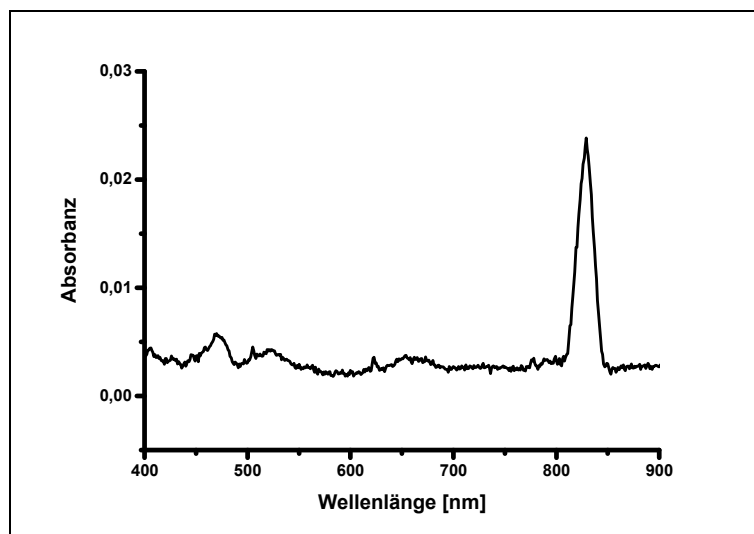


Abbildung 24: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach vollständiger Oxidation mittels Luftsauerstoff zu Pu(VI)

Neptunium-237

Die Charakterisierung der Neptuniumstammlösung, die vom Institut für Transurane (ITU) zur Verfügung gestellt wurde, mittels Alphaspektrometrie ergab eine Zusammensetzung von 96.8 % ^{237}Np und 2.2 % ^{241}Am . Die Verunreinigung von 2.2 % ^{241}Am konnte mittels Gammaskpektrometrie bestätigt werden. Zusätzlich sind Spuren $< 1 \%$ des Tochternuklids ^{233}Pa in der Stammlösung vorhanden.

Die Charakterisierung mittels SF – ICP – MS im hochauflösenden Modus ergab eine Isotopenverteilung der nachgewiesenen Elemente von 97.1 % ^{237}Np , 0.7 % ^{233}Pa und 2.2 % ^{241}Am . Die prozentualen Unterschiede zu den Werten der nuklearspektrometrisch bestimmten Zusammensetzung liegen im Bereich der Messunsicherheiten beider Methoden.

Die vorhandene Neptunium – Stammlösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ aufgenommen. Um Zerfallsprodukte bzw. Verunreinigungen zu entfernen wurde die Lösung auf einen Anionentauscher (BIO RAD AG 1-X8) gegeben und als Np(IV) adsorbiert. Um eventuell vorhandene Plutoniumspuren zu eluieren, wird die Säule zunächst mit einigen Millilitern $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ gewaschen und dann mit einer Lösung aus 150 mg NH_4I in 5 mL $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ gespült. Das Neptunium wird anschließend mit $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl} / 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HF}$ von der Säule in einen PTFE – Becher eluiert und zur Trockne eingedampft. Um das Neptunium quantitativ zu Np(V) zu oxidieren, wurde es dreimal mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ versetzt und bis zur Trockne

eingedampft. Anschließend wurde es mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ versetzt, die Oxidationsstufe mit UV/Vis – NIR – Spektroskopie überprüft und in dieser Form aufbewahrt.

Präparation von Np(IV)

Für die Präparation des tetravalenten Neptuniums wurden 3 mL der Np(V) – Stammlösung mit 0,2 g Hydroxylammoniumchlorid versetzt. Die Lösung wurde anschließend 4 Stunden bei 80°C in einem Teflonbecher gerührt.

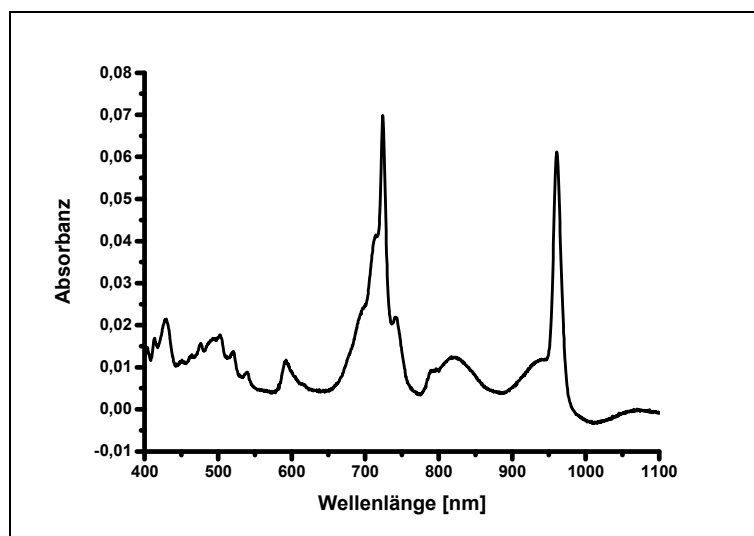


Abbildung 25: UV/Vis – NIR Spektrum der Neptuniumstammlösung nach der Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid zu Np(IV)

Die Einstellung der Oxidationsstufe wurde mittels UV/Vis – NIR – Spektroskopie überwacht. Abbildung 25 zeigt das Spektrum von Np(IV) in $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ – Lösung.

Präparation von Np(V)

Für die Experimente mit Np(V) wurde auf die unbehandelte Neptuniumstammlösung nach der allgemeinen Aufarbeitung zurückgegriffen. Der Oxidationszustand wurde mit UV/Vis – NIR überprüft.

Abbildung 26 zeigt ein UV/Vis – NIR Spektrum der NP(V) Stammlösung in $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 – Lösung.

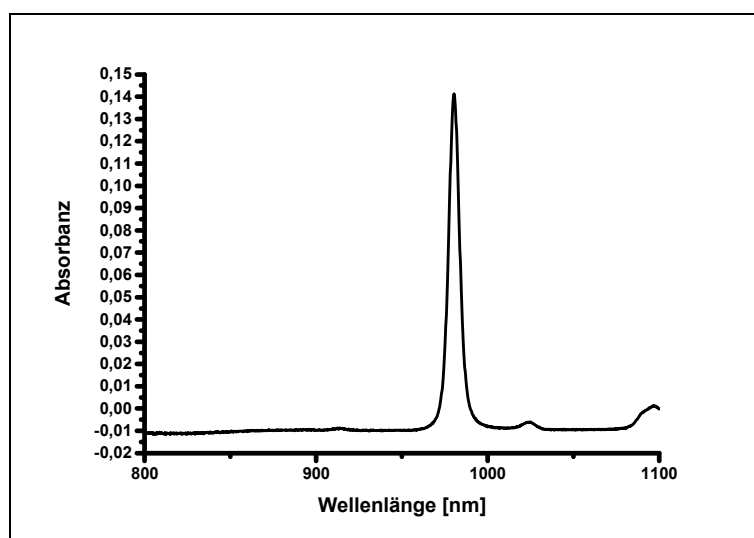


Abbildung 26: UV/Vis – NIR Spektrum der Neptuniumstammlösung nach erfolgter vollständiger Oxidation mit Luftsauerstoff zu Np(V)

Eisen

Die verwendeten Eisenlösungen wurden frisch aus den wasserfreien Salzen FeCl_2 und FeCl_3 (beide Salze $\geq 99,99\%$ trace metal basis) hergestellt. Um Oxidationsprozesse bzw. Hydratation zu vermeiden, wurden beide Salze unter Schutzgasatmosphäre in Argon – Handschuhboxen gelagert.

Überprüfung der Redox – Speziation mit Flüssig – Flüssig Extraktion

Für die Überprüfung der eingestellten Oxidationsstufen der Stammlösungen wurde, neben UV/Vis – NIR Spektroskopie die Flüssig – Flüssig Extraktion verwendet. Abbildung 27 zeigt einen schematischen Überblick der einzelnen Analysenschritte der Flüssig – Flüssig Extraktion.

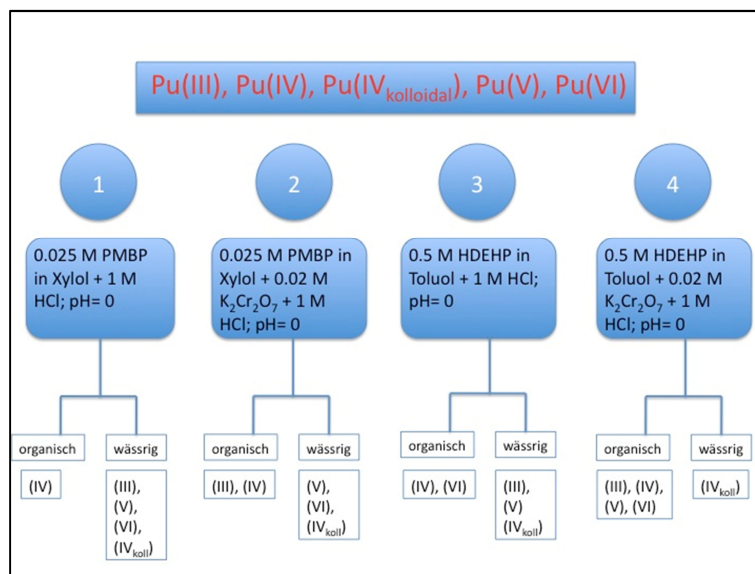


Abbildung 27: Schema der flüssig - flüssig Extraktion; Die Zahlen verdeutlichen die vier unterschiedlichen Extraktionsschritte für die Separation der Redoxspezies.

Es wurden jeweils 400 μL PMBP (Phenylmethylbenzoylpyrazolon) gelöst in Xylol bzw. 400 μL HDEHP (Bis-(2-Ethylhexyl)phosphorsäure) gelöst in Toluol zu 300 μL Probe gegeben, die mit 100 μL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl bzw. 50 μL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl und 50 μL $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt wurde. Diese Mischung wurde 10 Minuten geschüttelt, bis sich das Verteilungsgleichgewicht zwischen organischer und wässriger Phase eingestellt hat. Danach wurde 15 Minuten zentrifugiert und die Phasen separiert.

200 μL der jeweiligen organischen und wässrigen Phasen wurden in Zinsser LSC – Vials mit 200 μL LSC – Cocktail versetzt und per Flüssigszintillation (LSC – Liquid scintillation counting) charakterisiert.

Die prozentuale Verteilung der einzelnen Redoxspezies in der Probe wurde folgendermaßen berechnet (siehe Abbildung 27):

- $\% (\text{Pu(III)}) = \text{organische Phase aus 2} - \% (\text{Pu(IV)})$
- $\% (\text{Pu(III)}) = \text{wässrige Phase aus 1} - \text{wässrige Phase aus 2}$
- $\% (\text{Pu(IV)}) = \text{organische Phase aus 1}$
- $\% (\text{Pu(IV)}_{\text{kolloidal}}) = \text{wässrige Phase aus 4}$
- $\% (\text{Pu(V)}) = \text{P} (\text{Pu}_{\text{total}}) - \% (\text{Pu(VI)}) - \% (\text{Pu(IV)}) - \% (\text{Pu(IV)}_{\text{koll}}) - \% (\text{Pu(III)})$
- $\% (\text{Pu(VI)}) = \text{organische Phase aus 3} - \% (\text{Pu(IV)})$

Die Abweichung der Massenbilanz der Methode wurde abgeschätzt durch:

$$A_{\text{Summe}} = A_{\text{organisch}} + A_{\text{wässrig}} \quad (51)$$

Wobei $A_{\text{organisch}}$ und $A_{\text{wässrig}}$ die Aktivitäten in der organischen bzw. wässrigen Phase und A_{Summe} die Gesamtaktivität der Probe darstellen. Durch Vergleich mit der Gesamtaktivität der Probe im LSC konnten Probenverluste während der Flüssigextraktion abgeschätzt werden.

Kapillarelektrophorese

Für die Trennung der Redoxspezies wurde eine Kapillarelektrophorese der Firma BeckmanCoulter verwendet. Das Gerät des Typs P/ACE MDQ ist mit einer für die Verwendung von externen Detektoren (SF – ICP – MS) angepassten Kapillarkassette ausgestattet. Die Proben wurden hydrodynamisch, das heißt per Gasdruck in die Kapillare injiziert. Dabei wurden 2 psi (~ 0.14 bar) Argondruck für 10 s auf das Probengefäß gegeben. Unter diesen Bedingungen werden nach dem Gesetz von Hagen – Poiseuille 2.3 nL Probenlösung in die Kapillare injiziert. Um Verstopfungen der Kapillare zu verhindern und die Trennzeiten zu verkürzen wurden während den Trennungen 0.4 psi (~ 0.03 bar) Argondruck auf das Probengefäß gegeben.

Für die Trennungen wurden Kapillaren mit 75 µm Innendurchmesser und einer Gesamtlänge von 77 cm verwendet. Durch die Verwendung der auf externe Detektoren angepassten Kapillarkassetten wird die Kühlung der Kapillare auf einer Länge von 60 cm gewährleistet. Um die Kapillarelektrophorese an die SF – ICP – MS zu koppeln wurde ein Interface von 12 cm Gesamtlänge verwendet. Die Länge der Kapillare auf der Injektionsseite, die nicht gekühlt werden kann, beträgt 5 cm (4 cm im Probengefäß und 1 cm in der Kassette bis zum Kühlmittelschlauch). Der ungekühlte Bereich auf der Detektorseite ist die Strecke der Kapillare, die in das Interface eingebaut wird (12 cm). Auf dieser Länge wird die Kapillare nicht gekühlt, was zu einer Signalverbreiterung durch Joule Wärme in der Kapillare führen kann. Durch Einstellung der Kühlmitteltemperatur auf 15°C und einem Innendurchmesser von 75 µm wurde der Temperaturunterschied zwischen Kapillarmitte und der Außenwand nach der Methode von Evenhuis berechnet:[141]

$$\Delta T = \frac{G_T - G_0}{\gamma \cdot G_0} \quad (52)$$

(G_T = Leitfähigkeitserhöhung durch Joulesche Wärme; G_0 = Eigenleitfähigkeit des Elektrolyten; γ = Temperaturkoeffizient der Eigenleitfähigkeit (2,02% / °C für Essigsäure))

Der berechnete Wert für die eingestellte Trennparameter ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, 15°C) beträgt $0,7^\circ\text{C}$. Somit wurde die Signalverbreiterung durch Joulsche Wärme als vernachlässigbar betrachtet. Die verwendete Trennungsspannung in allen Experimenten war 30 kV und die erreichten Stromstärken waren $45 \mu\text{A}$.

Kopplungs – Interface

Um die Kapillarelektrophorese mit der SF – ICP – MS zu koppeln, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Erstens muss die Trennungsspannung geerdet werden, damit der Stromfluss in der Kapillare konstant ist. Zweitens muss die Flussrate aus der Kapillare vergrößert werden, damit der optimale Arbeitsbereich des Zerstäubers erreicht wird.

Für die Erdung und die Erhöhung der Flussrate wurde ein T – Stück aus PEEK verwendet (siehe Abbildung 28, Interface). Dabei wurde die Kapillare auf der dem Zerstäuber gegenüber liegenden Seite des T – Stücks eingeführt. In den senkrecht dazu stehenden Eingang wurde über einen PEEK – Schlauch die make up Lösung zugeführt, um das Flüssigkeitsvolumen zu erhöhen. Die Spitze des Zufuhrschlauchs besteht aus Platin und an ihr war die Erdungselektrode befestigt.

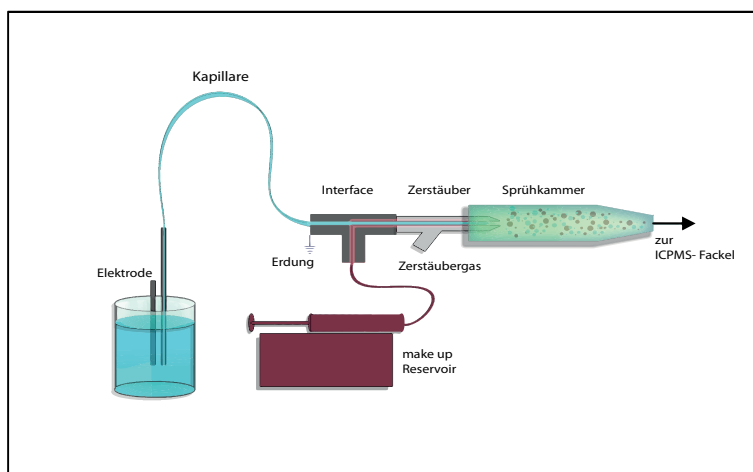


Abbildung 28: Skizze des Interfacebereichs zwischen CE und SF – ICP – MS mit T – Stück zur Vereinigung von Kapillare und make up Lösung um die Erdung zu gewährleisten

SF – ICP – MS

Für die Kopplung der Kapillarelektrophorese an ein ICP – SF – MS wurde ein Element XR SF – ICP – MS der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) verwendet. Zusätzliche Konzentrationsbestimmungen der Radionuklide wurden mit einem Elan6000 Q – ICP – MS der Firma PerkinElmer (Waltham, MA, USA) durchgeführt.

Quantifizierung

Durch Messung von Blindproben wird der Elementuntergrund bestimmt und von den Analysedaten abgezogen. Aus den Integralen der Analytsignale mit den charakteristischen Mobilitäten der Kalibrationsstandards wird der Elementgehalt errechnet. Die erhalten Elementgehalte beziehen sich auf einen Durchschnitt von drei aufeinander folgenden Messungen (Replikaten) desselben Standards bzw. derselben Probe.

Probenpräparation und Messung unter Schutzgas

Um das empfindliche Redox – Gleichgewicht in den Proben während der Präparation und der Messung nicht zu verändern, wurden alle Arbeitsschritte in Argon – Handschuhboxen durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die maximale Sauerstoffkonzentration in den Handschuhkästen unter 5 ppm bleibt.

Die $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, die als Hintergrundelektrolyt der kapillarelektrophoretischen Analysen diente, wurde mittels freeze – pump – thaw Verfahren von gelöstem Sauerstoff befreit und anschließend im Ultraschallbad entgast.[142]

5.2 Speziationsanalysen mit IC – ICP – MS

Stammlösungen und Eluent

Der bei den Speziationsanalysen mit IC – ICP – MS verwendete Eluent bestand aus $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ (Merck, Millipore, Ultrapur) und $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck, Darmstadt, Suprapure).

Herstellung der Eisenkalibrationsstandards

Die charakteristischen Laufzeiten und Gehalte der Fe(II) bzw. Fe(III) – Spezies wurden mittels Kalibrationsstandards ermittelt. Für die Herstellung des Fe(II) – Standards wurde FeCl₂ (wasserfrei, 99,998%, Sigma-Aldrich, Saint Louis) verwendet. Alle Herstellungsschritte der Fe(II) – Kalibrationsstandards wurden in Inertgasboxen durchgeführt. Fe(III) – Spezies werden mit zertifizierten ICP – MS Standardlösungen (AlphaAesar, SpecPure) bestimmt.

Herstellung der Urankalibrationsstandards

Die charakteristischen Laufzeiten und Gehalte der U(IV) bzw. U(VI) – Spezies wurden mittels Kalibrationsstandards ermittelt. Für die Herstellung des U(IV) – Standards wurde ein zertifizierter Uranstandard (AlphaAesar) verwendet, der mit Rongalit (Hydroxymethylsulfonat) als Reduktionsmittel versetzt wurde. Alle Herstellungsschritte der Kalibrationsstandards wurden in Inertgasboxen durchgeführt. U(VI) – Spezies wurden mit zertifizierten ICP – MS Standardlösungen (AlphaAesar, Specpure) bestimmt.

Allgemeines

Die Probelösungen wurden in einer mit Ar gespülten Inertgasbox im Probenvorbereitungslabor mit Eluent (0,2 mol·L⁻¹ HNO₃ / 0,2 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄) im Verhältnis 1:10 verdünnt, um Matrixeffekte zu minimieren. Der pH – Wert des verwendeten Eluenten lag bei 1 und der pH – Wert in der Probelösung lag bei ca. 2 nach Verdünnung mit dem Eluent.

Der Eluent wurde vorher 4 Stunden mit Ar entgast. Die Probenvials wurden fest verschlossen in einem mit Ar gefüllten Polyethylensack aus der Inertgasbox ausgeschleust und unmittelbar danach in die Injektions – Inertgasbox im ICP – MS Labor eingeschleust, damit völliger Sauerstoffausschluss auch während des Probenverkehrs gewährleistet war.

Ionenchromatographiesäule und HPLC – Pumpe

Die Analysenanordnung bestand aus einer HPLC – Pumpe (Welchrom, Fa. Knauer, Berlin), einem Injektionsventil, das in eine Inertgasbox eingebaut ist, mit 0,206 mL Injektionsschleife und einer Anionenaustauschersäule (Thermo IonPac AS 11 – Vorsäule, Fa. Dionex, Dreieich).

Experimenteller Teil

Die Flussrate des Eluenten war 0,8 mL/Min und als interner Standard wurde eine 10 ppb Rh – Lösung (AlphaAesar, Specpure) verwendet. Nach jedem Analysengang wurde das System mit 2 % HNO₃ (Merck Millipore, Ultrapur) gespült, um Artefaktbildungen zu vermeiden.

Q – ICP – MS

Die Kopplung des Ionenchromatographen mit einem Quardupol ICP – MS wurde mit Hilfe eines X –Series 2 ICP – MS der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA), durchgeführt. Das Gerät hat eine eingebaute Kollisionszelle, um spektrale Interferenzen (⁴⁰Ar¹⁶O⁺ und ⁴⁰Ar¹⁴N⁺) zu unterdrücken und das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern.

Probenpräparation und Messung unter Schutzgas

Um das empfindliche Redox – Gleichgewicht in den Proben während der Präparation und der Messung nicht zu verändern, wurden alle Arbeitsschritte in Argon – Handschuhboxen durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die maximale Sauerstoffkonzentration in den Handschuhkästen unter 5 ppm bleibt.

Der Eluent und alle verwendeten Reagenzien der chromatographischen Analysen ist von gelöstem Sauerstoff befreit worden, indem er für fünf Stunden mit Argon gespült wurde. Die Entgasung erfolgte anschließend im Ultraschallbad.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 CE – SF – ICP – MS

Optimierung der Kopplungsparameter

Durch die Nutzung des Interface zur Kopplung der Kapillarelektrophorese mit der SF – ICP – MS ergeben sich mehrere Parameter, die für die Empfindlichkeit der Analyse maßgeblich sind:

- Die make up Flussrate
- Der Zerstäubergasdruck
- Die Kapillarposition im Zerstäuber
- Die Oberflächenspannung der make up Lösung

Optimierung der make up Flussrate

Für die Optimierung der make up Flussrate wurden die Intensitäten einer $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^{238}U – Lösung in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ in Abhängigkeit von der Flussrate bestimmt. Dabei wurde die make up Lösung mit einem Uran Kalibrationsstandard versetzt und die Intensitäten der Signale gemessen (siehe Abbildung 29). Um den optimalen Arbeitsbereich des Systems zu ermitteln, wurden außerdem die Intensitäten des Uranoxidions, welches sich in der Plasmazone bildet, mit gemessen.

Eine steigende Oxidrate der Analyten verringert die Signalintensität. Bei konstanter eingekoppelter elektrischer Energie (1250 W), konstanter Zerstäubergasflussrate ($3,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) und optimalem Abstand zwischen Torch und Interfacebereich der ICP – MS sollte die Oxidrate des Urans ausschließlich von der Flussrate der make up Lösung abhängen.

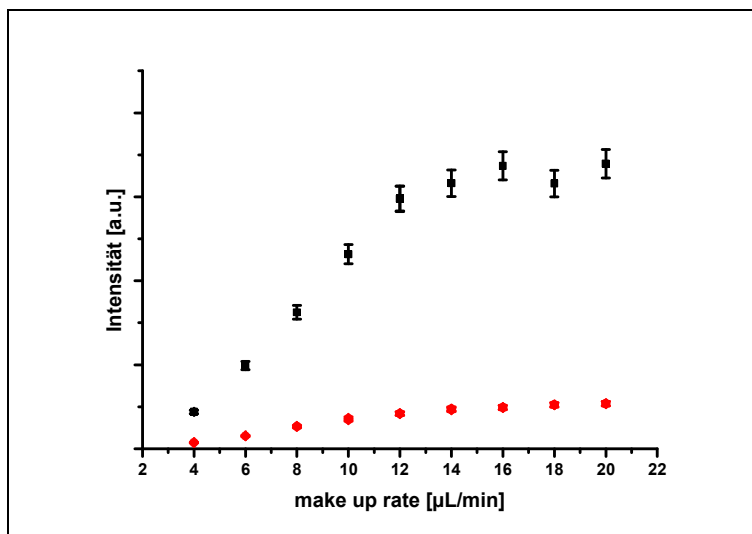


Abbildung 29: Vergleich der $^{238}\text{U}^+$ (schwarz) und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (rot) Intensitäten in Abhängigkeit der make up Flussrate

Abbildung 29 zeigt den Verlauf der Intensitäten für U^+ und UO^+ . Bei einer Flussrate von $12 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ wird ein Plateaubereich erreicht, in dem die Intensitäten beider Parameter konstant bleiben. Da es jedoch in der Sprühkammer bei einem make up Fluss der höher ist als $8,5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ zu Kondensationseffekten kommt, wurde dieser Wert als maximale make up Flussrate verwendet.

Optimierung des Zerstäubungsdrucks

Für die Optimierung des Zerstäubungsdrucks wurden die Intensitäten einer $4\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^{238}U – Lösung in Abhängigkeit vom angelegten Druck bestimmt. Dabei wurde die make up Lösung mit einem Uran Kalibrationsstandard versetzt und die Intensitäten der Signale bei verschiedenem Druck gemessen. Um den optimalen Arbeitsbereich des Systems zu ermitteln, wurden außerdem die Intensitäten des UO^+ , welches sich in der Plasmazone bildet mit gemessen (siehe Abbildung 30).

Durch die Zerstäubung der make up Lösung und der darin enthaltenen Analyten wird das erzeugte Aerosol zur Plasmafackel transportiert. Dabei muss eine optimale Größe der Tröpfchen erreicht werden, um Nässe in der Sprühkammer und Wandkontakte des Probenaaerosols zu minimieren. Bei konstanter eingekoppelter elektrischer Energie (1250 W), konstanter make up Flussrate ($8,5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) und optimalem Abstand zwischen Torch und Interfacebereich der ICP – MS sollte die Intensität des Signals ausschließlich von dem Zerstäubungsdruck abhängen.

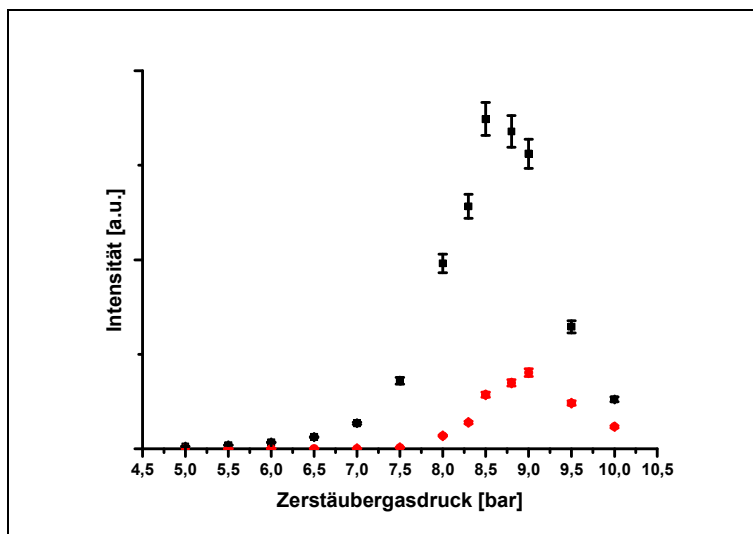


Abbildung 30: Vergleich der $^{238}\text{U}^+$ (schwarz) und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (rot) Intensitäten in Abhängigkeit des Zerstäubergasdrucks

Bei zu hohem Zerstäubergasdruck, kommt es in der Plasmazone zu einer Temperaturverringering und deshalb zu einer erhöhten Bildung molekularer Cluster wie $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$. Das erklärt den Anstieg der Signalintensität des $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ Clusters (rot) in Abbildung 30. Zu hoher Druck führt außerdem zu einer Verringerung der Ionisationsrate, was die verringerte Signalintensität des $^{238}\text{U}^+$ (schwarz) erklärt.

Position der Kapillare im Zerstäuber

Der Abstand zwischen dem Kapillarende und der Zerstäuberspitze ist ein wichtiger Parameter für die Erzeugung des Probenaaerosols. Um die optimale Position des Kapillarendes im Zerstäuber zu bestimmen, wurden die Intensitäten einer ^{238}U – Probe mit charakteristischer Mobilität in Abhängigkeit von der Position des Kapillarendes bestimmt. Dabei wurde eine $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäurelösung mit $4\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Uran Kalibrationsstandard versetzt und die Intensitäten der Signale bei verschiedenen Kapillarabständen gemessen (siehe Abbildung 31). Die jeweiligen Kapillarpositionen wurden mit Hilfe einer Schiebleere eingestellt und das Analytsignal bei der charakteristischen Laufzeit ausgewertet.

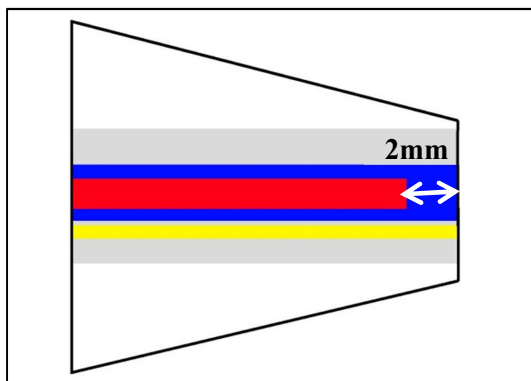


Abbildung 31: Schema der Zerstäuberspitze mit positionierter Kapillare; gelb = Zerstäubergaskanal; blau = make up Lösung; rot = Kapillare

Abbildung 31 zeigt eine schematische Skizze der Zerstäuberspitze mit eingeführter Kapillare. Der weiße Pfeil in der Grafik verdeutlicht den variierten Abstand zwischen dem Kapillarende und der Zerstäuberspitze. Zur Auswertung der Signale wurde die Signalthöhe herangezogen und nicht die Peakfläche. Bei zu großen Abständen erzeugt der Sog des Zerstäubers einen laminaren Fluss, der die chromatographische Auflösung stört, indem er die Signale in die Breite zieht. Somit wird die Güte der Trennungen verringert und Analyte mit ähnlichen elektrophoretischen Mobilitäten, wie zum Beispiel Pu(V) und Pu(VI) erscheinen nicht mehr basisliniengetrennt. Die optimale Position des Kapillarendes im Zerstäuber liegt 2 mm hinter der Zerstäuberspitze (siehe Abbildung 32). Hier wird eine optimale Signalintensität erreicht, wobei gleichzeitig scharfe Elutionsbanden im Elektropherogramm auftreten.

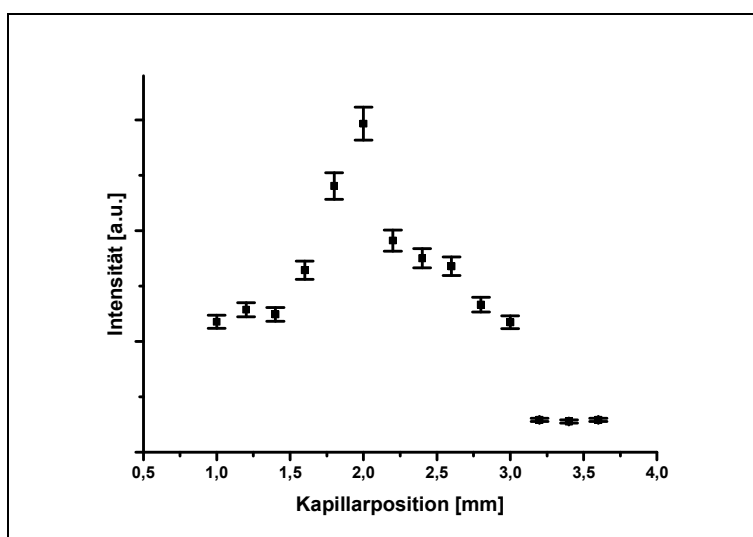


Abbildung 32: Signalintensität von $^{238}\text{U}^+$ in Abhängigkeit der Position des Kapillarendes im Zerstäuber

Herabsetzung der Oberflächenspannung der make up Lösung

Um die Wiederfindungsrate und die Signalintensität zu verbessern, wurde die Oberflächenspannung der make up Lösung verringert. Dazu wurde zur make up Lösung eine $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ }^{238}\text{U}$ Standardlösung gegeben und die Abhängigkeit der Signalintensitäten bei verschiedenen Methanolgehalten der Lösung bestimmt.

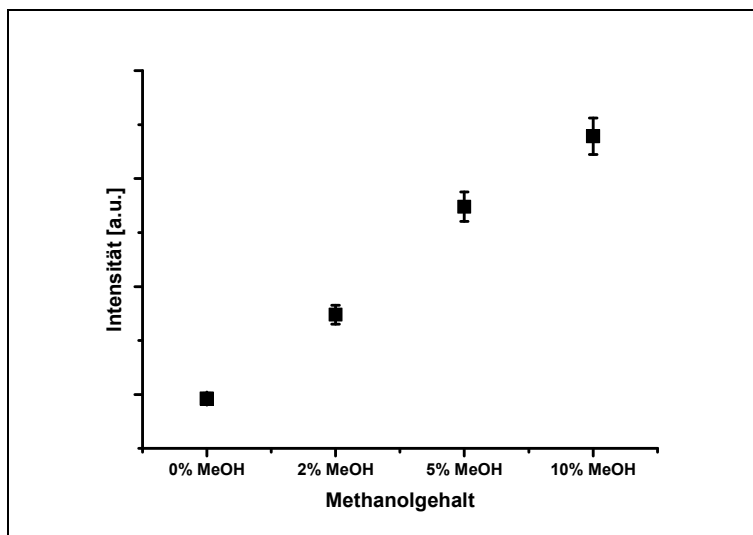


Abbildung 33: *Signalintensität von ^{238}U in Abhängigkeit des Methanolgehalts*

Abbildung 33 zeigt den Verlauf der Peakflächen der Signale mit steigendem Methanolgehalt. Bei einem Volumenanteil von 10 % erhöht sich die Signalintensität um das Fünffache. Höhere Methanolgehalte führen allerdings zu einer verstärkten Ablagerung von Kohlenstoff auf den Cones der SF – ICP – MS was mit zunehmender Messdauer zu einem Intensitätsverlust führt.

Tabelle 2 (nächste Seite) fasst alle relevanten Geräteparameter für die Kopplung der CE an die SF – ICP – MS zusammen.

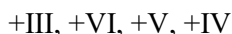
Tabelle 2: Geräteparameter der CE – SF – ICP – MS Kopplung

	Parameter
CE System	BeckmanCoulter P/ACE MDQ
CE Trennungsspannung	15 – 30 kV
CE Stromstärke	5 – 65 μ A
CE Kapillare	fused silica, Innerer Durchmesser 75 μ m Äußerer Durchmesser 635 μ m Länge 730 mm
Probeninjektion	Hydrodynamisch 10 s / 2 psi
CE Hintergrundelektrolyt	1 mol·L ⁻¹ Essigsäure, pH 2.4
Zerstäuber	MiraMist CE
ICP-SF-MS System	Thermo Element 2XR
Plasma Leistung	1250 W
Detektionsmodus	triple
make up Flussrate	8.0 μ L·min ⁻¹
sample gas Druck	8.5 bar
d (Kapillarende – Zerstäuberspitze)	2 mm
Methanolgehalt make up	10 % (v/v)

Bestimmung der elektrophoretischen Mobilitäten

Diese Arbeit setzt Ansätze zur Methodenentwicklung einer Actinidenredox – Speziationmethode, basierend auf einer CE – ICP – MS Kopplung, von Kuczewski *et al.* fort.[107] Alle Speziationsanalysen wurden in dieser Studie in 1 mol·L⁻¹ Essigsäure (HAc) durchgeführt. Alle aufgetrennten Spezies während der kapillarelektrophoretischen Analysen sind deshalb Acetatkomplexe der Analyten. Tabelle 3 zeigt die erwarteten Acetatspezies von Plutonium und Neptunium in 1 mol·L⁻¹ HAc Die Ladungen der unkomplexierten Redox – Spezies unterscheiden sich von denen der entsprechenden

Acetatkomplexe. Diese Ladungsdiskrepanz hat Auswirkungen auf die Migrationsreihenfolge. Für Plutonium ist die Reihenfolge der Redox – Spezies:



Für die Bestimmung der unterschiedlichen Redoxspezies müssen die charakteristischen elektrophoretischen Mobilitäten der Acetatspezies bekannt sein. Aus diesem Grund ist es wichtig, Kalibrationsstandards herzustellen, die ausschließlich den gewünschten Oxidationszustand des Elementes enthalten (siehe Abschnitt 5.1.3). Die Laufzeit der Redoxspezies wird dann auf einen Marker bezogen, der als Neutralspezies in der Kapillare migriert.

Tabelle 3: Metallionenspezies von Plutonium und Neptunium in 1 mol·L⁻¹ HAc[107]

Kation (mit steigender Migrationszeit)	Metallspezies in 1 mol·L ⁻¹ HAc (dominierende Spezies fett)				
	abnehmende elektrophoretische Mobilität →				
Pu ³⁺	Pu ³⁺	Pu(Ac)²⁺			
NpO ₂ ⁺			NpO₂⁺		
PuO ₂ ²⁺		PuO ₂ ²⁺	PuO₂(Ac)⁺		
PuO ₂ ⁺			PuO₂⁺		
Pu ⁴⁺					Pu(Ac)₄
Np ⁴⁺	Np(Ac) ³⁺	Np(Ac) ₂ ²⁺	Np(Ac)₃⁺		Np(Ac) ₄

Dieser Marker wird ausschließlich durch den elektroosmotischen Fluss in der Kapillare transportiert. Durch die Laufzeit dieser Neutralspezies kann der Einfluss des elektroosmotischen Flusses auf die Migration der Redoxspezies abgezogen werden und man erhält nach Gleichung 53 die charakteristische Laufzeit der Redoxspezies.

$$\mu_{\text{ion}}(\text{Spezies}) = \frac{l^2}{U} \left(\frac{1}{t_{\text{Spezies}}} - \frac{1}{t_{\text{Marker}}} \right) \quad (53)$$

(μ_{ion} = charakteristische elektrophoretische Mobilität [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$], l = Kapillarlänge [cm],
 U = angelegte Spannung [V], t_{Spezies} = Migrationszeit der Analytspezies [s], t_{Marker} =
Migrationszeit des Markers[s])

Durch diese auf den elektroosmotischen Fluss normierten elektrophoretischen Mobilitäten können nun unbekannte Redoxspezies in zu untersuchenden Proben identifiziert und quantifiziert werden.

Berechnung der elektrophoretischen Mobilität von Pu(III)

Zur Ermittlung der elektrophoretischen Mobilität wurde 2 – Bromoethanol direkt vor der Messung zur Probe gegeben. Abbildung 34 zeigt exemplarisch die zwei Signale im Elektropherogramm. In Rot ist das Elektropherogramm des Pu(III) Kalibrationsstandards aufgetragen und in schwarz das des Markers 2 – Bromoethanol. Die entsprechenden Elektropherogramme von Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), Np(IV) und Np(V) finden sich in Anhang A.3.

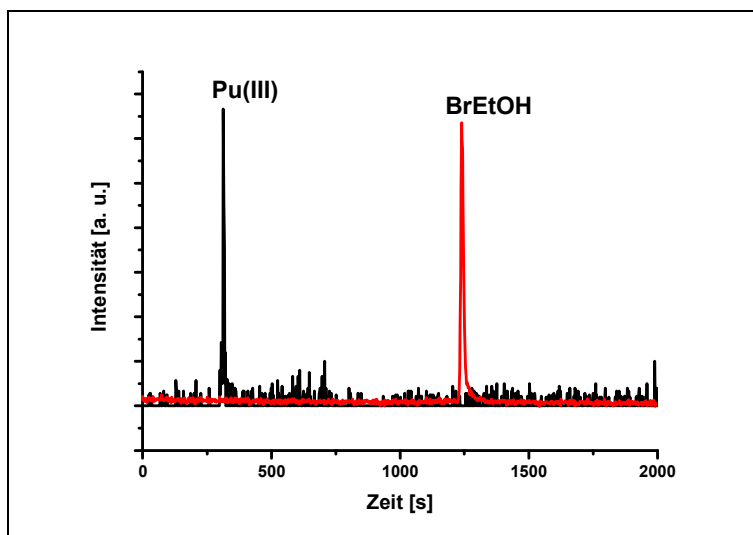


Abbildung 34: Elektropherogramm eines Pu(III) Kalibrationsstandards (schwarz) mit Marker (rot).

Tabelle 4 zeigt die elektrophoretischen Mobilitäten der Actinid – Redoxspezies in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure.

Tabelle 4: *Elektrophoretische Mobilitäten der Redoxspezies der Actiniden und der Eisenkomplexe berechnet mit Gleichung 53*

Redoxspezies	Elektrophoretische Mobilität [$\cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
Pu(III)	4.0±0.07
Pu(IV)	1.2±0.08
Pu(V)	1.6±0.06
Pu(VI)	2.4±0.05
Np(IV)	1.2±0.08
Np(V)	2.4±0.06
Np(VI)*	2.2±0.05*
Fe(II)phen	2.0±0.05
Fe(III)EDTA	8.5±0.06

* berechnet auf Basis von drei Replikaten des Experiments aus Abbildung 44

Abbildung 3 zeigt ein aus Einzelläufen zusammengesetztes Elektropherogramm der Plutonium Redoxspezies Pu(III) bis Pu(VI). Die Migrationsreihenfolge ist die Konsequenz der unterschiedlichen Ladungen der Acetatkomplexe. Der Pu(III) – Peak bei 320 s repräsentiert einen Gehalt von $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ }^{242}\text{Pu}$. Die beiden Peaks bei 525 s bzw. 575 s sind die Signale von jeweils $5.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ }^{242}\text{Pu}$ und entsprechen Pu(VI) bzw. Pu(V). Der letzte Peak bei 600 s ist Pu(IV) mit einer Konzentration von $8.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Das tailing des Peaks bei $t > 600 \text{ s}$ ist auf die Bildung kolloidaler Spezies zurückzuführen. Diese polynuklearen Spezies werden bevorzugt von tetravalentem Plutonium gebildet und werden durch Sorptionseffekte auf der Kapillaroberfläche und variierenden Polymerisationsgraden nicht scharf fokussiert.

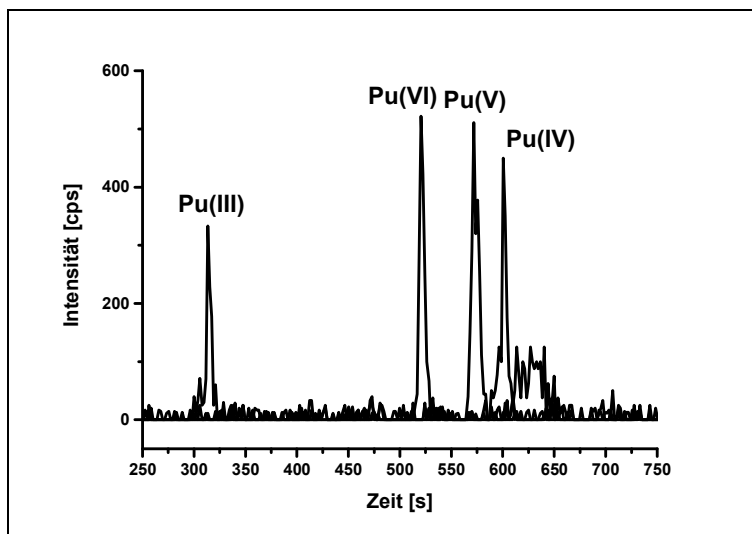


Abbildung 35: Zusammengesetztes Elektropherogramm von Plutonium Redoxspezies Pu(III) bis Pu(VI) gemessen als Standardlösungen mit definierter Pu-Oxidationsstufe (Konzentrationen: Pu(III) = $2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Pu(IV) = $8.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Pu(V) und Pu(VI) jeweils $5.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der berechneten elektrophoretischen Mobilitäten in dieser Arbeit mit elektrophoretischen Mobilitäten, die in verschiedenen anderen Studien veröffentlicht wurden.

Tabelle 5: Vergleich der berechneten elektrophoretischen Mobilitäten mit Literaturdaten

Redoxspezies	berechnete elektrophoretische Mobilität [$\cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Literaturdaten [$\cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]
Np(V)	2.4 ± 0.07	2.94 ± 0.07 [143]; 2.372 ± 0.053 [103]; 1.89 ± 0.12 [144];
Pu(V)	1.6 ± 0.06	2.405 ± 0.058 [103]; 1.93 ± 0.12 [144]

Die Gruppe um Stöbener *et al.* berechneten eine Trennzeit von Np(V) – Np(IV) von 98 s bei 30 kV und einer 88 cm langen Kapillare.[145] Mit den Parametern der in dieser Arbeit vorgestellten Methode wurde eine Trennzeit von Np(V) – Np(IV) von 215 s bei 30 kV und einer 73 cm langen Kapillare berechnet. Der Hintergrundelektrolyt in beiden

Arbeiten war $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure ($\text{pH} = 2.4$). Der angelegte Druck in der Kapillare während der Trennung bei Stöbener *et al.* lag bei 60 mbar was ungefähr 0.9 psi entspricht. Der Trenndruck in dieser Arbeit lag bei 0.4 psi. Ohne den Einfluss des angelegten Druckes auf die Migrationszeiten sind die bestimmten Trennzeiten in beiden Arbeiten konsistent.

Die Gruppe um Ambard *et al.* beobachteten eine Migrationsreihenfolge der Plutoniumaquationen von $\mu^0(\text{Pu(IV)}) > \mu^0(\text{Pu(III)}) > \mu^0(\text{Pu(VI)}) > \mu^0(\text{Pu(V)})$. [102] Die verwendeten Hintergrundelektrolyten für die Plutoniumtrennungen waren $5.0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ α – Alanin ($\text{pH} = 2.4$) und $5.0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis – TRIS (2-Amino-2-hydroxymethylpropane-1,3-diol) ($\text{pH} = 5.5$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Plutoniumredoxspezies mit Acetationen komplexiert. Die in dieser Arbeit bestimmte Migrationsreihenfolge ist: $\mu^0(\text{Pu(III)}) > \mu^0(\text{Pu(VI)}) > \mu^0(\text{Pu(V)}) > \mu^0(\text{Pu(IV)})$. Dies ist konsistent mit der beobachteten Migrationsreihenfolge von Kuczewski *et al.*, die ebenfalls Acetatkomplexe der Redoxspezies von Plutonium zur kapillarelektrophoretischen Trennung verwendeten. [107]

Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die kleinste nachweisbare Menge eines Analyten in einer Probe wird als Nachweisgrenze bezeichnet. Die Nachweisgrenze wird bestimmt, indem man die Standardabweichung des Signaluntergrundes von Blindproben vermisst.

Die Nachweisgrenze kann folgendermaßen berechnet werden:

$$x_L = x_{blank} + k \cdot s_{blank} \quad (54)$$

(x_L = kleinstes detektierbares Signal, x_{blank} = Signaluntergrund, k = numerischer Faktor der das Vertrauensintervall angibt, s_{blank} = Standardabweichung des Blindwertes)

Für die Bestimmung der Nachweisgrenzen in dieser Arbeit wird die dreifache Standardabweichung als Vertrauensintervall angesetzt, das heißt, es werden nur Signale als Elementspeziessignale betrachtet, die größer sind als das Dreifache des Signal – Rausch Verhältnis. Abbildung 36 zeigt die Lage der Nachweis- und Bestimmungsgrenze.

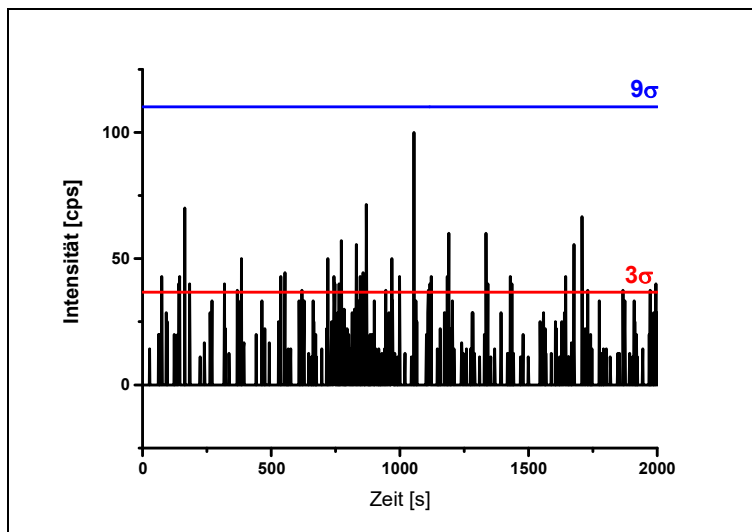


Abbildung 36: Nachweis- (rot) und Bestimmungsgrenze (blau) für die Bestimmung von Actiniden mit der CE – SF – ICP – MS

Oberhalb dieser Grenze können jedoch noch keine quantitativen Aussagen zum Gehalt des Analyten getroffen werden, da quantitative Auswertungen knapp oberhalb der Nachweisgrenze stark fehlerbehaftet sind. Aus diesem Grund wird die Bestimmungsgrenze, die dem Dreifachen der Nachweisgrenze entspricht, für quantitative Aussagen verwendet. Alle Signale die oberhalb der Nachweisgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wurden nicht quantitativ ausgewertet. Tabelle 6 zeigt die Nachweisgrenzen der Actinid – Redoxspezies, die in dieser Arbeit nach dem 3σ – Kriterium abgeleitet wurden.

Tabelle 6: Nachweisgrenzen der Actinid – Redoxspezies nach dem 3σ Kriterium

Redoxspezies	Nachweisgrenze [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
Pu(III)	$2\cdot 10^{-12}$
Pu(IV)	$5\cdot 10^{-12}$
Pu(V)	$6\cdot 10^{-12}$
Pu(VI)	$2\cdot 10^{-12}$
Np(IV)	$8\cdot 10^{-12}$
Np(V)	$6\cdot 10^{-12}$

Redox – Speziation von Eisen

TRENNUNG VON EISENSPEZIES ALS O-PHEN/EDTA – KOMPLEXE

Für die kapillarelektrophoretische Trennung der Redoxspezies von Eisen wurde 1996 von Schaffer *et al.* die Komplexierung mit o – Phenanthrolin (phen) bzw. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) angewandt.[111] Phen komplexiert dabei selektiv, gelöstes Fe(II) auf Grund der relativ hohen Komplexbildungskonstante von $\log\beta = 24.3$, verglichen mit Fe(III), das eine Komplexbildungskonstante mit phen von $\log\beta = 14.1$ aufweist. Gelöstes Fe(III) wird von EDTA im Vergleich zu Fe(II) selektiv komplexiert. Die Komplexbildungskonstanten sind 25.1 für den Fe(III)EDTA – Komplex und 16.0 für den entsprechenden Fe(II)EDTA – Komplex.[146]

Im pH – Bereich von $1 \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure ($\text{pH} = 2.4$) liegen die beiden Komplexe als Fe(II)phen_3^{2+} bzw. als Fe(III)EDTA^- vor. Der Fe(II) – Komplex ist somit ein Dikation und der Fe(III) – Komplex ist monoanionisch. Auf Grund der Molekülgröße des Fe(III)EDTA^- – Komplexes ist die Migration in der Kapillare stark vom elektroosmotischen Fluss dominiert. Das führt dazu, dass der Fe(III) – Peak im Elektropherogramm vor dem Neutralmarker 2 – Bromoethanol erscheint. Kleine anionische Komplexe, die nur wenig durch den elektroosmotische Fluss beeinflusst sind, haben entweder sehr lange Migrationszeiten und negative elektrophoretische Mobilitäten oder das Migrationsverhalten tendiert gegen Null und die Komplexe sind im Elektropherogramm nicht nachweisbar. Die Trennzeiten im o-phen/EDTA – System bleiben somit verhältnismäßig kurz.

Auf Grund dieses Komplexierungsverhaltens ist dieses Ligandensystem das bevorzugte System in dieser Arbeit. Alle untersuchten Proben wurden mit dem zehnfachen Überschuss an Komplexbildner versetzt, der gleichzeitig als Mischung aus o – Phenanthrolin und EDTA in die Lösung gegeben wurde, um Störungen im Redoxgleichgewicht zu minimieren.

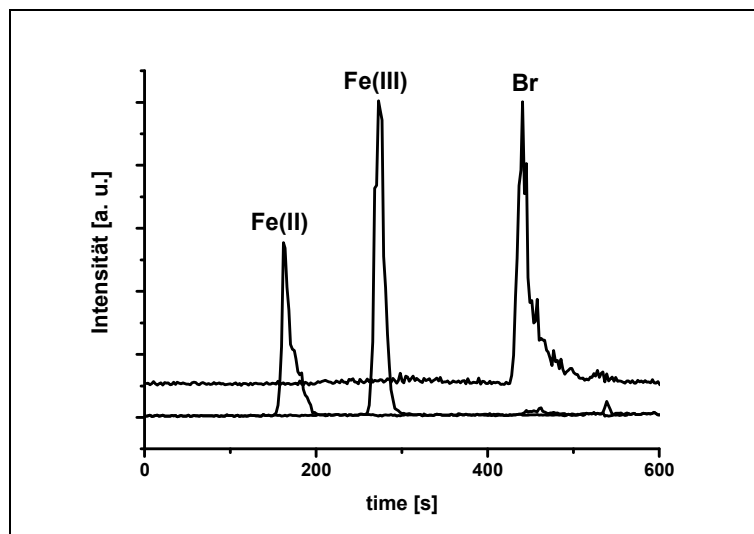


Abbildung 37: Zusammengesetztes Elektropherogramm zweier Proben mit Fe(II)phen und Fe(III)EDTA

Abbildung 37 zeigt ein Elektropherogramm einer Fe(II) – haltigen und einer Fe(III) – haltigen Probe. Die Eisenkonzentrationen waren jeweils $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für Fe(II) bzw. Fe(III). Die elektrophoretischen Mobilitäten der Eisenkomplexe wurden mit der gleichen Weise wie in Abschnitt 6.1.2 mit Gleichung 53 berechnet. Die elektrophoretischen Mobilitäten sind $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für den Fe(II)phen₃ – Komplex bzw. $8.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ für den Fe(III)EDTA – Komplex.

Die nach dem 3σ Kriterium abgeleiteten Nachweisgrenzen betragen jeweils $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für Fe(II)phen₃²⁺ und Fe(III)EDTA⁻.

TRENNUNG VON EISENSPEZIES ALS PADAP – KOMPLEXE

Um Eisenspeziationsanalysen mit dem eingebauten UV/Vis – Detektor der Kapillarelektrophorese durchzuführen wurde ein Ligandensystem untersucht, dass von Liu *et al.* 1999 eingeführt wurde.[147] 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (PADAP) bietet zwei Eigenschaften, die Redoxspeziationsanalysen von Eisen erleichtern. Erstens, sind die Komplexbildungskonstanten für Fe(II) und Fe(III) annähernd gleich. Zweitens, sind die molaren Absorptionskoeffizienten der Fe – PADAP – Komplexe ausreichend groß zur Durchführung von spektrophotometrischen Untersuchungen bis $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eisentotalgehalt.

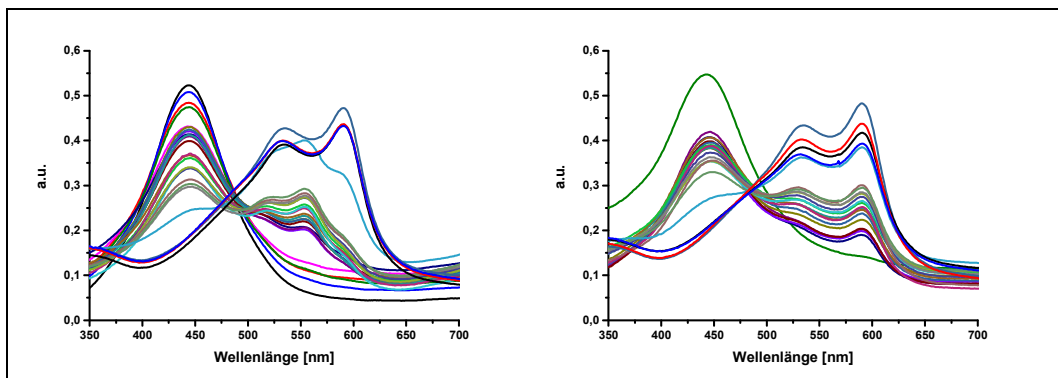


Abbildung 38: UV/Vis – Spektren der Fe(II) – PADAP Komplexe (links) und Fe(III) – PADAP Komplexe (rechts)

Abbildung 38 zeigt eine Titration einer PADAP Lösung mit Fe(II) - bzw. Fe(III) - Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen. Das Komplexierungsverhalten ist gut durch den zunehmenden bathochromen Effekt des Eisens auf das Spektrum des Liganden sichtbar. Es kommt zu einer mit der Eisenkonzentration zunehmenden Rotverschiebung. Es wurden $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PADAP in einer 40 % Methanol (v/v) – Lösung vorgelegt. Der Methanolgehalt der Lösung wurde auf 40 % erhöht, um eine Ausfällung schwerlöslicher Eisenkomplexe zu verhindern. Anschließend wurden die Eisenlösungen in einem Konzentrationsbereich von $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $7\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zugegeben. Nach jeder Eisenzugabe wurde ein UV/Vis – Spektrum aufgenommen. Aus beiden Titrationspektren ist ersichtlich, dass unter den gegebenen Bedingungen ausschließlich 1:2 Komplexe von PADAP mit Fe(II) bzw. Fe(III) gebildet werden, da das System einen isosbestischen Punkt besitzt. Die Absorption am isosbestischen Punkt beider Titrationspektren folgt der Beziehung:

$$\sum n_{\text{PADAP}} \cdot \varepsilon_{\text{PADAP}}(\lambda_{\text{iso}}) = 0 \quad (55)$$

Mit n_{PADAP} = Stoffmenge PADAP, $\varepsilon_{\text{PADAP}}$ = molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge des isosbestischen Punktes

Dies ist erfüllt, wenn n_{PADAP} gleich zwei ist. Das heißt, der Fe(II) – Komplex liegt ungeladen (Fe(II)L_2^0) und der Fe(III) – Komplex liegt monokationisch (Fe(III)L_2^+) vor.

Tabelle 7: Vergleich der berechneten konditionellen Komplexbildungskonstanten und molaren Absorptionskoeffizienten mit Literaturwerten[119]

Parameter	Fe(II)PADAP	Fe(III)PADAP ⁺
log k (konditionell)	9.9 (9.8 Lit.)	10.0 (10.0 Lit.)
ϵ ($10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	(555 nm) 6.5 (6.6 Lit.)	(585 nm) 7.9 (7.9 Lit.)

Die Berechnung der konditionellen Komplexbildungskonstanten aus den Daten der Absorptionsspektren wurde mit Hilfe der Peakentfaltung des Spektrums durchgeführt. Dabei wurden die Absorptionsspektren der Titration als Linearkombination der Flächenanteile des Fe(II) – bzw. Fe(III) – Ions sowie des Fe(II) – PADAP bzw. Fe(III) – PADAP Komplexes dargestellt. Die durch Peakentfaltung erhaltenen Flächenanteile der einzelnen Komplexe müssen nun in die entsprechenden Konzentrationen umgerechnet und mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die konditionelle Komplexbildungskonstante berechnet werden.

Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden bestimmt, indem die Absorption bei 555 nm für Fe(II) – Komplexe bzw. 585 nm für Fe(III) – Komplexe gemessen wurde und mit Hilfe des Lambert – Beerschen Gesetzes (Gleichung 48) die Extinktion in Abhängigkeit der Wellenlänge (ϵ) berechnet wurde.

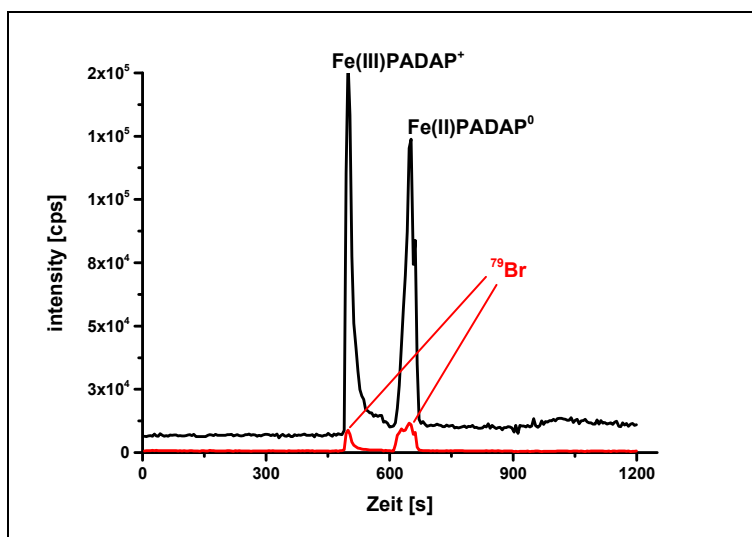


Abbildung 39: Elektropherogramm mit SF – ICP – MS Detektion der zwei Eisen – PADAP Komplexe (schwarz) = ^{56}Fe ; (rot) = ^{79}Br

Ein weiterer Vorteil der Komplexierung von Eisen mit PADAP als Ligand ist die Möglichkeit, die isobare Interferenz $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ auf der Masse von ^{56}Fe zu umgehen, indem man die Masse des Broms im Liganden zur massenspektrometrischen Untersuchung benutzt. Die natürliche Isotopenhäufigkeit von ^{79}Br , das nicht Interferenzbehaftet ist, liegt bei 50.69%. Abbildung 39 zeigt ein Elektropherogramm einer Eisenlösung mit $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Eisentotalgehalt. Die Probe wurde mit $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PADAP versetzt und ein Methanolgehalt von 40% (v/v) eingestellt.

Die beiden Peaks von $^{56}\text{Fe(II)}$ bzw. $^{56}\text{Fe(III)}$ erscheinen nicht voll aufgelöst, obwohl durch den hohen Methanolgehalt in der Probe die Leitfähigkeit in der Probenzone stark herabgesetzt ist, was die Auflösung erhöht. Die beiden Peaks von ^{79}Br (Abbildung 39, rot) erscheinen zwar vollständig aufgelöst, da aber die Empfindlichkeit der ICP – MS für Halogene, wegen ihres hohen Ionisationspotentials sehr niedrig ist, können keine Speziationsanalysen in niedrigen Konzentrationsbereichen ($< 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) durchgeführt werden. Die ermittelten Nachweisgrenzen der Masse 56 (Eisen) liegen in demselben Konzentrationsbereich wie im o – phen / EDTA System. Die Nachweisgrenzen auf der Masse 79 (Brom) sind um drei Größenordnungen höher und liegen bei $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die elektrophoretischen Mobilitäten der PADAP – Komplexe sind: $\text{Fe(II)PADAP} = 7.32 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und $\text{Fe(III)PADAP} = 1.18 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Auf Grund der besseren Auflösung ist das bevorzugte Ligandensystem in dieser Arbeit deshalb o – phen / EDTA.

Methodenvalidierung anhand der Eisenredoxspeziation

Um die Richtigkeit der Analysedaten der Speziationsanalysen der CE – ICP – SF – MS zu validieren, wurden folgende Analyseparameter untersucht:

- Linearität der Kalibration
- Instrumentelle Präzision
- Wiedererhalt

Für eine Untersuchung der Linearität der Kalibration wurden Eisenlösungen mit bekannter Eisentotalkonzentration und verschiedenen Fe(II) – bzw. Fe(III) – Gehalten eingesetzt. Die Kalibrationsstandards wurden im Falle von Fe(II) unter Schutzgas und im Falle von Fe(III) aus zertifizierten Kalibrationsstandards hergestellt. Abbildung 40 zeigt die lineare Kalibration von Fe(II) (links) bzw. Fe(III) (rechts) im Bereich von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

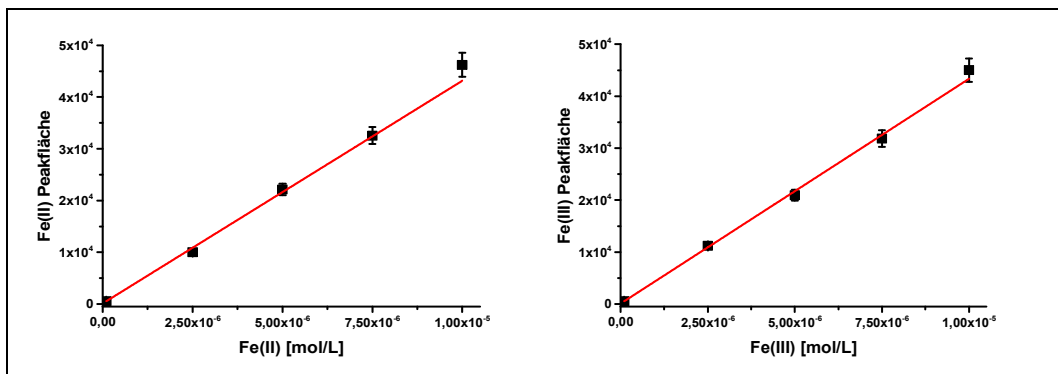


Abbildung 40: Lineare Kalibration der Eisenredoxspezies; Fe(II) = links; Fe(III) = rechts

Der lineare Korrelationsfaktor der Fe(II) – Kalibration beträgt 0.99564 und für die Fe(II) – Kalibration 0.99865. Das heißt, dass in Proben, mit Eisentotalkonzentrationen kleiner als $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ die Signale der CE – SF – ICP – MS direkt proportional zum Gehalt der einzelnen Eisenredoxspezies sind. Es können also nicht nur qualitative Aussagen zu den Redoxspeziesverhältnissen, sondern es können quantitative Aussagen zum Redoxgleichgewicht von Proben bis in den Spurenkonzentrationsbereich ($< 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) getroffen werden.

Die instrumentelle Präzision der CE – SF – ICP – MS wurde untersucht, indem ein Kalibrationsstandard mit jeweils $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe(II) – bzw. Fe(III) – Gehalt, in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 15 mal hintereinander gemessen wurde. Das Fe(III)/Fe(II) – Verhältnis war 1:1. Die Standardabweichung in Prozent der 15 Peakflächen für Fe(II) bzw. für Fe(III) wurde als Kriterium der instrumentellen Präzision betrachtet. Als Wert der Standardabweichung wurden 5.23 % ermittelt.

Der Wiedererhalt wurde berechnet, indem Kalibrationsstandards für die lineare Kalibration nach der Auswertung der Fe(II) – bzw. Fe(III) – Signale mit konventioneller ICP – MS untersucht wurden. Dabei wurde der Eisentotalgehalt bestimmt und mit der Summe der Fe(II) – bzw. Fe(III) – Gehalte korreliert und in Prozent umgerechnet. Der Wiedererhalt der Methode bewegt sich zwischen 94% bis 109%. Tabelle 8 zeigt die Werte für die Linearität, Präzision und Wiedererhalt der Methode.

Tabelle 8: Validierungsdaten der CE – SF – ICP – MS Kopplung am Beispiel von Eisen

Analyt	Linearität (R^2)	Präzision ($\% \sigma$)	Wiedererhalt (%)
Fe	0.99	5.23	94 – 109

Für eine Untersuchung der Korrelation der Eisengehalte mit den Peakflächenverhältnissen der einzelnen Redoxspezies wurden Eisenlösungen mit bekannter Eisentotkonzentration und verschiedenen Fe(II)/Fe(III) – Verhältnissen untersucht.

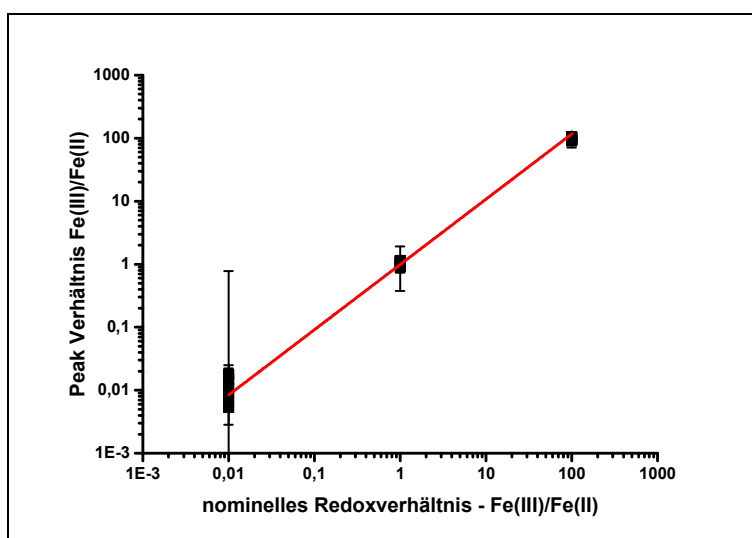


Abbildung 41: Vergleich zwischen nominellen $Fe(III)/Fe(II)$ – Redoxspeziesverhältnissen und Peakflächenverhältnissen der $Fe(III)$ - und $Fe(II)$ – Signale im Elektropherogramm

Abbildung 41 zeigt einen Vergleich der Analysedaten von Eisenspeziationsanalysen. Auf der Abszisse sind die nominellen Verhältnisse der $Fe(III)$ - und $Fe(II)$ Anteile der Proben aufgezeichnet. Die Daten der Ordinate ergeben sich aus den Peakflächen der Signale bei den charakteristischen Migrationszeiten für $Fe(III)$ bzw. $Fe(II)$ in der o-phen/EDTA – Methode. Die Konzentrationen der Standardlösungen lagen zwischen $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Es wurden für jedes $Fe(III)/Fe(II)$ Verhältnis fünf Standardlösungen hergestellt, die in der CE – SF – ICP – MS als Triplikate gemessen wurden. Tabelle 9 zeigt die nominellen Redoxverhältnisse des $Fe(III)/Fe(II)$ Gleichgewichts, die gemessenen Redoxverhältnisse und die Standardabweichung der Triplikate der Analysenläufe.

Tabelle 9: Vergleich der nominellen und gemessenen Fe(III)/Fe(II) Verhältnisse

Fe(III)/Fe(II) nominell	Fe(III)/Fe(II) gemessen	Sigma
1.00	1.01	0.09
1.00	1.06	0.24
1.00	0.90	0.16
1.00	1.13	0.07
1.00	1.14	0.76
100.00	93.81	22.81
100.00	95.73	10.91
100.00	105.73	7.83
100.00	102.75	9.80
100.00	90.63	3.28
0.01	0.01	0.00
0.01	0.01	0.01
0.01	0.02	0.01
0.01	0.01	0.77
0.01	0.01	0.01

Der Korrelationsfaktor der Regressionsgeraden in Abbildung 41 beträgt 0.99772. Das bedeutet, dass die Peakfläche der Signale mit den charakteristischen Migrationszeiten, bzw. der elektrophoretischen Mobilitäten der einzelnen Redoxspezies, den Gehalt der einzelnen Spezies in den Proben repräsentieren. Das gilt unter reduktiven, redoxneutralen und oxidativen Bedingungen.

Berechnung des Redoxpotentials aus Speziationsdaten

Durch Integration der Peakflächen und Berechnung der Aktivitäten der einzelnen Eisenspezies kann eine Korrelation zum Redoxpotential der Lösung abgeleitet werden. Dazu muss die Konzentration der Fe(II) – bzw. Fe(III) – Spezies, die aus den Signalen in den Elektropherogrammen ermittelt wurde, in die Aktivitäten der Fe^{3+} - bzw. Fe^{2+} - Ionen, die das Redoxpotential bestimmen, umgerechnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der „specific ion interaction“ (SIT) – Theorie nach Chiavatta *et al.*[21] Mit Hilfe der Nernst Gleichung (Gleichung 56) und den ermittelten Aktivitäten können die entsprechenden

Redoxpotentiale berechnet werden. Die berechneten Aktivitäten wurden in die Nernst Gleichung eingesetzt und das Redoxpotential ($E_{h, calc}$) berechnet.

$$E_{h, calc} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (56)$$

($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$ = Standardredoxpotential [V], R = molare Gaskonstante [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$], T = Temperatur [K], n = Anzahl der Elektronen in einer Halbreaktion, F = Faradaykonstante [$J \cdot V^{-1}$])

In Eisentotkonzentrationen von $> 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ können die Redoxpotentiale mit Hilfe einer Elektrode (Mettler Toledo InLab Redox Micro) gemessen und beide Datensätze verglichen werden.

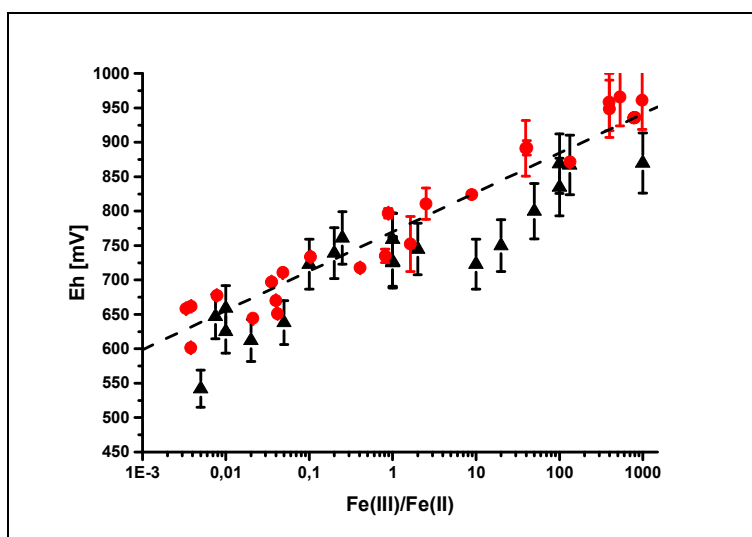


Abbildung 42: Vergleich berechneter Redoxpotentiale (rot) aus CE Daten mit gemessenen Redoxpotentialen (schwarz) aus Elektrodenmessungen und dem Verlauf der Nernst Gleichung (Gleichung 56) (gestrichelte Linie)

Abbildung 42 zeigt einen Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Redoxpotentialen. Der Datensatz, den die roten Punkte repräsentieren, wurde berechnet, indem Lösungen mit variierenden Fe(III)/Fe(II) Verhältnissen, verdünnt in $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl}$, mittels CE- SF – ICP – MS charakterisiert wurden. Bei $\text{pH} = 1$ ist die Hydrolyse von Eisenspezies vernachlässigbar. Die Eisentotkonzentrationen betragen $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ bis $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ um ein Ansprechen der Elektrode auf das Fe(III)/Fe(II) – Potential in der Lösung zu garantieren. Die Peakflächen der Signale bei den charakteristischen Migrationszeiten für Fe(III) bzw. Fe(II) wurden ermittelt und die entsprechenden Konzentrationen der Eisenredoxspezies berechnet. Mit Hilfe der SIT – Parameter wurde die Aktivitäten der Eisenredoxspezies in $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HCl}$ berechnet.[42]

Die Korrelation der berechneten und gemessenen Werte in Abbildung 42 verdeutlicht, dass Speziationsdaten, die mit Hilfe der CE – SF – ICP – MS ermittelt wurden, die Redoxverhältnisse in einem bestimmten chemischen System sehr gut wiedergeben. Deshalb ist es möglich Redoxpotentiale aus chemischen Systemen in denen Redoxelektroden, auf Grund von mangelnder Sensitivität nicht mehr ansprechen aus den Peakverhältnissen in Elektropherogrammen abzuleiten.

Speziationsanalysen in unterschiedlichen Experimenten mit CE – SF – ICP – MS

REDOXSPEZIATION VON STAMMLÖSUNGEN

Plutoniumhaltige Stammlösungen

Für die Ableitung von thermodynamischen Konstanten in verschiedenen Experimenten, wie Löslichkeits- oder Sorptionsstudien ist es von fundamentaler Bedeutung den Oxidationszustand der Elemente in den eingesetzten Stammlösungen zu überprüfen. Unter Umständen, bei denen die unterschiedlichen Elementspezies in extremen Konzentrationsverhältnissen vorliegen, sind Speziationsmethoden die auf optischer Spektroskopie beruhen, oder Verfahren die auf flüssig – flüssig Extraktion beruhen, nicht anwendbar. In diesen Fällen können Redoxspeziationsanalysen mit CE – SF – ICP – MS Informationen über die Oxidationsstufenverteilung liefern, die mit anderen Speziationsmethoden nicht zugänglich sind. Im folgenden Abschnitt werden zwei Charakterisierungen beschrieben, bei denen die CE – SF – ICP – MS zur Charakterisierung einer plutonium- und einer neptuniumhaltigen Stammlösung herangezogen wurde.

Die Charakterisierung einer plutoniumhaltigen Stammlösung erfolgte mittels CE – SF – ICP – MS in einem Aliquot von 1.5 mL der Stammlösung. Mit potentiometrischer Probenpräparation wurde versucht, $^{242}\text{Pu(V)}$ quantitativ zu erzeugen. Da die Redoxstabilität von pentavalentem Plutonium auf Grund der geringeren Disproportionierungswahrscheinlichkeit in hochverdünnten Lösungen größer ist als in konzentrierten Lösungen, wurde die Plutoniumkonzentration der Lösung auf $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eingestellt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der einzelnen Plutoniumspezies sind zu niedrig um mittels UV/Vis – NIR Spektroskopie den Redoxzustand der Lösung zu erfassen. Die Auswertung der Flüssig – Flüssig Extraktion ergab, dass die Lösung einen signifikanten Anteil an $^{242}\text{Pu(IV)}$ enthielt ($85\% \pm 10\%$ $^{242}\text{Pu(V)}$, $15\% \pm 10\%$ $^{242}\text{Pu(IV)}$). Da die Aktivität der Probe bei einer spezifischen Aktivität von ^{242}Pu mit

$1.44 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ und der ^{242}Pu – Gehalt sehr gering ist, ist der Fehler auf den Daten der flüssig – flüssig Extraktion sehr groß.

Deshalb wurde die Probe mit CE – ICP – SF – MS untersucht. Abbildung 43 zeigt das aufgenommene Elektropherogramm.

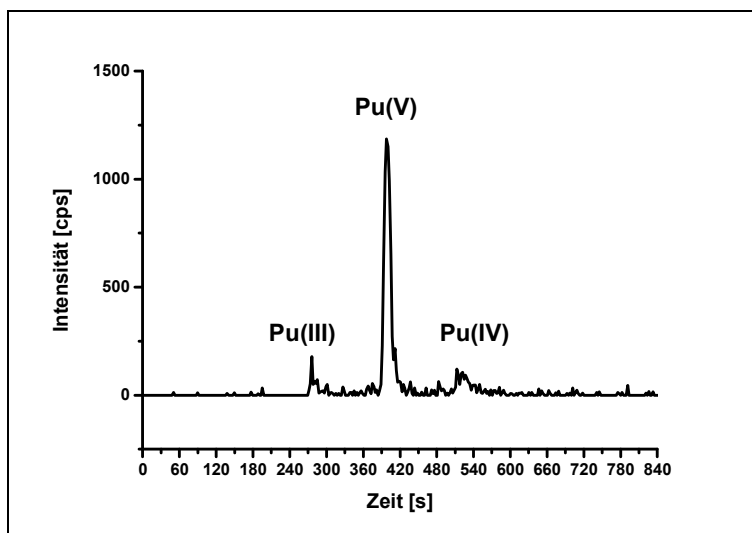


Abbildung 43: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$; $c(^{242}\text{Pu}) = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: $10 \text{ s} / 2 \text{ psi}$, Trennungsspannung: 30 kV , Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure, $\text{pH} = 2.4$

Mit den abgeleiteten elektrophoretischen Mobilitäten (siehe Tabelle 4) konnte neben der Pu(IV) Verunreinigung auch noch ein signifikanter Anteil an Pu(III) nachgewiesen werden. Die Oxidationsstufenverteilung in der Stammlösung war 7% Pu(III), 17% Pu(IV) und 76% Pu(V).

Neptuniumhaltige Stammlösungen

In einem ähnlichen Experiment wurde eine ^{237}Np - haltige Stammlösung mit CE – SF – ICP – MS charakterisiert. Diese Stammlösung wurde, um Spuren von organischen Verbindungen zu entfernen, mehrmals mit $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ abgeraucht und schließlich in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ aufgenommen und per UV/Vis – NIR Spektroskopie untersucht. Die ^{237}Np – Konzentration der Probe war $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bei der Auswertung des UV/Vis – NIR Spektrums waren charakteristische Absorptionsbanden von Np(IV), Np(V) und Np(VI) erkennbar. Die quantitative Auswertung des UV/Vis – NIR Spektrums erfolgte auf Grundlage des Lambert – Beerschen Gesetz (Gleichung 48) mit den molaren Absorptionskoeffizienten aus Tabelle 10.

Tabelle 10: Vergleich der molaren Gehalte der Neptuniumredoxspezies abgeleitet mit UV/Vis – NIR und CE – SF – ICP – MS

Redoxspezies	Wellenlänge (oben) und molarer Extinktionskoeffizient (unten)	Konzentration [mol·L ⁻¹] UV/Vis-NIR	Konzentration [mol·L ⁻¹] CE-SF-ICP-MS
Np(IV)	723 nm 127 L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	2.0·10 ⁻⁶	2.2·10 ⁻¹⁰
Np(V)	980.4 nm 395 L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	1.2·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻¹⁰
Np(VI)	1223 nm 45 L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	6.8·10 ⁻⁶	1.5·10 ⁻¹⁰

Die quantitative Auswertung des UV/Vis – NIR Spektrums ergab eine Oxidationsstufenverteilung von 20% Np(IV), 12% Np(V) und 68% Np(VI). Um die hexavalente Redoxspezies zu bestätigen, wurde die Probe mittels CE – SF – ICP – MS charakterisiert. Dafür wurde die Probe 1 : 100 in 1 mol·L⁻¹ HClO₄ und anschließend 1 : 200 in 1 mol·L⁻¹ Essigsäure verdünnt um Matrixeinflüsse auf die Analyse zu minimieren. Abbildung 44 zeigt das Elektropherogramm der Probe nach Verdünnung in 1 mol·L⁻¹ Essigsäure. Mit den abgeleiteten elektrophoretischen Mobilitäten (siehe Tabelle 4) konnte eine Oxidationsstufenverteilung von 43% Np(IV), 26% Np(V) und 31% Np(VI) berechnet werden.

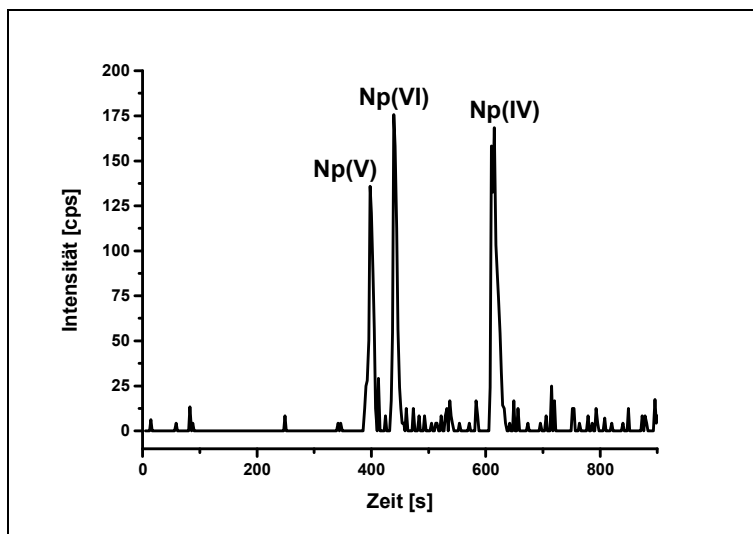


Abbildung 44: Oxidationsstufenverteilung von Neptunium in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure; $c(^{237}\text{Np}) = 5.0\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: $10 \text{ s} / 2 \text{ psi}$, Trennungsspannung: 30 kV , Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, $\text{pH} = 2.4$

Unter diesen Bedingungen wird Np(VI) sehr schnell reduziert. Deshalb kommt es zu der starken Abweichung zwischen den Daten der UV/Vis – NIR Analyse und den Daten aus der CE – SF – ICP – MS Analyse. Der qualitative Nachweis der stark Redox – instabilen hexavalenten Neptuniumspezies verdeutlicht jedoch das enorme Potential dieser Methode.

REDOXSPEZIATION IN SORPTIONSEXPERIMENTEN

Sorptionsstudien mit Plutonium

Um Verteilungsgleichgewichte in Sorptionsstudien berechnen zu können, muss der Oxidationszustand der an der Oberfläche sorbierten Spezies und der Oxidationszustand der Spezies in Lösung bekannt sein. Unter Umständen ist die Konzentration der gelösten Spezies so gering, dass Redoxspeziationsanalysen mittels optischer Spektroskopie oder Methoden, die auf der Flüssig – Flüssig Extraktion basieren, nicht anwendbar sind. Im folgenden Abschnitt werden Sorptionsexperimente vorgestellt, bei denen mittels CE – SF – ICP – MS der Redoxzustand der gelösten Spezies erfasst wurde.

Die Sorptionsexperimente wurden alle mit Illit als Festphase durchgeführt. Illit ist ein Tonmineral, das als Bestandteil von Wirtsgesteinsformationen für Endlager für radioaktive Abfälle diskutiert wird.[148] Es handelt sich dabei um Schichtsilikate, bestehend aus einer Aluminium – Oktaeder – Schicht, die von zwei Silikat – Tetraeder – Schichten umgeben ist.

Für das Sorptionsverhalten von Plutonium auf diesem Tonmineral wurde eine $^{238}\text{Pu(V)}$ – haltige Lösung mit einer ^{238}Pu – Konzentration von $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ für drei Monate unter Argonatmosphäre mit Illit suspendiert. Der Feststoffanteil in der Lösung betrug $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, der Hintergrundelektrolyt war NaCl mit einer Ionenstärke in der Lösung von $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der pH – Wert der Lösung war 7.0 und das Redoxpotential war 420 mV. Die Suspension wurde über 10 kD – Filter ultrafiltriert und das Filtrat wurde mittels CE – SF – ICP – MS charakterisiert. Abbildung 45 zeigt das Elektropherogramm des Filtrats.

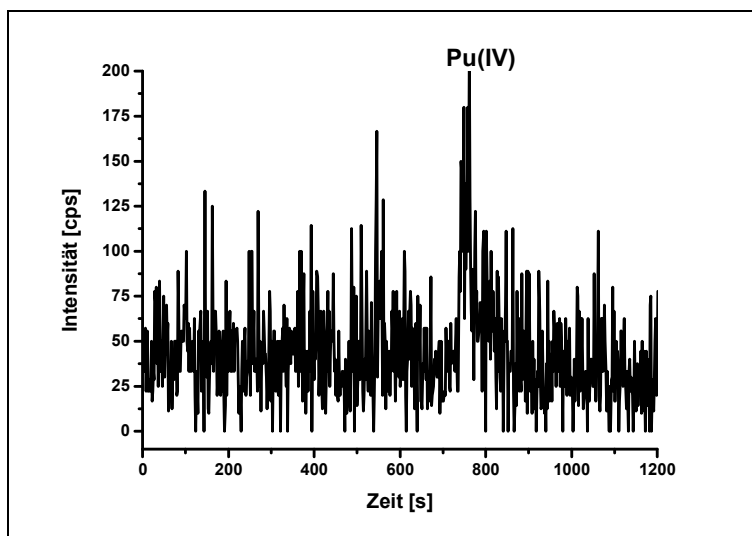


Abbildung 45: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl – Lösung in Kontakt mit Illit; $c(^{238}\text{Pu}) = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4

Das Elektropherogramm zeigt einen Peak mit der elektrophoretischen Mobilität von $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was der charakteristischen elektrophoretischen Mobilität von Pu(IV) entspricht. Diese Oxidationsstufenverteilung ist konsistent mit den, unter diesen thermodynamischen Bedingungen erwarteten Redoxspezies (siehe Pourbaix – Diagramm von Plutonium, Abbildung 2).

Sorptionsstudien mit Neptunium

Um das Sorptionsverhalten von Neptunium an Illit zu untersuchen, wurde in einer Studie von Marsac *et al.* eine Reihe von Np(V) – Lösungen mit Illit suspendiert.[149]

Die Neptuniumkonzentrationen in den Suspensionen waren $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $3.0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Der Feststoffanteil in der Lösung war $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, der Hintergrundelektrolyt war eine NaCl – Lösung mit einer Ionenstärke von $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Sorptionsexperimente fanden über einen Zeitraum von 15 Monaten unter Argonatmosphäre statt. Obwohl das Sorptionsvermögen von pentavalentem Neptunium auf Oberflächen im Allgemeinen sehr

schwach ist, wurde eine starke Interaktion des Neptuniums mit Illit beobachtet. Im vorliegenden pH – Bereich ($\text{pH} = 7.4$) und dem gegebenen Redoxpotential ($E_h = 0.240$ V) sollte Np(V) in Lösung vorliegen und nicht oberflächensorbiert vorliegen. Das starke Sorptionsbestreben von Neptunium deutet auf eine oberflächeninduzierte Reduktion von Np(V) zu Np(IV) hin. Mit Flüssig – Flüssig Extraktion und Röntgenspektroskopie konnte in den Proben mit höherer Neptuniumkonzentration ($^{237}\text{Np} > 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bestätigt werden, dass die dominierende Redoxspezies in Lösung Np(V) und auf der Oberfläche Np(IV) ist. Mit Hilfe der CE – SF – ICP – MS sollte diese Prädominanz bei geringeren Neptuniumkonzentrationen ($^{237}\text{Np} > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bestätigt werden.

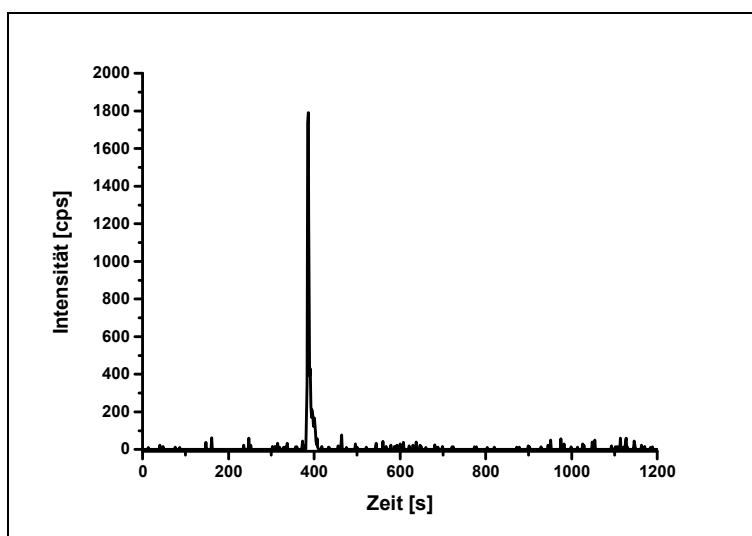


Abbildung 46: Oxidationsstufenverteilung von Neptunium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl – Lösung in Kontakt mit Illit; $c(^{237}\text{Np}) = 2.2\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: $10\text{s} / 2\text{psi}$, Trennungsspannung: 30 kV , Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, $\text{pH} = 2.4$

Nach Phasenseparation in einer Ultrazentrifuge (400000g) wurde ein Aliquot des Überstandes entnommen und mittels SF – ICP – MS untersucht. Die Neptuniumkonzentration betrug $2.2\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, da der größte Teil des Neptuniums an der Illitoberfläche sorbiert ist. Abbildung 46 zeigt das Elektropherogramm der Lösung. Es ist nur ein Peak mit der charakteristischen elektrophoretischen Mobilität von Np(V) ($2.5\cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) erkennbar. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den E_h - und pH Messungen. Unter diesen Bedingungen liegt Neptunium in Lösung vorwiegend in der pentavalenten Redoxspezies vor (siehe Pourbaix Diagramm, Abbildung 3).

Auf Grund dieser Analyse per CE – SF – ICP – MS konnte außerdem die Präzipitation von Np(IV) – Oxihydroxiden ausgeschlossen werden. Diese Spezies hat unter diesen

Bedingungen eine Löslichkeit von $10^{-9\pm 1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [19]. In dieser Größenordnung wäre der gelöste Anteil an Np(IV) – Oxihydroxiden als Peak im Elektropherogramm gut sichtbar.

Durch Anwendung der Nernst – Gleichung und der Annahme, dass die maximale Konzentration der gelösten Np(IV) – Oxihydroxide im Bereich der Nachweisgrenze der CE – SF – ICP – MS liegt, kann eine untere Grenze des Redoxpotentials der Lösung abgeschätzt werden, ab der die Bildung der Np(IV) Redoxspezies begünstigt wäre:

$$E_{h,\min} = E'_{\text{Np(V)/Np(IV)}} + \frac{R\cdot T}{n\cdot F} \cdot \log \frac{[\text{Np}]-\text{NWG}}{\text{NWG}} \quad (57)$$

($E'_{\text{Np(V)/Np(IV)}} = 0.104 \text{ V}$ konditionelles Redoxpotential Np(V)/Np(IV) in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl – Lösung bei pH 7.4 [149]; NWG = Nachweisgrenze für Np(IV) (siehe Tabelle 6))

Das berechnete Redoxpotential unter diesen Bedingungen beträgt 0.204 V . Da das gemessene Redoxpotential ($E_h = 0.240 \text{ V}$) größer ist als das berechnete, bestätigt sich nach thermodynamischen Kriterien die Prädominanz der pentavalenten Redoxspezies in der Lösung.

REDOXSTUDIEN IM CHINON/HYDROCHINON- UND FE(II) – SYSTEM

Redoxstudien im Chinon/Hydrochinonsystem

Für eine Überprüfung des Reduktionsvermögens eines Chinon/Hydrochinon – Systems wurde eine Lösung mit einer ^{242}Pu – Konzentration von $3.0\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mit $2.0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 9,10-Anthra(hydro)chinon-2,6-disulfonat versetzt, um ein Redoxpotential von -500 mV zu erreichen. Die Ionenstärke wurde mit einer NaCl – Lösung auf $5.0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingestellt und $2.0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 1,4-Piperazindiethansulfonsäure zugegeben, um einen pH – Wert von 6.7 zu puffern.

Abbildung 47 zeigt das Elektropherogramm der Lösung 120 Minuten nach Zugabe des Reduktionsmittels. Das Elektropherogramm zeigt nur einen Peak mit der charakteristischen elektrophoretischen Mobilität von Pu(III) ($4.0\cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

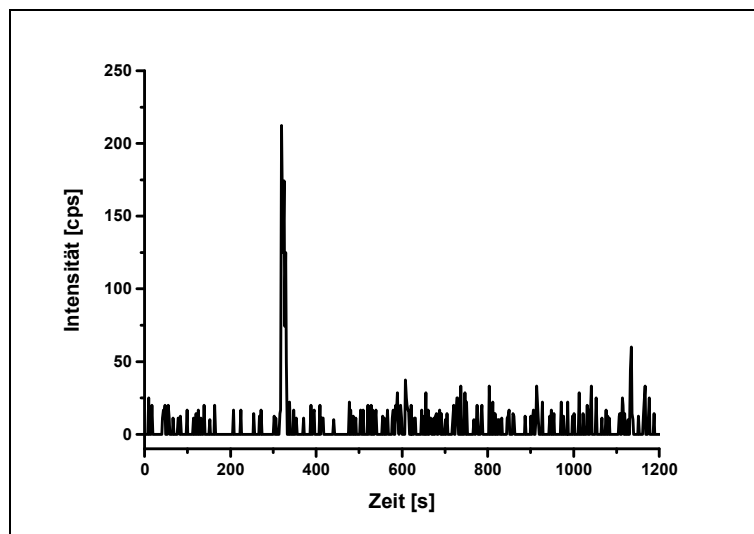


Abbildung 47: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ – Lösung in Kontakt mit 9,10-Anthra(hydro)chinon-2,6-disulfonat; $c(^{242}\text{Pu}) = 3.0 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Essigsäure, $\text{pH} = 2.4$

Dieses Ergebnis bestätigt das starke Reduktionsvermögen des Chinon/Hydrochinon – Systems. Bei einer teilweisen Reduktion zu Pu(IV) wäre ein Peak mit der charakteristischen elektrophoretischen Mobilität der tetravalenten Plutoniumredoxspezies ($1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sichtbar. Das Signal bei der entsprechenden Migrationszeit (610 s) ist unter der Quantifizierungsgrenze. Man kann also auf Grund dieser Daten davon ausgehen, dass Pu(V) innerhalb von 120 Minuten vollständig durch 9,10-Anthra(hydro)chinon-2,6-disulfonat zu Pu(III) reduziert wird. Dieses Reagenz ist in Löslichkeitsstudien, bei denen ausschließlich das Löslichkeitsverhalten einer einzelnen Redoxspezies untersucht werden darf, anwendbar, da eine teilweise Reduktion zu Pu(IV) ausgeschlossen werden kann. So wird ausgeschlossen, dass durch die Anwesenheit einer zweiten Spezies die abgeleitete Löslichkeitskonstante fehlerbehaftet ist.

Reduktion von Pu(VI) in Fe(II) – Lösung

Für die Untersuchung des Reduktionsvermögens von Fe(II) in homogener Phase unter aeroben Bedingungen, wurde eine Pu(VI) – Lösung in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ mit FeCl_2 versetzt. Die Fe(II) – Konzentration war $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und die $^{242}\text{Pu(VI)}$ – Konzentration war $5.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Das Volumen der Lösung war 50 mL.

Um den zeitlichen Verlauf der Reduktion mit zu verfolgen, wurden alle 40 Minuten zwei Aliquote von jeweils 1.5 mL entnommen und Speziationsanalysen von Eisen und Plutonium per CE – SF – ICP – MS durchgeführt. Die ersten beiden Aliquote wurden

direkt nach der Fe(II) – Zugabe entnommen. Nach jeder Entnahme, wurde ein Aliquot mit phen und EDTA versetzt, um die Eisenredoxspezies für die kapillarelektrophoretische Trennung zu komplexieren. Zum anderen Aliquot, das für die Plutoniumredoxspeziation verwendet wurde, wurde kein Komplexbildner gegeben.

Abbildung 48 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reduktion in den Elektropherogrammen. Die ursprüngliche Oxidationsstufenverteilung des Eisens ($t = 0$ in Abbildung 48) ist 100% Fe(II). Nach 40 Minuten lag eine Oxidationsstufenverteilung von annähernd 50% Fe(II) und 50% Fe(III) vor. Durch den sehr hohen Überschuss an Eisen im Vergleich zum Plutonium ist diese Oxidation des Eisens nur durch gelösten Sauerstoff (< 1 ppm) zu erklären. Nach 80 Minuten ist keine weitere Veränderung des Eisenredoxgleichgewichts ersichtlich.

Die Reduktion von Pu(VI) erfolgt über die teilweise Reduktion zu Pu(III) und Pu(IV). Nach 60 Minuten enthält die Lösung annähernd gleiche Anteile an Pu(III) und Pu(IV). Pu(VI) ist nur noch in Spuren vorhanden. Innerhalb von 100 Minuten ist die Reduktion vollständig und die Lösung enthält quantitativ Pu(III). Die Anteile von Pu(VI) und Pu(IV) sind unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Reduktion von Pu(VI) durch Fe(II) in homogener Phase ist also auch unter aeroben Bedingungen innerhalb von 100 Minuten vollständig durchführbar. Tabelle 11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reduktion des Plutoniums durch Fe(II) in homogener Phase.

Tabelle 11: Zeitlicher Verlauf der Pu(VI) – Reduktion

Spezies	t = 0 min	t = 40 min	t = 80 min
Fe(II)	100 %	56 %	41 %
Fe(III)	< 5 %	44 %	59 %
Spezies	t = 20 min	t = 60 min	t = 100 min
Pu(III)	< 5 %	42 %	> 90 %
Pu(IV)	18 %	54 %	< 5 %
Pu(VI)	82 %	< 5 %	< 5 %

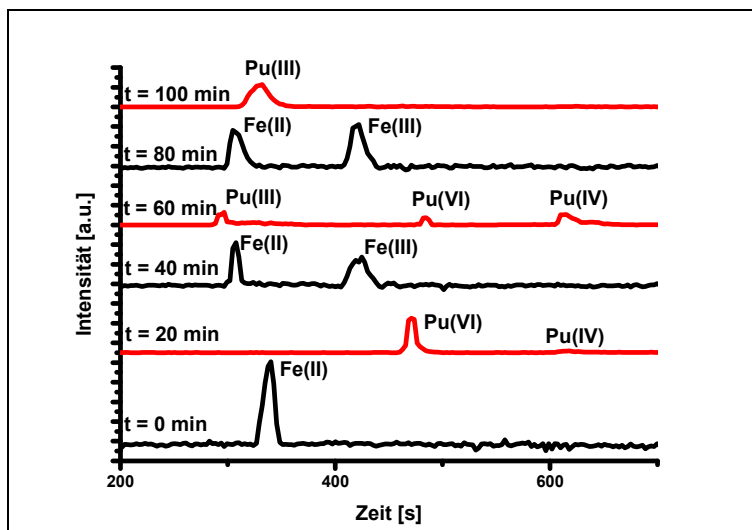


Abbildung 48: Fe (Schwarz) und Pu (Rot) Redoxspeziation in Abhängigkeit der Zeit; $[Pu]_{total} = 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Fe]_{total} = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$, $\text{pH} = 1.0$, O_2 in Spurenkonzentrationen vorhanden.

Um das Reduktionsvermögen in der Lösung zu messen, wurde alle 40 Minuten, direkt vor der Entnahme der Proben das Redoxpotential der Lösung bestimmt. Der ursprüngliche Eh – Wert ($E_{h_{exp}}$) bei $t = 0$ Minuten war 0.63 V . Nach 40 Minuten stieg der Eh – Wert auf 0.77 V und erreichte nach 80 Minuten einen Wert von 0.82 V . Dieser ist konsistent mit dem steigenden Fe(III)/Fe(II) – Verhältnis, das mit der CE – SF – ICP – MS bestimmt wurde. Zusätzlich zur Messung wurde das Redoxpotential der Lösung aus dem Fe(III)/Fe(II) – Verhältnis mit der Nernst Gleichung (Gleichung 56) berechnet. Die Aktivitäten der Fe(III) – bzw. Fe(II) – Spezies wurden mit Hilfe der Davies Gleichung bestimmt:

$$-\log f_{\pm} = 0.5 \cdot z_1 z_2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0.15 \cdot I \quad (58)$$

(f_{\pm} = molaler Aktivitätskoeffizient, z_i = Ladung der Ionen, I = Ionenstärke)

Die gemessenen und die berechneten Redoxpotentiale sind innerhalb des Fehlerintervalls von $\pm 50 \text{ mV}$ der Pt – Elektrode konsistent. Da die Eisengesamtkonzentration in der Lösung um Größenordnungen höher ist als die Plutoniumgesamtkonzentration, wird das Redoxpotential in der Lösung allein vom Fe(III)/Fe(II) – Gleichgewicht bestimmt wird (siehe Abbildung 49).

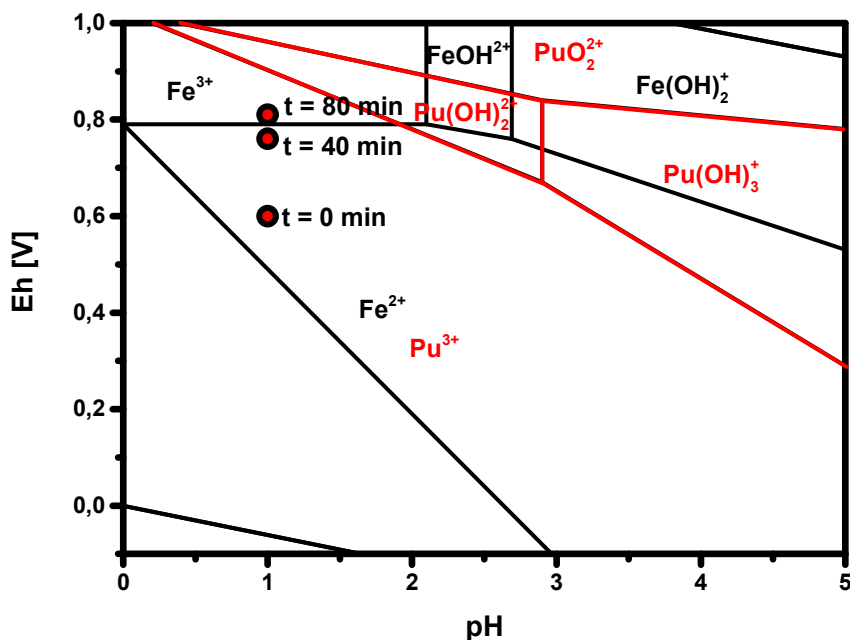


Abbildung 49: Ausschnitt eines Pourbaix Diagramms für Eisen und Plutonium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ – Lösung mit gemessenen Redoxpotentialen während der Pu(VI) Reduktion (rote Punkte)[22, 42, 150]

Die gemessenen, sowie die berechneten Redoxpotentiale der Lösung liegen bei $t \geq 40$ Minuten nahe an der Fe(III)/Fe(II) Prädominanzgrenze, die ein 1 zu 1 Verhältnis beider Spezies unter diesen Bedingungen beschreibt. Dieses gemessene und berechnete Eisengleichgewicht wird auch im Elektroferogramm (Abbildung 48) wiedergegeben. Da das konditionelle Redoxpotential des Pu(VI)/Pu(III) – Redoxpaares in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 0.918 V beträgt, ist die Reduktion des Pu(VI) unter diesen Bedingungen thermodynamisch begünstigt. Dieses Experiment verdeutlicht, dass die CE – SF – ICP – MS die Kinetik von schnellen Redoxprozessen in Spurenkonzentrationen mitverfolgen kann.

6.2 IC – Q – ICP – MS

Bestimmung der charakteristischen Laufzeiten

Bestimmung der Laufzeit der Eisenredoxspezies

Für die Bestimmung der charakteristischen Laufzeiten der Eisenredoxspezies wurden Fe(II) – und Fe(III) – Lösungen wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, hergestellt.

Die Probelösungen wurden in einer mit Ar gespülten Inertgasbox im Probenvorbereitungslabor mit Eluent ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3 / 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) im Verhältnis 1:10 verdünnt, um Matrixeffekte zu minimieren und Veränderungen in der Oxidationsstufenverteilung zu vermeiden. Der verwendete Eluent orientiert sich an den Arbeiten von Duff *et al.* [116]. Der pH – Wert des verwendeten Eluenten lag bei 1. In diesen pH – Bereichen ist die Hydrolyse von Fe(III) und die Bildung von Fe(III) – Kolloiden unterdrückt bzw. gebildete Fe(III) – Hydroxide und Kolloide sind instabil und Fe(III) liegt zum größten Teil als Fe^{3+} vor. Die Eisenredoxspezies werden durch die Komplexierung mit Oxalsäure in die Oxalato – Spezies der entsprechenden Eisenoxidationsstufen umgewandelt. Die divalente Eisenspezies liegt als dianionischer Fe(II) – dioxalato – Komplex und die trivalente Eisenspezies als trianionischer Fe(III) – trioxalato – Komplex vor.

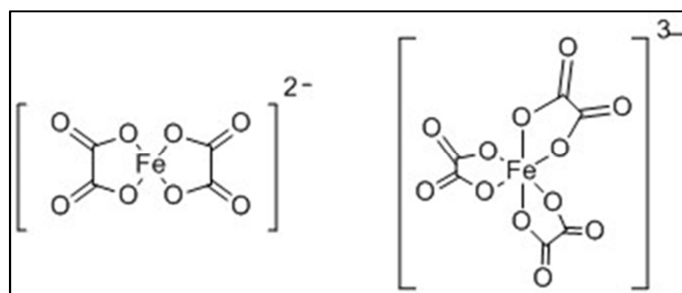


Abbildung 50: Oxalato - Komplexe der Eisenredoxspezies

Die Flussrate des Eluenten betrug $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und als interner Standard wurden eine $1\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Rh – Lösung der Probe zugesetzt. Um die Schwankungen des Zerstäubers zu erfassen und bei der Auswertung die Signale des Eisens zu normieren, wurde eine $1\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ In – Lösung zum Eluenten gegeben. Die charakteristischen Laufzeiten der Fe(II)- bzw. Fe(III) – Spezies werden mittels Kalibrationsstandards ermittelt. Für die Herstellung des Fe(II) – Standards wurde FeCl_2 verwendet und der Fe(III) – Standard wurde durch Verdünnung eines zertifizierten Eisenkalibrationsstandards hergestellt.

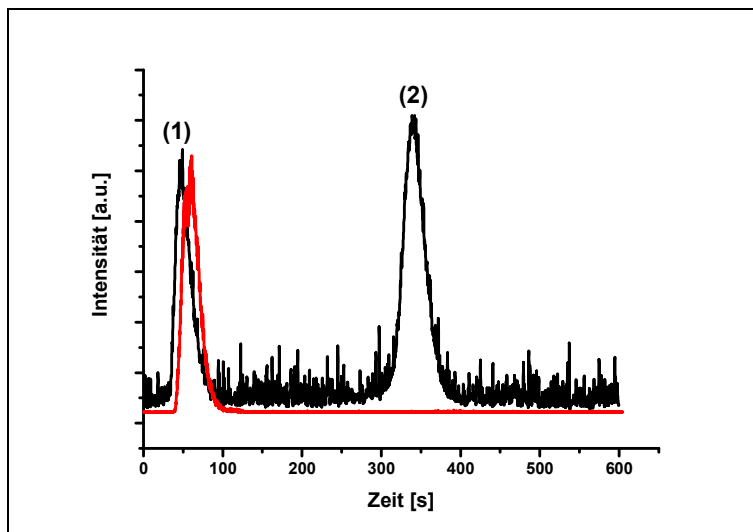


Abbildung 51: Beispielchromatogramm einer Eisenstandardlösung mit jeweils $9 \cdot 10^{-8}$ mol/L Fe(II) und Fe(III); Peak (1) entspricht der Fe(III) Fraktion; Peak (2) entspricht der Fe(II) Fraktion, Rotes Chromatogramm = 10 ppb Rh interner Standard

Abbildung 51 zeigt ein Chromatogramm beider Eisenredoxspezies. Die charakteristischen Laufzeiten wurden bestimmt, indem Lösungen mit ausschließlich einer Eisenredoxspezies analysiert wurden. Die charakteristische Laufzeit für Fe(III) – Spezies ist 60 Sekunden und für Fe(II) – Spezies 340 Sekunden. Der Fe(III) – Peak repräsentiert dabei $8 \cdot 10^{-8}$ mol·L⁻¹ und der Fe(II) – Peak repräsentiert $1 \cdot 10^{-7}$ mol·L⁻¹ Eisenkonzentration, was einem Wiedererhalt von 89% bzw. 110% entspricht.

Diese Methode ist limitiert auf die Differenzierung von Eisenoxidationsstufen in Spurenkonzentrationen. Höhere Eisengehalte ($> 10^{-5}$ mol/L) können die verwendete Anionentauschersäule verunreinigen und die Trennleistung verringern. Um die Trennleistung wieder herzustellen ist eine Reinigung mit EDTA – Lösung nötig. Durch die hohe Trennleistung und sehr gute Empfindlichkeit des Systems können Speziationsanalysen in Konzentrationsbereichen bis 1×10^{-7} mol·L⁻¹ Eisentotalgehalt in weniger als 15 Minuten durchgeführt werden.

Bestimmung der Laufzeiten der Uranredoxspezies

Für die Bestimmung der charakteristischen Laufzeiten der Uranredoxspezies wurden Lösungen wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, hergestellt.

Die Probelösungen wurden in einer mit Ar gespülten Inertgasbox im Probenvorbereitungslabor mit Eluent ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3 / 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) im

Verhältnis 1:10 verdünnt, um Matrixeffekte zu minimieren und Veränderungen in der Oxidationsstufenverteilung zu vermeiden. Der pH – Wert des verwendeten Eluenten lag bei 1 und der pH – Wert in der Probelösung, nach Verdünnung mit dem Eluent bei ca. 2. Die Uranredoxspezies werden durch die Komplexbildung mit Oxalsäure in die Oxalato – Spezies der entsprechenden Uranoxidationsstufen umgewandelt. Die tetravalente Uranspezies liegt als dianionischer Uran(IV) – trioxalato – Komplex und die hexavalente Uranspezies als neutraler U(VI) – monooxalato – Komplex vor.

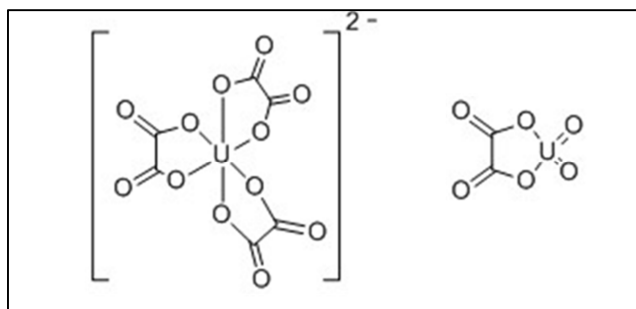


Abbildung 52: Oxalato - Komplexe der Uranredoxspezies

Der Eluent wurde vorher 4 Stunden mit Ar entgast. Die Probenials werden fest verschlossen in einem mit Ar gefüllten Polyethylensack aus der Inertgasbox ausgeschleust und unmittelbar danach in die Injektions – Inertgasbox im ICP – MS Labor eingeschleust, damit völliger Sauerstoffausschluss auch während des Proben transports gewährleistet ist.

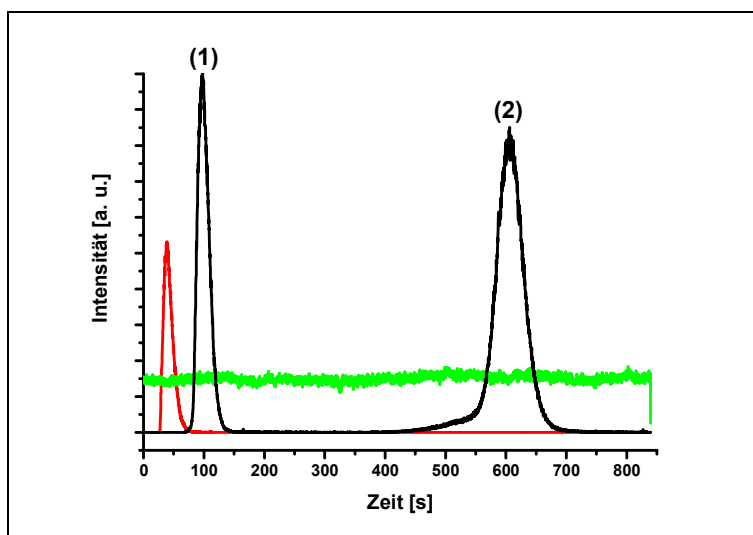


Abbildung 53: Beispielchromatogramm einer Uranstandardlösung mit jeweils $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L U(IV) und U(VI); Peak (1) entspricht der U(VI) Fraktion; Peak (2) entspricht der U(IV) Fraktion, Grün = $9 \cdot 10^{-8}$ mol/L In als interner Standard im Eluenten, Rotes Chromatogramm = $3 \cdot 10^{-8}$ mol/L Rh

Die Flussrate des Eluenten ist 0,8 mL/Min und als interner Standard wird eine 10 ppb Rh – Lösung verwendet. Die charakteristischen Laufzeiten und Gehalte der U(IV) - bzw. U(VI) – Spezies werden mittels Kalibrationsstandards ermittelt. Für die Herstellung des U(IV) – Standards wird ein zertifizierter Uranstandard (AlphaAesar) verwendet, der mit Rongalit (Hydroxymethylsulfonat) als Reduktionsmittel versetzt wird. Alle Herstellungsschritte der Kalibrationsstandards werden in Inertgasboxen durchgeführt.

Abbildung 53 zeigt ein Chromatogramm beider Uranredoxspezies. Die charakteristischen Laufzeiten wurden bestimmt, indem Lösungen mit ausschließlich einer Uranredoxspezies analysiert wurden. Die charakteristische Laufzeit für U(VI) – Spezies ist 100 Sekunden und für U(IV) – Spezies 620 Sekunden. Der U(VI) – Peak repräsentiert dabei $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und der U(IV) – Peak repräsentiert $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Urankonzentration, was einem Wiedererhalt von 80% bzw. 100% entspricht. Durch Verwendung eines Überschusses an Rongalit als holding reductant können keine Aussagen zur zeitlichen Oxidationsstabilität der U(IV) – Spezies getroffen werden.

Bestimmung der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze eines Analyten ist das Signal der kleinsten nachweisbaren Menge des Analyten im Chromatogramm. Die Nachweisgrenze wurde bestimmt, indem man die Standardabweichung des Signaluntergrundes von Blindproben vermisst.

Die Nachweisgrenze für Uran wurde analog zur Eisenmethode berechnet. Tabelle 12 zeigt die berechneten Nachweisgrenzen für Eisen und Uran. Die um eine Größenordnung niedrigere Nachweisgrenze für Uran ist auf den signifikant niedrigeren Untergrund im Vergleich zu Eisen zurückzuführen. Auch mit einer Kollisionszellenspannung von 3 V kann der Untergrund auf der Masse 56 nicht in dem Maße herabgesetzt werden, wie der Signaluntergrund auf der Masse 238.

Tabelle 12: Nachweisgrenzen der Eisen- und Uranredoxspezies nach dem 3σ Kriterium

Redoxspezies	Nachweisgrenze [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]
Fe(III)	$4\cdot 10^{-8}$
Fe(II)	$4\cdot 10^{-8}$
U(IV)	$1\cdot 10^{-9}$
U(VI)	$1\cdot 10^{-9}$

Abbildung 54 zeigt den Vergleich der Nachweisgrenzen für ^{56}Fe und ^{238}U nach dem 3σ Kriterium. Der Untergrund auf der Masse 56 ist um mehr als eine Größenordnung höher als der Untergrund auf der Masse 238. Die Standardabweichung der Masse 56 ($\sigma = 577$) ist ebenfalls sehr viel höher als auf der Masse 238 ($\sigma = 27$).

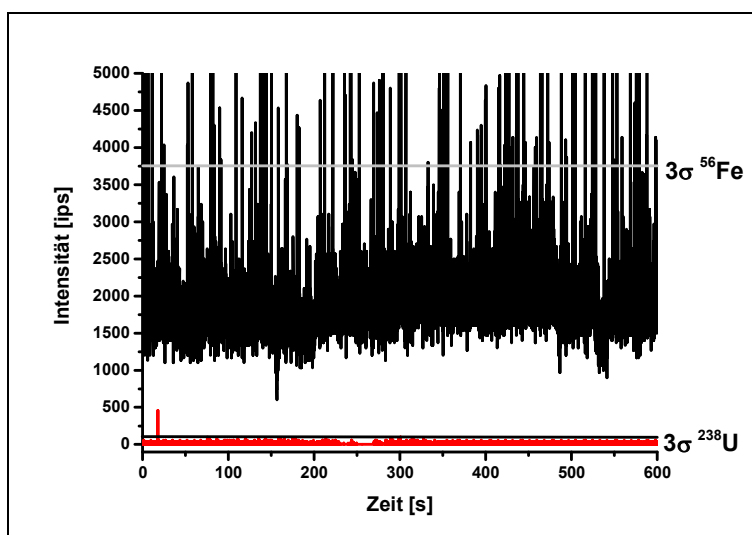


Abbildung 54: Vergleich der Nachweisgrenzen nach dem 3σ Kriterium für ^{56}Fe (Schwarz) und ^{238}U (Rot)

Dies ist ein Effekt der Kollisionszelle, in der das Kollisionsgas (CH_4/He) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit mit den Interferenzclustern ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$) zusammenstößt. Es existiert aber auch eine gewisse Kollisionswahrscheinlichkeit mit ^{56}Fe – Atomen, die die Signalintensität herabsetzt. Das führt zu einer Herabsetzung des Signaluntergrundes und zu einer Erhöhung der Standardabweichung.

Uranredoxspeziation im Hoagland – Nährmedium

Um den Einbau von Uran in pflanzliches Gewebe zu untersuchen, wurden zwei Lösungen mit $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Urangesamtkonzentration in 10 mL Hoagland – Medium gelöst. Das Hoagland – Medium ist eine künstlich hergestellte Nährlösung für pflanzliche Organismen. Sie wurde 1938 von Hoagland und Arnon entwickelt.[151]

Tabelle 13 zeigt die Zusammensetzung der anorganischen und organischen Komponenten der Lösung. Der pH – Wert beider Lösungen war $5.4 (\pm 0.1)$ und der Eh – Wert lag bei $+323 (\pm 66) \text{ mV}$. Die Ionenstärke der Lösungen war $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabelle 13: *Zusammensetzung der anorganischen und organischen Bestandteile des Hoagland – Mediums*

Nährstoff	Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
KNO_3	$1.0 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
EDTA- Na_2	$9.0 \cdot 10^{-10}$
H_3BO_3	$5.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \cdot 10^{-8}$
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-8}$
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$7.6 \cdot 10^{-8}$

Abbildung 55 zeigt das Chromatogramm der beiden Analysen der Proben 1 und 2 des Urans. Es ist in beiden Proben jeweils nur ein Signal bei $t = 100$ Sekunden erkennbar. Das heißt, dass die Redoxspeziation des Urans zu 100% als hexavalentes U(VI) vorliegt.

Dieses Ergebnis wird durch den pH – Wert und das Redoxpotential untermauert, da bei den gegebenen Bedingungen $\text{pH} = 5.4$ und $\text{Eh} = +323 \text{ mV}$ das Prädominanzfeld des

hexavalenten Urans liegt. Man kann also davon ausgehen, dass das Uran in der Nährlösung in das Pflanzengewebe eingebaut wird, da es quantitativ in der mobilen, hexavalenten Form vorliegt.

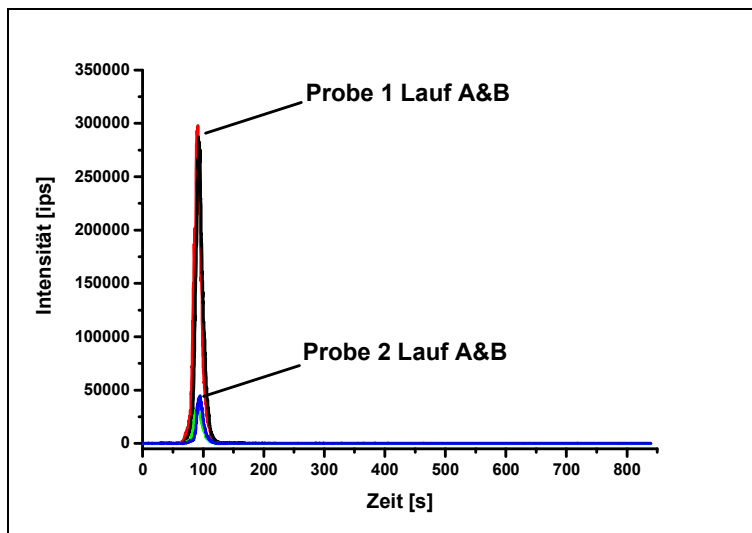


Abbildung 55: Chromatogramm der beiden Uranproben im Hoagland – Nährmedium, (Rot & Schwarz = Probe 1), (Grün & Blau = Probe 2)

6.3 Vergleich der Eisenanalysen mittels IC und CE gekoppelt an eine ICP – MS

Für einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der Eisenspeziationsanalysen mittels ionenchromatographischer und kapillarelektrophoretischer Auftrennung wurden die charakteristischen Größen beider Verfahren, wie Trennzeiten, Techniken zur Interferenzunterdrückung und die Nachweisgrenzen verglichen.

Dabei wurde die kapillarelektrophoretische Eisenspeziationsmethode als phen – bzw. EDTA – Eisenkomplexe mit der ionenchromatographischen Eisenspeziationsmethode als Oxalatokomplexe verglichen. Tabelle 14 zeigt die Laufzeiten der jeweiligen Komplexe und die Peakbasisbreiten, die als Integrationszeiten für die Konzentrationsbestimmungen mittels Peakflächenintegration herangezogen wurden. Die Trennzeiten der kapillarelektrophoretischen Methode sind geringfügig kürzer, wobei die Peakbasisbreiten der Analytsignale signifikant breiter sind. Dennoch sind die Laufzeitunterschiede groß genug, um die Signale basisliniengetrennt aufzulösen.

Tabelle 14: Vergleich der Laufzeiten und der Peakbasisbreiten der Eisenspeziationsanalysen mittels CE und IC

Kapillarelektrophorese		Ionenchromatograph	
Fe(II) Laufzeit	Fe(III) Laufzeit	Fe(II) Laufzeit	Fe(III) Laufzeit
180 s	270 s	360 s	40 s
Fe(II) Peakbasis	Fe(III) Peakbasis	Fe(II) Peakbasis	Fe(III) Peakbasis
140 s – 200 s	250 s – 300 s	280 s – 410 s	30 s – 100 s

Abbildung 56 zeigt einen Vergleich der Kalibrationsgeraden der Eisenspeziationsanalysen mit der Kapillarelektrophorese (oben) und dem Ionenchromatographen (unten).

Da die Methoden zur Interferenzunterdrückung beider verwendeter ICP – MS Geräte unterschiedlich sind, kommt es zur Abweichungen der Empfindlichkeiten (Steigung der Kalibrationsgeraden) beider Trennverfahren. Die Kapillarelektrophorese wurde an ein SF – ICP – MS Gerät gekoppelt. Die Interferenzunterdrückung funktioniert bei diesem Gerät mit Hilfe eines Spaltsystems, das die Dispersion des Ionenstrahls begrenzt. Da die Masse der spektralen Interferenzcluster (z. B. $m(^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+) = 55.957297$ amu) geringfügig größer ist als die Masse der ^{56}Fe – Ionen ($m(^{56}\text{Fe}^+) = 55.934936$ amu) sind die Trajektorien der Interferenzcluster im Massenfilter unterschiedlich zu den Trajektorien der Analyten. Wird das Spaltsystem enger gestellt und in Folge dessen der Auflösungsfaktor erhöht, geht dies mit einem Verlust an Empfindlichkeit einher. Bei der Kopplung des Ionenchromatographen wurde ein Q – ICP – MS Gerät verwendet, das über eine Kollisionszelle verfügt. Bei diesem Verfahren wird ein Kollisionsgas (CH_4/H_2) verwendet, um durch Stoßreaktionen mit den Interferenzclustern deren Anteil im Ionenstrahl zu verringern. Dabei senkt die höhere Kollisionswahrscheinlichkeit der Cluster im Vergleich zu den Analytionen den Empfindlichkeitsverlust im Vergleich zum Blendensystem der SF – ICP – MS.

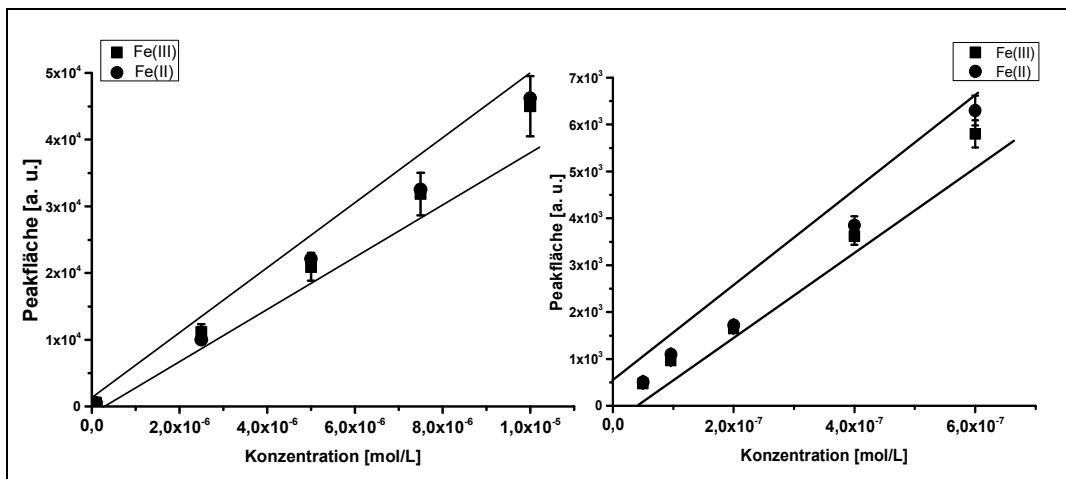


Abbildung 56: Kalibrationsgeraden der kapillarelektrophoretischen (links) und der ionenchromatographischen Speziationsanalyse (rechts) von Fe(II) und Fe(III)

Tabelle 15 zeigt die berechneten Nachweisgrenzen nach dem 3σ – Kriterium für die IC – Q – ICP – MS und für die CE – SF – ICP – MS. Bei beiden Methoden wird die Empfindlichkeit durch den Mechanismus der Interferenzunterdrückung bestimmt.

Tabelle 15: Vergleich der Nachweisgrenzen nach dem 3σ Kriterium für IC - Q ICP - MS und CE - SF - ICP - MS

Redoxspezies	Nachweisgrenze IC – Q – ICP – MS [mol·L ⁻¹]	Nachweisgrenze CE – SF – ICP – MS [mol·L ⁻¹]
Fe(III)	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Fe(II)	$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$

Beide Methoden haben ähnliche Analysezeiten und ähnliche Nachweisgrenzen. Wenn man allerdings die injizierten Probenvolumina vergleicht, die bei der CE im nL – Bereich und bei der IC im μ L – Bereich liegen, wird deutlich, dass die CE theoretisch eine um Größenordnungen höhere Nachweisempfindlichkeit aufweist. In der Praxis müssen jedoch diese sehr kleinen Probenvolumina durch Zufuhr einer make up Lösung deutlich erhöht werden, um Flussraten zu erzeugen, die im Arbeitsbereich der ICP – MS Zerstäuber liegen. Außerdem hat die make up Lösung die Aufgabe die angelegte Spannung zu erten um das elektrische Feld in der Kapillare zu bilden.

Tabelle 16: Vergleich der analytischen Leistungsfähigkeit beider Methoden

Analyt	Linearität (R^2)	Präzision (%RSD)	Wiedererhalt (%)
Fe (CE – SF – ICP –MS)	0.99	5.23	94– 109
Fe (CE – Q – ICP –MS)	0.99	4.67	97 – 103

Tabelle 16 zeigt einen Vergleich der analytischen Leistungsfähigkeit beider Trennmethode. Die Daten beider Methoden wie Linearität, Präzision und der Wiedererhalt sind nahezu gleich. Durch die starke Ähnlichkeit der Kenngrößen beider analytischen Methoden sind sie sehr gut als Komplementärmethoden verwendbar.

6.4 CE – CCD

Die Leitfähigkeitsdetektion ist eine gängige Detektionsmethode in ionenchromatographischen Speziationsmethoden, da sie relativ einfach konstruiert ist und gute Nachweisempfindlichkeiten bietet. Da die Trennungen mit kapillarelektrophoretischen Methoden generell in Hintergrundelektrolyten mit niedriger Eigenleitfähigkeit stattfinden, bietet sich die Leitfähigkeitsdetektion als Nachweismethode an.

Der Vorteil der kontaktlosen Leitfähigkeitsdetektion (Contactless Conductivity Detection, CCD) ist, dass die Positionierung des Detektors an jeder Stelle entlang der Kapillare möglich ist. Durch Platzierung des Detektors in der Mitte der Kapillare, wurde eine Methode zum simultanen Nachweis von kationischen und anionischen Eisenkomplexen getestet. Dies wurde mit der „double – end injection“ Methode nach Unterholzner *et al.* durchgeführt [139]. Abbildung 57 zeigt ein Elektropherogramm einer Eisenlösung, das mit CCD und „double end injection“ aufgenommen wurde.

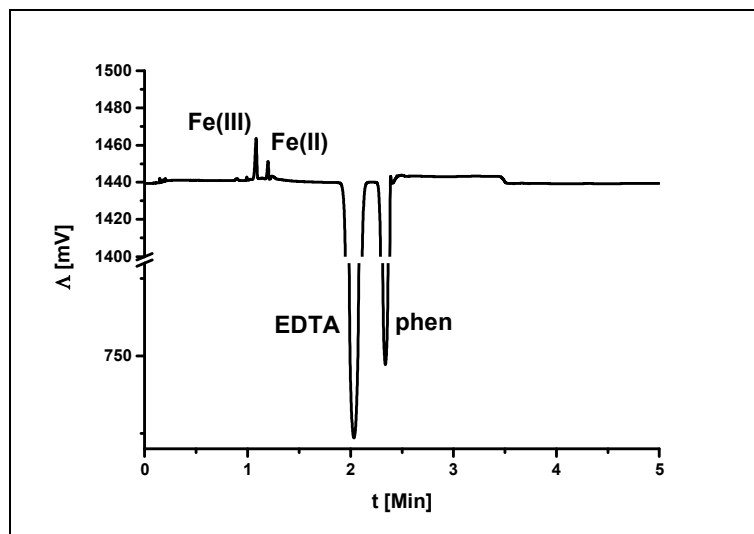


Abbildung 57: Trennung von anionischen and kationischen Eisenredoxspezies mit simultaner CCD Detektion, $[Fe]_{total} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Anion = $Fe(III)EDTA^-$, Kation = $Fe(II)phen_3^{2+}$, buffer: $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ MES, $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ His and $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 18 – Krone – 6, $pH = 6.25$

Die Konzentration beider Eisenkomplexe ist jeweils $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Probenaufgabe erfolgte an beiden Enden der Kapillare. Am rechten Kapillarende, an dem die Anode platziert ist, wurde die Probe 4 Sekunden mit 0.2 bar Argon aufgegeben. Auf der linken Seite (kathodisches Ende) wurde die Probe 2 Sekunden mit 0.2 bar Argon aufgegeben. Somit sind die injizierten Probenvolumina an beiden Kapillarenden gleich, da bei der Probeninjektion am kathodischen Ende das gleiche Volumen am anodischen Ende aus der Kapillare gedrückt wird.

Der Hintergrundelektrolyt bestand aus $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 2-(N-morpholino)ethansulfonsäure (MES), $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Histidin (His) und $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 18 – Krone – 6 Ether. Dieser Hintergrundelektrolyt wurde gewählt, um bei einem pH von 6.25 einen mäßig starken elektroosmotischen Fluss und eine möglichst niedrige Leitfähigkeit zu gewährleisten, da der Kronenether die Alkaliionen komplexiert. Die Trennung beider Eisenspezies kann mit dieser Methode innerhalb von drei Minuten durchgeführt werden.

Diese Methode („double end injection“) ist der konventionellen kapillarelektrophoretischen Trennung überlegen, da anionische Spezies viel schneller die Detektionseinheit passieren als durch eine Detektion am Kapillarende. Dadurch verkürzen sich die Analysezeiten um den Faktor zwei. Dennoch ist die kontaktlose Leitfähigkeitsdetektion, auch in Hintergrundelektrolyten mit niedriger Eigenleitfähigkeit der Empfindlichkeit massenspektrometrischer Detektionsmethoden unterlegen.

6.5 CE – UV/Vis

Für die Detektion mit optischen Methoden wurde der eingebaute Dioden Array UV/Vis Detektor der Kapillarelektrophorese benutzt. Zur Komplexierung der Eisenredoxspezies wurde PADAP als Ligand verwendet, da EDTA, zur Komplexierung des trivalenten Eisens keine Absorptionsbanden im UV/Vis oder NIR – Bereich besitzt (Vergleiche Kapitel 4.2.6.1).

Die Absorptionsbande von Fe(II)(PADAP)_2 liegt bei 555 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $6.5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die entsprechende Absorptionsbande von $\text{Fe(III)(PADAP)}_2^+$ liegt bei 585 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $7.9 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Für die Speziationsanalysen mit optischer Detektion im Eisen – PADAP System wurde der molare Extinktionskoeffizient von $\text{Fe(III)(PADAP)}_2^+$ bei 555 nm bestimmt. Diese Wellenlänge ist zur Auswertung benutzt worden, da der Fe(II)(PADAP)_2 Komplex eine niedrigere Extinktion aufweist. Deshalb wurde die Wellenlänge der maximalen Fe(II)(PADAP)_2 – UV/Vis Absorption von 555 nm gewählt.

Als Hintergrundelektrolyt wurde eine Lösung $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B(OH)_3 und $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac verwendet. Der pH – Wert der Lösung betrug 7.3, was einen mäßig starken elektroosmotischen Fluss garantiert.

Der molare Extinktionskoeffizient für $\text{Fe(III)(PADAP)}_2^+$ bei 555 nm wurde bestimmt, indem eine Lösung mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{3+} mit $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PADAP versetzt wurde und im UV/Vis – Spektrum die Absorption bei 555 nm gemessen wurde. Mit Hilfe des Lambert – Beerschen Gesetzes (Gleichung 48) wurde der Extinktionskoeffizient berechnet. Der berechnete molare Extinktionskoeffizient für $\text{Fe(III)(PADAP)}_2^+$ bei 555 nm ist $4.5 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

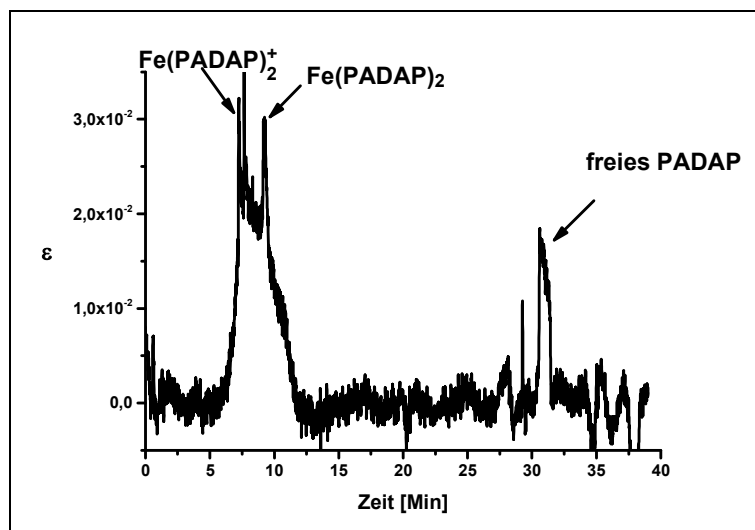


Abbildung 58: Elektropherogramm einer Eisenredoxspeziation mit optischer Detektion

Abbildung 58 zeigt das Elektropherogramm der Eisenredoxspeziation einer Lösung mit einer Eisengesamtkonzentration von $2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Die Konzentration des Liganden war $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ um einen Überschuss zu garantieren. Die Trennungsspannung war 30 kV.

Die charakteristischen elektrophoretischen Mobilitäten beider Spezies sind:

$$\mu(\text{Fe}(\text{PADAP})_2^+) = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\mu(\text{Fe}(\text{PADAP})_2) = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Der große Unterschied der elektrophoretischen Mobilitäten ergibt ein hohes Auflösungsvermögen, auch bei großen Konzentrationsunterschieden. Dennoch ist die Zuordnung der Peaks problematisch, da in diesem Hintergrundelektrolyten und bei dem verwendeten Ligandensystem eine bislang nicht eindeutig identifizierte Spezies mit erheblicher Absorption bei der Wellenlänge 555 nm und einer etwas geringeren Mobilität als $\mu(\text{Fe}(\text{PADAP})_2^+) = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ im Elektropherogramm erscheint.

Außerdem ist diese Detektionsmethode gegenüber massenspektrometrischen Methoden unterlegen, da die Empfindlichkeit des Systems durch die molaren Extinktionskoeffizienten stark begrenzt ist.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die CE und die IC als Trennmethode kombiniert mit empfindlichen Detektionstechniken zur Redoxspeziesanalyse weiterentwickelt und angewendet.

Bei der Kopplung einer CE mit einem SF – ICP – MS wurden die Parameter, die die Empfindlichkeit des Systems, wie Flussrate, Zerstäubergasdruck und Kapillarposition bestimmen, optimiert. Mit diesen Parametern wurden die Nachweisgrenzen für Plutonium und Neptunium (jeweils $10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und Eisen ($10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bestimmt. Dabei sind die erreichten Nachweisgrenzen der Actinidenredoxspeziation um fünf Größenordnungen niedriger als vergleichbare Arbeiten (Kuczewski *et al.*, $2\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Die erreichten Nachweisgrenzen der Eisenredoxspeziationen liegen im gleichen Konzentrationsbereich wie vergleichbare Arbeiten (Olesik *et al.*, $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). [107, 114] Durch die Synthese von Reinspezies der Actiniden konnten die charakteristischen elektrophoretischen Mobilitäten der Plutoniumredoxspezies (Pu(III) bis Pu(VI)), der Neptuniumredoxspezies (Np(IV) bis Np(VI)) und der Eisenredoxspezies (Fe(II) und Fe(III)) berechnet werden.

Diese Technik stellt einen erheblichen Fortschritt gegenüber Extraktionstechniken oder chromatographischen Methoden dar. Die Zuverlässigkeit der Methode konnte durch Reproduzierbarkeits- und Vergleichsmessungen mit der UV/Vis – NIR Spektroskopie gezeigt werden. Im Rahmen der Fehler der Messmethoden lieferten beide Verfahren für dieselben Proben die gleichen Ergebnisse, jedoch bei um Größenordnungen geringeren Konzentrationen. Die hohe Empfindlichkeit der CE – SF – ICP – MS ermöglicht darüber hinaus auch den Nachweis kleiner Anteile einer Redoxspezies, die mit vergleichbaren Speziationstechniken nicht nachweisbar sind.

An Hand der Redoxspeziationsdaten verschiedener Eisenlösungen wurden die Redoxpotentiale berechnet und mit Daten verglichen, die mit einer Redoxelektrode bestimmt wurden.

Durch die eindeutige Identifikation der Redoxspezies in Konzentrationsbereichen, die unterhalb der Löslichkeitsgrenze der Actinid – Redoxspezies liegen, konnten Redoxspeziationsanalysen in unterschiedlichen Experimenten erfolgreich durchgeführt werden. Durch Anwendung der CE – SF – ICP – MS war es möglich Stammlösungen der Actinide für weitere Experimente genauer zu charakterisieren als es mit gängigen Methoden möglich ist. Für die Charakterisierung des Sorptionsverhaltens von Actiniden

an Tonmineralien wurde der Überstand der Sorptionsexperimente mittels CE – SF – ICP – MS analysiert. Pentavalentes Plutonium, das an Tonmineralien sorbiert, wird zur tetravalenten Spezies reduziert und liegt als Pu^{4+} in Lösung vor. Es konnte außerdem das Sorptionsverhalten von pentavalentem Neptunium an Tonmineralien genauer untersucht werden, indem bestätigt wurde, dass das Neptunium in Lösung als NpO_2^+ vorliegt. Dieses Verhalten ist konsistent mit thermodynamischen Berechnungen.

In Experimenten zum Redoxverhalten bestimmter Reagenzien konnte das Reduktionsvermögen von (Anthra) – Hydrochinon und von Fe(II) in homogener Phase untersucht werden. Dabei gelang eine quasi – online Beobachtung der Reduktion von Pu(VI) zu Pu(III) innerhalb von 40 Minuten.

Durch die Kopplung einer kleinen HPIC Säule an ein Q – ICP – MS, das mit einer Kollisionszelle ausgestattet ist, wurden Redoxspeziationsmethoden für Eisen und Uran weiterentwickelt und angewendet. Die charakteristischen Parameter beider Speziationsmethoden (CE – SF – ICP – MS und IC – Q – ICP – MS) konnten mittels Analysedaten der Eisenexperimente verglichen werden. Die erreichten Nachweisgrenzen beider Methoden liegen im gleichen Konzentrationsbereich. Die Uranredoxspeziationsmethode wurde angewandt, indem die Oxidationsstufenverteilung von Uran in einer Pflanzennährlösung untersucht wurde. Dabei konnte gezeigt werden, dass das gelöste Uran quantitativ in der hexavalenten Oxidationsstufe (U(VI)) vorliegt.

Es wurde außerdem der Einsatz von alternativen Detektionsmethoden, die an eine CE gekoppelt wurden, untersucht. Dabei kamen die Leitfähigkeitsdetektion und die optische Detektion (UV/Vis) zur Analyse von Eisenproben zum Einsatz. Die verwendete Methode zur Detektion per Leitfähigkeit ist der Detektion per ICP – MS und der optischen Detektion in Bezug auf die Nachweisgrenzen unterlegen. Außerdem ist es schwer unbekannte Spezies zuzuordnen, da nur Änderungen der Leitfähigkeit des Mediums detektiert werden. Der Vorteil dieser Methode (double end injection) ist jedoch die schnelle Trennung und Detektion von anionischen und kationischen Redoxspezies in einem Analyseschritt.

Die optische Detektion ist der massenspektrometrischen Detektion in Hinsicht auf Selektivität und Empfindlichkeit unterlegen. Bei einem Kapillardurchmesser von 75 μm müssen die Analyten sehr hohe molare Extinktionskoeffizienten aufweisen, um eine Detektion im Spurenkonzentrationsbereich zu ermöglichen. Außerdem ist es schwer unbekannte Spezies zuzuordnen, da nur Änderungen der Lichtabsorption des Mediums detektiert werden.

8 LITERATURVERZEICHNIS

1. Röhlig, K.J., H. Geckeis, and K. Mengel, *Endlagerung radioaktiver Abfälle*. Chemie in unserer Zeit, 2012. **46**(3): p. 140-149.
2. Wilson, R.E., Y.-J. Hu, and H. Nitsche, *Detection and quantification of Pu (III, IV, V, and VI) using a 1.0-meter liquid core waveguide*. Radiochimica Acta, 2005. **93**(4/2005): p. 203-206.
3. Vitova, T., et al., *High energy resolution x-ray absorption spectroscopy study of uranium in varying valence states*. Physical Review B, 2010. **82**(23): p. 235118.
4. Klenze, R., *Direct spectroscopic speciation of actinide ions at the water/mineral interface*. 2001: Organisation for Economic Co-Operation and Development Nuclear Energy Agency.
5. Saito, Y. and K. Jinno, *On-line coupling of miniaturized solid-phase extraction and microcolumn liquid-phase separations*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002. **373**(6): p. 325-331.
6. Datta, A., et al., *Correlation of retention of lanthanide and actinide complexes with stability constants and their speciation*. Radiochimica Acta, 2013. **101**(2): p. 81-92.
7. Leyva, D., et al., *Separation and determination of selenium in water samples by the combination of APDC coprecipitation: X-ray fluorescence spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012. **291**(3): p. 699-705.
8. May, C.C., P.J. Worsfold, and M.J. Keith-Roach, *Analytical techniques for speciation analysis of aqueous long-lived radionuclides in environmental matrices*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(2): p. 160-168.
9. Keller, C., *The Chemistry of the Transuranium Elements*. Von C. Keller. Bd. 3 d. Reihe: Kernchemie in Einzeldarstellungen, herausgeg. v. K. H. Lieser. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971; 1. Aufl., XV., 1972. **44**(23): p. 1327-1327.
10. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(22): p. 3533-&.
11. Wiberg, N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 2008.
12. Delahay, P., M. Pourbaix, and P. Van Rysselberghe, *Potential-pH diagrams*. Journal of chemical education, 1950. **27**(12): p. 683.
13. Neck, V., M. Altmaier, and T. Fanghanel, *Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen*. Comptes Rendus Chimie, 2007. **10**(10-11): p. 959-977.
14. Newton, W., *The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium in Solutions*. 1975.
15. Katz, J.J. and W.M. Manning, *Chemistry of the Actinide Elements*. Annual Review of Nuclear Science, 1952. **1**: p. 245-262.
16. Cotton, A.F., et al., *Advanced inorganic chemistry*. 1999: Wiley.
17. Scott, M.J. and J.J. Morgan, *Energetics and Conservative Properties of Redox Systems*. Acs Symposium Series, 1990. **416**: p. 368-378.
18. Choppin, G.R., *Actinide speciation in aquatic systems*. Marine Chemistry, 2006. **99**(1-4): p. 83-92.
19. Neck, V. and J.I. Kim, *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*. Radiochimica Acta, 2001. **89**(1): p. 1-16.
20. Fanghanel, T. and V. Neck, *Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(10): p. 1895-1907.

21. Ciavatta, L., *The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria*. Annali Di Chimica, 1980. **70**(11-1): p. 551-567.
22. Lemire, R.J., Fuger, J., Nitsche, H., Potter, P., Rand, M. H., Rydberg, J., Spahiu, K., Sullivan, J. C., Ullman, W. J., Vitorge, P., Wanner, H. (OECD, NEA-TDB), *Chemical thermodynamics vol. 4, chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. 2001, Amsterdam: Elsevier.
23. Rai, D., et al., *Reductive dissolution of PuO₂(am): The effect of Fe(II) and hydroquinone*. Journal of Solution Chemistry, 2002. **31**(6): p. 433-453.
24. Altmaier, M., *Plutonium and actinide chemistry in saline solutions*. Actinide Research Quarterly, 2011. **2**: p. 29-32.
25. Felmy, A.R., et al., *The Solubility of Plutonium Hydroxide in Dilute-Solution and in High-Ionic-Strength Chloride Brines*. Radiochimica Acta, 1989. **48**(1-2): p. 29-35.
26. Guillaumont, R., Fanghänel, Th., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H., *Chemical thermodynamics vol. 5, update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, ed. N.-T. OECD. 2003, Amsterdam: Elsevier.
27. Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V. Rai, D, *Chemical thermodynamics vol.11, chemical thermodynamics of thorium*. 2008, Paris, France: OECD Publishing.
28. Rai, D. and J.L. Ryan, *Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Conditions*. Inorganic Chemistry, 1985. **24**(3): p. 247-251.
29. Eriksen, T.E., Ndalamba, P., Cui, D., Bruno, J., Caceci, M., Spahiu, K., *Solubility of the redox-sensitive radionuclides ⁹⁹Tc and ²³⁷Np under reducing conditions in neutral to alkaline solutions. Effect of carbonate*. SKB Technical Report, 1993. **TR 93-18**.
30. Nakayama, S., T. Yamaguchi, and K. Sekine, *Solubility of neptunium(IV) hydrous oxide in aqueous solutions*. Radiochimica Acta, 1996. **74**: p. 15-19.
31. Kim, J.I. and B. Kanellakopulos, *Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide*. Radiochimica Acta, 1989. **48**(3-4): p. 145-150.
32. Knopp, R., V. Neck, and J.I. Kim, *Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium(IV)*. Radiochimica Acta, 1999. **86**(3-4): p. 101-108.
33. Neck, V., J.L. Kim, and B. Kanellakopulos, *Solubility and Hydrolysis Behavior of Neptunium(V)*. Radiochimica Acta, 1992. **56**(1): p. 25-30.
34. Kato, Y., et al., *Solid-liquid phase equilibria of Np(VI) and of U(VI) under controlled CO₂ partial pressures*. Radiochimica Acta, 1996. **74**: p. 21-25.
35. Gaona, X., et al., *Spectroscopic investigations of Np(V/VI) redox speciation in hyperalkaline TMA-(OH, Cl) solutions*. Radiochimica Acta, 2012. **100**(10): p. 759-770.
36. Gaona, X., D. Fellhauer, and M. Altmaier, *Thermodynamic description of Np(VI) solubility, hydrolysis, and redox behavior in dilute to concentrated alkaline NaCl solutions*. Pure and Applied Chemistry, 2013. **85**(11): p. 2027-2049.
37. Fujiwara, K., et al., *Solubility product of Pu(VI) hydrous oxide*. Radiochimica Acta, 2003. **91**(2): p. 81-85.
38. Sweeton, F.H. and C.F. Baes Jr, *The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1970. **2**(4): p. 479-500.
39. Tremaine, P.R. and J.C. Leblanc, *The Solubility of Magnetite and the Hydrolysis and Oxidation of Fe²⁺ in Water to 300-Degrees-C*. Journal of Solution Chemistry, 1980. **9**(6): p. 415-442.
40. Baes Jr, C.F., *Hydrolysis of cations*. 1976: Wiley.
41. Johnson, G.K. and J.E. Bauman, *Equilibrium-Constants for Aqueated Iron(II) Cation*. Inorganic Chemistry, 1978. **17**(10): p. 2774-2779.

42. Lemire, R.J., et al., *Chemical thermodynamics of iron-Part I-Chemical thermodynamics volume 13a*. 2013, Data Bank, Organisation for Economic Co-Operation and Development, Nuclear Energy Agency-OECD/NEA, Le Seine Saint-Germain, 12 boulevard des Isles, F-92130 Issy-les-Moulineaux (France).
43. Tremaine, P.R., *Steam, Water, and Hydrothermal Systems: Physics and Chemistry Meeting the Needs of Industry: Proceedings of the 13th International Conference on the Properties of Water and Steam*. 2000: NRC Research Press.
44. Liu, X.W. and F.J. Millero, *The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999. **63**(19-20): p. 3487-3497.
45. Byrne, R.H. and D.R. Kester, *Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater*. *Marine Chemistry*, 1976. **4**(3): p. 255-274.
46. Biederman, G. and J.T. Chow, *Studies on Hydrolysis of Metal Ions .57. Hydrolysis of Iron(III) Ion and Solubility Product of Fe(OH)₂·70c10.30 in 0.5 M (Na⁺)Cl-Medium*. *Acta Chemica Scandinavica*, 1966. **20**(5): p. 1376-&.
47. Fox, L.E., *Solubility of Colloidal Ferric Hydroxide*. *Nature*, 1988. **333**(6172): p. 442-444.
48. Stumm, W., Morgan J. J., *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 1996: Wiley and Sons.
49. Daniele, P.G., et al., *Ionic-Strength Dependence of Formation-Constants .18. The Hydrolysis of Iron(III) in Aqueous KNO₃ Solutions*. *Talanta*, 1994. **41**(9): p. 1577-1582.
50. Sapieszko, R.S., R.C. Patel, and E. Matijevic, *Ferric Hydrous Oxide Sols .2. Thermodynamics of Aqueous Hydroxo and Sulfato Ferric Complexes*. *Journal of Physical Chemistry*, 1977. **81**(11): p. 1061-1068.
51. Khoe, G.H., et al., *The Hydrolysis of Metal-Ions .9. Iron(III) in Perchlorate, Nitrate, and Chloride Media (1 Mol Dm⁻³)*. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1986(9): p. 1901-1906.
52. Salvatore, F. and E. Vasca, *Formation-Constants of FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺ and Fe₂(OH)₂(4⁺) at Zero Ionic-Strength*. *Annali Di Chimica*, 1990. **80**(11-12): p. 515-521.
53. Milburn, R.M. and W.C. Vosburgh, *A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron(III) Ion .2. Polynuclear Species*. *Journal of the American Chemical Society*, 1955. **77**(5): p. 1352-1355.
54. Milburn, R.M., *A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron(III) Ion .3. Heats and Entropies of Hydrolysis*. *Journal of the American Chemical Society*, 1957. **79**(3): p. 537-540.
55. Hedstrom, B.O.A., *Studies on the Hydrolysis of Metal Ions .7. The Hydrolysis of the Iron (III) Ion, Fe³⁺*. *Arkiv for Kemi*, 1953. **6**(1-2): p. 1-16.
56. Schlyter, K., *Thermochemical studies on the hydrolysis of the iron (III) ion*. 1962: Elanders Boktr.
57. Stefansson, A., *Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C*. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(17): p. 6117-6123.
58. L'Annunziata, M.F., *Handbook of radioactivity analysis*. 2012: Academic Press.
59. Horrocks, D., *Applications of liquid scintillation counting*. 2012: Elsevier.
60. Choppin, G.R., J.-O. Liljenzin, and J. Rydberg, *Radiochemistry and nuclear chemistry*. 2002: Butterworth-Heinemann.
61. McNaught, A.D. and A.D. McNaught, *Compendium of chemical terminology*. Vol. 1669. 1997: Blackwell Science Oxford.
62. Foti, S. and E. Freiling, *The determination of the oxidation states of tracer uranium, neptunium and plutonium in aqueous media*. *Talanta*, 1964. **11**(3): p. 385-392.
63. Nelson, D. and M. Lovett, *Oxidation state of plutonium in the Irish Sea*. 1978.

64. Lovett, M. and D. Nelson, *Determination of some oxidation states of plutonium in sea water and associated particulate matter*, in *Techniques for identifying transuranic speciation in aquatic environments*. 1981.
65. Kobashi, A., G. Choppin, and J. Morse, *A study of techniques for separating plutonium in different oxidation states*. *Radiochimica Acta*, 1988. **43**(4): p. 211-216.
66. Nitsche, H., S.C. Lee, and R.C. Gatti, *Determination of Plutonium Oxidation-States at Trace Levels Pertinent to Nuclear Waste-Disposal*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, 1988. **124**(1): p. 171-185.
67. Malcolm, S., et al., *The interstitial water chemistry of 239,240 Pu and 241 Am in the sediments of the north-east Irish Sea*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990. **54**(1): p. 29-35.
68. Hamilton-Taylor, J., et al., *Particle-solution behaviour of plutonium in an estuarine environment, Esk Estuary, UK*. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1993. **57**(14): p. 3367-3381.
69. Nelson, D.M., A.E. Carey, and V.T. Bowen, *Plutonium oxidation state distributions in the Pacific Ocean during 1980–1981*. *Earth and Planetary Science Letters*, 1984. **68**(3): p. 422-430.
70. Pentreath, R., B. Harvey, and M. Lovett, *Chemical speciation of transuranium nuclides discharged into the marine environment*, in *Speciation of fission and activation products in the environment*. 1986.
71. Boust, D., et al., *A comparative study of the speciation and behaviour of plutonium in the marine environment of two reprocessing plants*. *Radiochimica Acta*, 1996. **74**: p. 203-210.
72. Keeney-kennicutt, W.L. and J.W. Morse, *The redox chemistry of Pu (V) O₂+ interaction with common mineral surfaces in dilute solutions and seawater*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985. **49**(12): p. 2577-2588.
73. Choppin, G.R., R.A. Roberts, and J.W. Morse, *Effects of Humic Substances on Plutonium Speciation in Marine Systems*. *Acs Symposium Series*, 1986. **305**: p. 382-388.
74. Saito, A., R. Roberts, and G. Choppin, *Preparation of solutions of tracer level plutonium (V)*. *Analytical Chemistry*, 1985. **57**(1): p. 390-391.
75. Neu, M.P., et al., *Comparison of chemical extractions and laser photoacoustic spectroscopy for the determination of plutonium species in near-neutral carbonate solutions*. *Radiochimica Acta*, 1994. **66**(Supplement): p. 251-258.
76. NITSCHKE, H. and N.M. Edelstein, *Solubilities and speciation of selected transuranium ions. A comparison of a non-complexing solution with a groundwater from the Nevada Tuff Site*. *Radiochimica Acta*, 1985. **39**(1): p. 23-34.
77. Nitsche, H., et al., *Dependence of actinide solubility and speciation on carbonate concentration and ionic strength in groundwater*. *Radiochimica Acta*, 1992. **58**(1): p. 27-32.
78. Nitsche, H., et al., *Long-Term Plutonium Solubility and Speciation Studies in a Synthetic Brine*. *Radiochimica Acta*, 1994. **66-7**: p. 3-8.
79. Novak, C., et al., *Neptunium (V) and Neptunium (VI) Solubilities in Synthetic Brines of Interest to the Waste Isolation Pilot Plant (WIPP)*. *Radiochimica Acta*, 1996. **74**(Supplement): p. 31-36.
80. Gehmecker, H., N. Trautmann, and G. Herrmann, *Separation of plutonium oxidation states by ion exchange chromatography*. *Radiochimica Acta*, 1986. **40**(2): p. 81-88.
81. May, C.C., P.J. Worsfold, and M.J. Keith-Roach, *Analytical techniques for speciation analysis of aqueous long-lived radionuclides in environmental matrices*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008. **27**(2): p. 160-168.

82. Croot, P. and M. Johansson, *Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-Thiazolylazo)-p-cresol (TAC)*. *Electroanalysis*, 2000. **12**(8): p. 565-576.
83. Choppin, G., *Actinide speciation in the environment*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007. **273**(3): p. 695-703.
84. Denecke, M.A., *Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy*. *Coordination chemistry reviews*, 2006. **250**(7): p. 730-754.
85. Cohen, D., *The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961. **18**: p. 211-218.
86. Runde, W., *Spectroscopies for environmental studies of actinide species*. *photoemission*, 2000. **7**: p. 2.
87. Stumpf, T. and T. Fanghänel, *A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study of the interaction of trivalent actinides (Cm (III)) with calcite*. *Journal of colloid and interface science*, 2002. **249**(1): p. 119-122.
88. Stumpf, T., et al., *Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TRLFS and EXAFS study*. *Journal of colloid and interface science*, 2006. **302**(1): p. 240-245.
89. Marquardt, C.M., et al., *Fluorescence spectroscopy on protactinium(IV) in aqueous solution*. *Radiochimica Acta*, 2004. **92**(7): p. 445-447.
90. Kirishima, A., et al., *Luminescence study of tetravalent uranium in aqueous solution*. *Chemical Communications*, 2003(7): p. 910-911.
91. Meinrath, G., Y. Kato, and Z. Yoshida, *Spectroscopic study of the uranyl hydrolysis species (UO₂)₂ (OH)₂²⁺*. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 1993. **174**(2): p. 299-314.
92. Kato, Y., et al., *A study of U (VI) hydrolysis and carbonate complexation by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. *Radiochimica Acta*, 1994. **64**(2): p. 107-112.
93. Izosimov, I., *Application of multi-step excitation schemes for detection of actinides and lanthanides in solutions by laser spectroscopy*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015. **304**(1): p. 207-211.
94. Stumpe, R., et al., *Speciation of actinide ions in aqueous solution by laser-induced pulsed photoacoustic spectroscopy*. *Applied Physics B*, 1984. **34**(4): p. 203-206.
95. Duff, M.C., et al., *The chemistry of uranium in evaporation pond sediment in the San Joaquin Valley, California, USA, using X-ray fluorescence and XANES techniques*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997. **61**(1): p. 73-81.
96. Conradson, S.D., et al., *X-ray absorption spectroscopy of plutonium particles at the Rocky Flats US Nuclear Weapons Production Site*, in *Actinide Nanoparticle Research*. 2011, Springer. p. 377-398.
97. Dardenne, K., et al., *XAS and XRF investigation of an actual HAWC glass fragment obtained from the Karlsruhe vitrification plant (VEK)*. *Journal of Nuclear Materials*, 2015. **460**: p. 209-215.
98. Salters, V. and J.E. Sonke, *Capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique to quantify lanthanide-humic acid equilibria and kinetics*. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2004. **227**: p. U1201-U1201.
99. Sonke, J.E., *Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of humic ion-binding model V*. *Environmental Science & Technology*, 2006. **40**(24): p. 7481-7487.
100. Sonke, J.E. and V.J.M. Salters, *Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect*. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006. **70**(6): p. 1495-1506.

101. Sonke, J.E. and V.J.M. Salters, *Capillary electrophoresis-high resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2007. **1159**(1-2): p. 63-74.
102. Ambard, C., et al., *Interfacing capillary electrophoresis with inductively coupled plasma mass spectrometry for redox speciation of plutonium*. Radiochimica Acta, 2005. **93**(11): p. 665-673.
103. Topin, S., J. Aupiais, and N. Baglan, *Determination of the stability constants of nitrate complexes of Np(V) and Pu(V) using CE-ICP-MS*. Radiochimica Acta, 2010. **98**(2): p. 71-75.
104. Petit, J., et al., *Stability constants determination of successive metal complexes by hyphenated CE-ICPMS*. Electrophoresis, 2010. **31**(2): p. 355-363.
105. Topin, S., et al., *Trace Metal Speciation by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Sulfate and Chloride Complexes of Np(V) and Pu(V)*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(13): p. 5354-5363.
106. Buerger, S., et al., *Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by UV/Vis spectroscopy, CE-ICP-MS and CE-RIMS*. Radiochimica Acta, 2007. **95**(8): p. 433-438.
107. Kuczewski, B., et al., *Separation of plutonium and neptunium species by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma-mass spectrometry and application to natural groundwater samples*. Analytical Chemistry, 2003. **75**(24): p. 6769-6774.
108. Aguilar, M., X.H. Huang, and R.N. Zare, *Determination of Metal-Ion Complexes in Electroplating Solutions Using Capillary Zone Electrophoresis with Uv Detection*. Journal of Chromatography, 1989. **480**: p. 427-431.
109. Buchberger, W., O.P. Semenova, and A.R. Timerbaev, *Metal-Ion Capillary Zone Electrophoresis with Direct Uv Detection - Separation of Metal Cyanide Complexes*. Hrc-Journal of High Resolution Chromatography, 1993. **16**(3): p. 153-156.
110. Buchberger, W. and P.R. Haddad, *Separation of Metallo-Cyanide Complexes by Capillary Zone Electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 1994. **687**(2): p. 343-349.
111. Schaffer, S., et al., *Direct determination of iron(II), iron(III) and total iron as UV-absorbing complexes by capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 1996. **740**(1): p. 151-157.
112. Timerbaev, A.R., et al., *Determination of Metal-Ions Complexed with 2,6-Diacetylpyridine Bis(N-Methylenepyridiniohydrazone) by Capillary Electrophoresis*. Analytica Chimica Acta, 1994. **296**(2): p. 119-128.
113. Timerbaev, A.R., O.P. Semenova, and J.S. Fritz, *Advanced possibilities on multi-element separation and detection of metal ions by capillary zone electrophoresis using precapillary complexation .I. Separation aspects*. Journal of Chromatography A, 1996. **756**(1-2): p. 300-306.
114. Olesik, J.W., J.A. Kinzer, and S.V. Olesik, *Capillary Electrophoresis Inductively-Coupled Plasma Spectrometry for Rapid Elemental Speciation*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(1): p. 1-12.
115. Weis, J., *Ionenchromatographie*. 2012: John Wiley & Sons.
116. Duff, M.C. and C. Amrhein, *Method for the separation of uranium (IV) and (VI) oxidation states in natural waters*. Journal of Chromatography A, 1996. **743**(2): p. 335-340.
117. Röllin, S., U.-B. Eklund, and K. Spahiu, *Separation of actinide redox species with cation exchange chromatography and its application to the analysis of spent fuel leaching solutions*. Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology, 2001. **89**(11-12/2001): p. 757.

118. Moses, C.O., et al., *Ion-chromatographic analysis of mixtures of ferrous and ferric iron*. Talanta, 1988. **35**(1): p. 15-22.
119. Oszwaldowski, S. and A. Pikus, *Reversed-phase liquid chromatographic simultaneous determination of iron(III) and iron(II) as complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol - Determination of iron(III) and iron(II) in water samples and ultrasound field effect on distribution of iron(III) and iron(II) in micellar solution*. Talanta, 2002. **58**(4): p. 773-783.
120. Wolle, M.M., et al., *Method development for the redox speciation analysis of iron by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry and carryover assessment using isotopically labeled analyte analogues*. Journal of Chromatography A, 2014. **1347**: p. 96-103.
121. Kohlrausch, F., *Ueber Concentrations-Verschiebungen durch Electrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen*. Annalen Der Physik, 1897. **298**(10): p. 209-239.
122. Lickiss, P.D., *The synthesis and structure of organosilanols*. Advances in Inorganic Chemistry, 1995. **42**: p. 147-262.
123. Atkins P. W., d.P.J., *Physikalische Chemie*. 2006: Wiley-VCH.
124. Small, H., T.S. Stevens, and W.C. Bauman, *Novel Ion-Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection*. Analytical Chemistry, 1975. **47**(11): p. 1801-1809.
125. Unger, K. and E. Weber, *Handbuch der HPLC, Teil 1*. GIT-Verlag, Darmstadt, 1989.
126. Unger, K.K. and H. Colin, *Handbuch der HPLC. 2. Präparative Säulenflüssig-Chromatographie*. 1994: GIT-Verlag.
127. Gray, A.L., *Mass-Spectrometric Analysis of Solutions Using an Atmospheric-Pressure Ion-Source*. Analyst, 1975. **100**(1190): p. 289-299.
128. Houk, R.S., et al., *Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements*. Analytical Chemistry, 1980. **52**(14): p. 2283-2289.
129. Douglas, D.J. and J.B. French, *Elemental Analysis with a Microwave-Induced Plasma-Quadrupole Mass-Spectrometer System*. Analytical Chemistry, 1981. **53**(1): p. 37-41.
130. Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. 1998: John Wiley & Sons.
131. Mora, J., et al., *Liquid-sample introduction in plasma spectrometry*. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2003. **22**(3): p. 123-132.
132. Maestre, S., et al., *Study of matrix effects produced by inorganic species in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with several spray chambers*. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 2000. **45**(5-6): p. 124-132.
133. Maestre, S., et al., *Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999. **14**(1): p. 61-67.
134. Tanner, S.D., V.I. Baranov, and D.R. Bandura, *Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(9): p. 1361-1452.
135. Jakubowski, N., L. Moens, and F. Vanhaecke, *Sector field mass spectrometers in ICP-MS*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(13): p. 1739-1763.
136. Moens, L. and N. Jakubowski, *Double-focusing mass spectrometers in ICPMS*. Analytical Chemistry, 1998. **70**(7): p. 251a-256a.

137. Stuewer, D. and N. Jakubowski, *Elemental analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry with sector field instruments: a progress report*. Journal of Mass Spectrometry, 1998. **33**(7): p. 579-590.
138. Nielen, M.W.F., *Quantitative Aspects of Indirect Uv Detection in Capillary Zone Electrophoresis*. Journal of Chromatography, 1991. **588**(1-2): p. 321-326.
139. Unterholzner, V., et al., *Simultaneous separation of inorganic anions and cations using capillary electrophoresis with a movable contactless conductivity detector*. Analyst, 2002. **127**(6): p. 715-718.
140. Zemann, A.J., *Capacitively coupled contactless conductivity detection in capillary electrophoresis*. Electrophoresis, 2003. **24**(12-13): p. 2125-2137.
141. Evenhuis, C.J., et al., *Temperature profiles and heat dissipation in capillary electrophoresis*. Analytical chemistry, 2006. **78**(8): p. 2684-2693.
142. Vencel, T., et al., *Oxygen exclusion from the organic solvents using ultrasound and comparison with other common techniques used in photochemical experiments*. Chemical Papers, 2005. **59**(4): p. 271-274.
143. Aupiais, J., A. Delorme, and N. Baglan, *Determination of the absolute mobility and the equivalent ionic conductivity of NpO_2^+ at 25 degrees C and at infinite dilution by capillary electrophoresis - inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2003. **994**(1-2): p. 199-206.
144. Topin, S., J. Aupiais, and P. Moisy, *Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS*. Electrophoresis, 2009. **30**(10): p. 1747-1755.
145. Stobener, N., et al., *Sensitive redox speciation of neptunium by CE-ICP-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012. **404**(8): p. 2143-2150.
146. Pozdniakova, S., A. Padarauskas, and G. Schwedt, *Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in water by capillary electrophoresis*. Analytica Chimica Acta, 1997. **351**(1-3): p. 41-48.
147. Liu, B.F., L.B. Liu, and J.K. Cheng, *Analysis of inorganic cations as their complexes by capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 1999. **834**(1-2): p. 277-308.
148. Bradbury, M.H. and B. Baeyens, *Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2009. **73**(4): p. 1004-1013.
149. Marsac, R., et al., *Neptunium redox speciation at the illite surface*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015. **152**(0): p. 39-51.
150. Hummel, W., et al., *The OECD/NEA TDB review of selected organic ligands*. Radiochimica Acta, 2005. **93**(11): p. 719-725.
151. Hoagland, D.R. and D.I. Arnon, *The water-culture method for growing plants without soil*. Circular. California Agricultural Experiment Station, 1950. **347**(2nd edit).

9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Rot markiert sind Elemente, die in Form stabiler oder radioaktiver Isotope als Spalt- oder Aktivierungsprodukte im Kernbrennstoff enthalten sind; Gelb markiert sind die im Reaktor entstehenden Radioelemente, d.h. solche Elemente die keine stabilen Isotope aufweisen.	10
Abbildung 2: Pourbaix Diagramm der Plutonium Redoxspezies für $[Pu] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	17
Abbildung 3: Pourbaix Diagramm der Neptunium Redoxspezies für $[Np] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	18
Abbildung 4: Pourbaix Diagramm der Eisen Redoxspezies für $[Pu] = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	19
Abbildung 5: Löslichkeit der Neptunium (IV & V) Redoxspezies als Funktion der H^+ Konzentration bei 25°C	22
Abbildung 6: Löslichkeit der Plutonium (III – VI) Redoxspezies als Funktion der H^+ Konzentration bei $20 - 25^\circ\text{C}$	23
Abbildung 7: Löslichkeit von Fe(III) und Fe(II) als Funktion der H^+ Konzentration bei $20 - 25^\circ\text{C}$	24
Abbildung 8: Fe(III) Hydrolysespeziesverteilung in Abhängigkeit vom pH – Wert[48]	26
Abbildung 9: Unterschiedliche Pulsformen der Szintillation von α – Partikeln (rot) und β - Strahlen (schwarz) in einer ^{237}Np Probe.	31
Abbildung 10: Lage der Helmholtz- und der Sternschicht an der Kapillaroberflächen – Elektrolyt Grenzfläche nach dem Stern – Modell	46
Abbildung 11: Abhängigkeit des elektroosmotischen Flusses vom Kapillarmaterial	47
Abbildung 12: Geschwindigkeitsvektoren verschiedener Komponenten in der CE	48
Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Chromatogramms mit charakteristischen Zeitinkrementen	51
Abbildung 14: Die Gaußverteilung des Analytpeaks mit den charakteristischen Kenngrößen Peakbasisbreite ω und Peakhalbwertsbreite $\omega_{0,5}$ und den Wendetangenten (rot).	52
Abbildung 15: Bestimmung des Asymmetriefaktors A_s bei 10% der Peakhöhe	53
Abbildung 16: Verschiedene Zerstäubertypen (nach Motaser (Hrsg.), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry 1998)[130]: Meinhard – Zerstäuber nach Scott, unten links: V – Spalt – Typ, unten rechts: Burgener – Typ	56
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Plasmafackel vom Fassel – Typ (links) und die verschiedenen Zonen im Plasma (rechts). [130]	57
Abbildung 18: Typisches ICP-MS Interface	58
Abbildung 19: Prinzipieller Aufbau eines Quadrupols mit den Flugbahnen der zu leichten Ionen (gestrichelte Linie) und den Analytionen (durchgezogene Linie).	60

Abbildung 20: Konstruktionsschema der SF – ICP – MS mit Plasmafackel, Ionoptik, Spaltsystem, Massenanalysator und Detektor.....	62
Abbildung 21: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutonium Stammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach Reduktion mit Rongalit zu Pu(III)	69
Abbildung 22: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in einer 1:10 Verdünnung mit $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach 40 Tagen in Kontakt mit Essigsäure und Luftsauerstoff.....	70
Abbildung 23: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ nach elektrochemischer Präparation von Pu(V)	71
Abbildung 24: UV/Vis – NIR Spektrum der Plutoniumstammlösung in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ nach vollständiger Oxidation mittels Luftsauerstoff zu Pu(VI)	72
Abbildung 25: UV/Vis – NIR Spektrum der Neptuniumstammlösung nach der Reduktion mit Hydroxylammoniumchlorid zu Np(IV).....	73
Abbildung 26: UV/Vis – NIR Spektrum der Neptuniumstammlösung nach erfolgter vollständiger Oxidation mit Luftsauerstoff zu Np(V)	74
Abbildung 27: Schema der flüssig - flüssig Extraktion; Die Zahlen verdeutlichen die vier unterschiedlichen Extraktionsschritte für die Separation der Redoxspezies.	75
Abbildung 28: Skizze des Interfacebereichs zwischen CE und SF – ICP – MS mit T – Stück zur Vereinigung von Kapillare und make up Lösung um die Erdung zu gewährleisten	77
Abbildung 29: Vergleich der $^{238}\text{U}^+$ (schwarz) und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (rot) Intensitäten in Abhängigkeit der make up Flussrate.....	82
Abbildung 30: Vergleich der $^{238}\text{U}^+$ (schwarz) und $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ (rot) Intensitäten in Abhängigkeit des Zerstäubergasdrucks.....	83
Abbildung 31: Schema der Zerstäuberspitze mit positionierter Kapillare; gelb = Zerstäubergaskanal; blau = make up Lösung; rot = Kapillare.....	84
Abbildung 32: Signalintensität von $^{238}\text{U}^+$ in Abhängigkeit der Position des Kapillarendes im Zerstäuber.....	84
Abbildung 33: Signalintensität von ^{238}U in Abhängigkeit des Methanolgehalts.....	85
Abbildung 34: Elektropherogramm eines Pu(III) Kalibrationsstandards (schwarz) mit Marker (rot).	88
Abbildung 35: Zusammengesetztes Elektropherogramm von Plutonium Redoxspezies Pu(III) bis Pu(VI) gemessen als Standardlösungen mit definierter Pu-Oxidationsstufe (Konzentrationen: $\text{Pu(III)} = 2.5\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Pu(IV)} = 8.0\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Pu(V) und Pu(VI) jeweils $5.0\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)......	90
Abbildung 36: Nachweis- (rot) und Bestimmungsgrenze (blau) für die Bestimmung von Actiniden mit der CE – SF – ICP – MS	92
Abbildung 37: Zusammengesetztes Elektropherogramm zweier Proben mit Fe(II)phen und Fe(III)EDTA	94

Abbildung 38: UV/Vis – Spektren der Fe(II) – PADAP Komplexe (links) und Fe(III) – PADAP Komplexe (rechts)	95
Abbildung 39: Elektropherogramm mit SF – ICP – MS Detektion der zwei Eisen – PADAP Komplexe (schwarz) = ^{56}Fe ; (rot) = ^{79}Br	96
Abbildung 40: Lineare Kalibration der Eisenredoxspezies; Fe(II) = links; Fe(III) = rechts	98
Abbildung 41: Vergleich zwischen nominellen Fe(III)/Fe(II) – Redoxspeziesverhältnissen und Peakflächenverhältnissen der Fe(III)- und Fe(II) – Signale im Elektropherogramm	99
Abbildung 42: Vergleich berechneter Redoxpotentiale (rot) aus CE Daten mit gemessenen Redoxpotentialen (schwarz) aus Elektrodenmessungen und dem Verlauf der Nernst Gleichung (Gleichung 56) (gestrichelte Linie)	101
Abbildung 43: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$; $c(^{242}\text{Pu})= 1.2\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4	103
Abbildung 44: Oxidationsstufenverteilung von Neptunium in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure; $c(^{237}\text{Np})= 5.0\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4	105
Abbildung 45: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ – Lösung in Kontakt mit Illit; $c(^{238}\text{Pu})= 2.5\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4.....	106
Abbildung 46: Oxidationsstufenverteilung von Neptunium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ – Lösung in Kontakt mit Illit; $c(^{237}\text{Np})= 2.2\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4.....	107
Abbildung 47: Oxidationsstufenverteilung von Plutonium in $5.0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ – Lösung in Kontakt mit 9,10-Anthra(hydro)chinon-2,6-disulfonat; $c(^{242}\text{Pu})= 3.0\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydrodynamische Injektion: 10s / 2psi, Trennungsspannung: 30 kV, Hintergrundelektrolyt: $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure, pH = 2.4	109
Abbildung 48: Fe (Schwarz) und Pu (Rot) Redoxspeziation in Abhängigkeit der Zeit; $[\text{Pu}]_{\text{total}}= 5.0\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}]_{\text{total}}= 2.0\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$, pH= 1.0, O_2 in Spurenkonzentrationen vorhanden.....	111
Abbildung 49: Ausschnitt eines Pourbaix Diagramms für Eisen und Plutonium in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ – Lösung mit gemessenen Redoxpotentialen während der Pu(VI) Reduktion (rote Punkte)[22, 42, 150].....	112
Abbildung 50: Oxalato - Komplexe der Eisenredoxspezies	113
Abbildung 51: Beispielchromatogramm einer Eisenstandardlösung mit jeweils $9\cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ Fe(II) und Fe(III); Peak (1) entspricht der Fe(III) Fraktion; Peak (2) entspricht der Fe(II) Fraktion, Grün = 10 ppb In als interner Standard im Eluenten, Rotes Chromatogramm = 10 ppb Rh interner Standard	114

Abbildung 52: Oxalato - Komplexe der Uranredoxspezies	115
Abbildung 53: Beispielchromatogramm einer Uranstandardlösung mit jeweils $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L U(IV) und U(VI); Peak (1) entspricht der U(VI) Fraktion; Peak (2) entspricht der U(IV) Fraktion, Grün = $9 \cdot 10^{-8}$ mol/L ppb In als interner Standard im Eluenten, Rotes Chromatogramm = $3 \cdot 10^{-8}$ mol/L Rh	115
Abbildung 54: Vergleich der Nachweisgrenzen nach dem 3σ Kriterium für ^{56}Fe (Schwarz) und ^{238}U (Rot)	117
Abbildung 55: Chromatogramm der beiden Uranproben im Hoagland – Nährmedium, (Rot & Schwarz = Probe 1), (Grün & Blau = Probe 2).....	119
Abbildung 56: Kalibrationsgeraden der kapillarelektrophoretischen (links) und der ionenchromatographischen Speziationsanalyse (rechts) von Fe(II) und Fe(III).....	121
Abbildung 57: Trennung von anionischen and kationischen Eisenredoxspezies mit simultaner CCD Detektion, $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 6 \cdot 10^{-7}$ mol·L ⁻¹ , Anion = Fe(III)EDTA ⁻ , Kation = Fe(II)phen ₃ 2 ⁺ ,buffer: 50 mmol·L ⁻¹ MES, 50 mmol·L ⁻¹ His and 1 mmol·L ⁻¹ 18 – Krone – 6, pH = 6.25.....	123
Abbildung 58: Elektropherogramm einer Eisenredoxspeziation mit optischer Detektion.....	125
Abbildung 59: Kalibrationsgeraden von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in 1 mol·L ⁻¹ HAc.....	143
Abbildung 60: Kalibrationsgeraden von Np(IV) und Np(V) in 1 mol·L ⁻¹ HAc.....	144
Abbildung 61: Kalibrationsgeraden von Fe(II) als Fe(II)phen ₃ ²⁺ und Fe(III) als Fe(EDTA) ⁻ in 1 mol·L ⁻¹ HAc.....	144
Abbildung 62: Elektropherogramm von Pu(IV) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)	146
Abbildung 63: Elektropherogramm von Pu(V) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)	147
Abbildung 64: Elektropherogramm von Pu(VI) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)	148
Abbildung 65: Elektropherogramm von Np(IV) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)	148
Abbildung 66: Elektropherogramm von Np(V) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)	149

10 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Actinidgruppe bis Cm; die unter Standardbedingungen stabilsten Oxidationsstufen sind rot markiert. In Klammern sind metastabile Oxidationszustände unter stark reduzierenden Bedingungen aufgetragen.[11].....	14
Tabelle 2: Geräteparameter der CE – SF – ICP – MS Kopplung.....	86
Tabelle 3: Metallionenspezies von Plutonium und Neptunium in 1 mol·L ⁻¹ HAC[107]	87
Tabelle 4: Elektrophoretische Mobilitäten der Redoxspezies der Actiniden und der Eisenkomplexe berechnet mit Gleichung 53.....	89
Tabelle 5: Vergleich der berechneten elektrophoretischen Mobilitäten mit Literaturdaten	90
Tabelle 6: Nachweisgrenzen der Actinid – Redoxspezies nach dem 3σ Kriterium	92
Tabelle 7: Vergleich der berechneten konditionellen Komplexbildungskonstanten und molaren Absorptionskoeffizienten mit Literaturwerten[119]	96
Tabelle 8: Validierungsdaten der CE – SF – ICP – MS Kopplung am Beispiel von Eisen	99
Tabelle 9: Vergleich der nominellen und gemessenen Fe(III)/Fe(II) Verhältnisse	100
Tabelle 10: Vergleich der molaren Gehalte der Neptuniumredoxspezies abgeleitet mit UV/Vis – NIR und CE – SF – ICP – MS	104
Tabelle 11: Zeitlicher Verlauf der Pu(VI) – Reduktion	110
Tabelle 12: Nachweisgrenzen der Eisen- und Uranredoxspezies nach dem 3σ Kriterium	117
Tabelle 13: Zusammensetzung der anorganischen und organischen Bestandteile des Hoagland – Mediums	118
Tabelle 14: Vergleich der Laufzeiten und der Peakbasisbreiten der Eisenspeziationsanalysen mittels CE und IC	120
Tabelle 15: Vergleich der Nachweisgrenzen nach dem 3σ Kriterium für IC - Q ICP - MS und CE - SF - ICP - MS.....	121
Tabelle 16: Vergleich der analytischen Leistungsfähigkeit beider Methoden	122

Anhang

ANHANG

A.1 Kalibrationsgeraden von Plutonium, Neptunium und Eisen

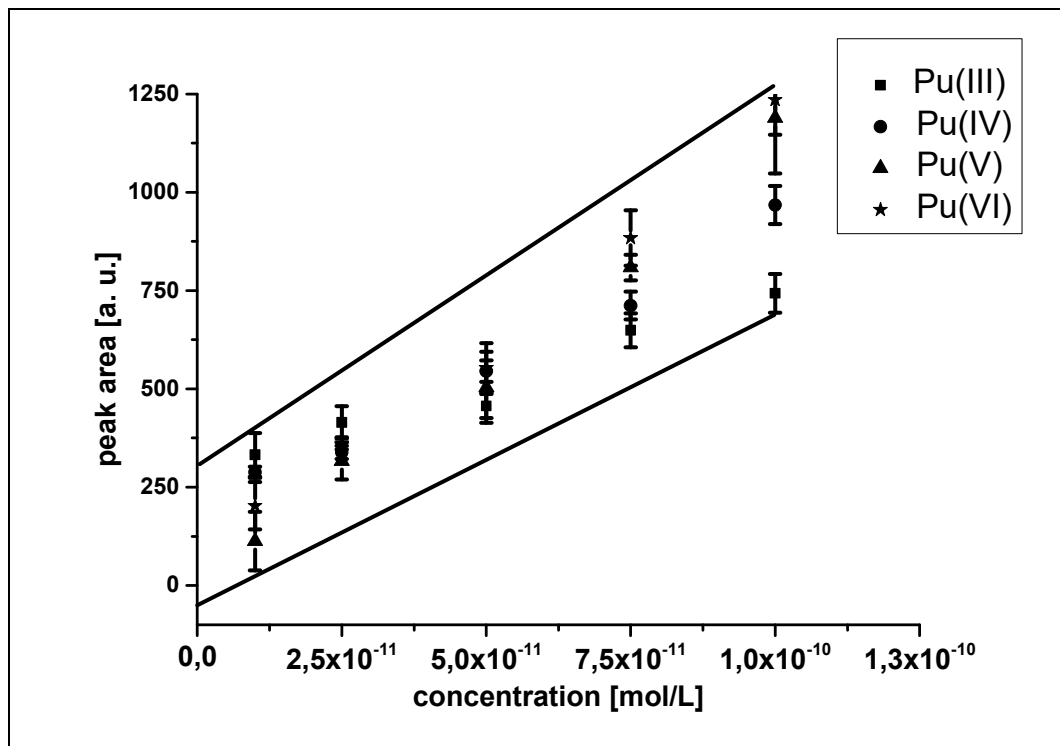


Abbildung 59: Kalibrationsgeraden von Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) in 1 mol·L⁻¹ HAc

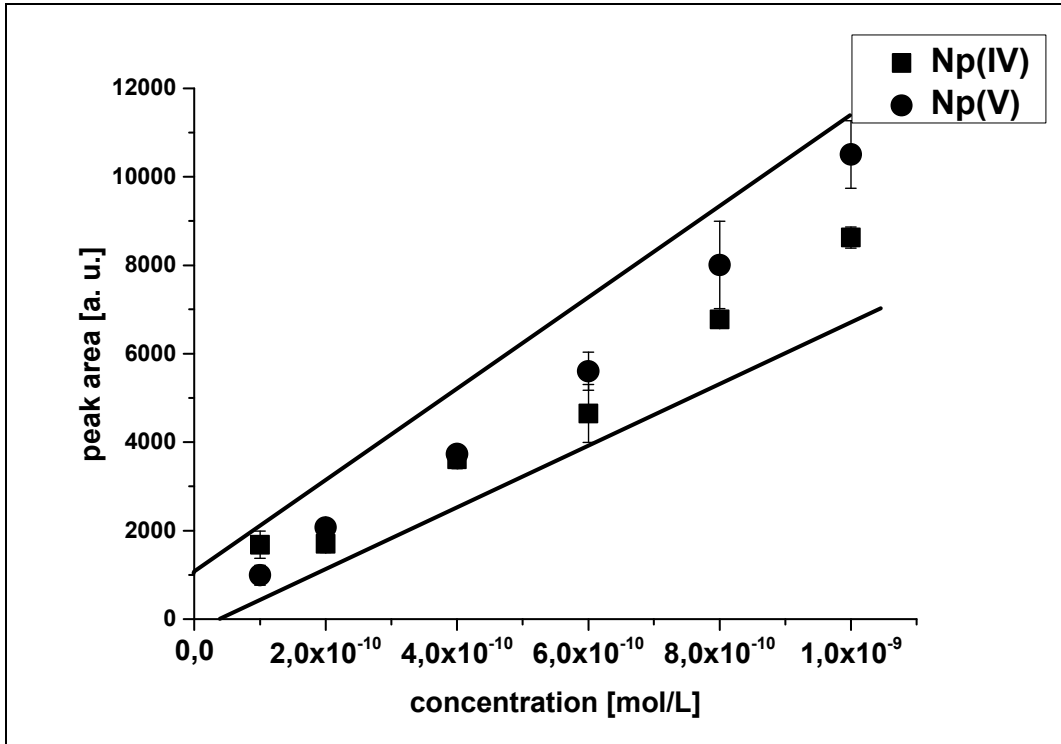


Abbildung 60: Kalibrationsgeraden von Np(IV) und Np(V) in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAC

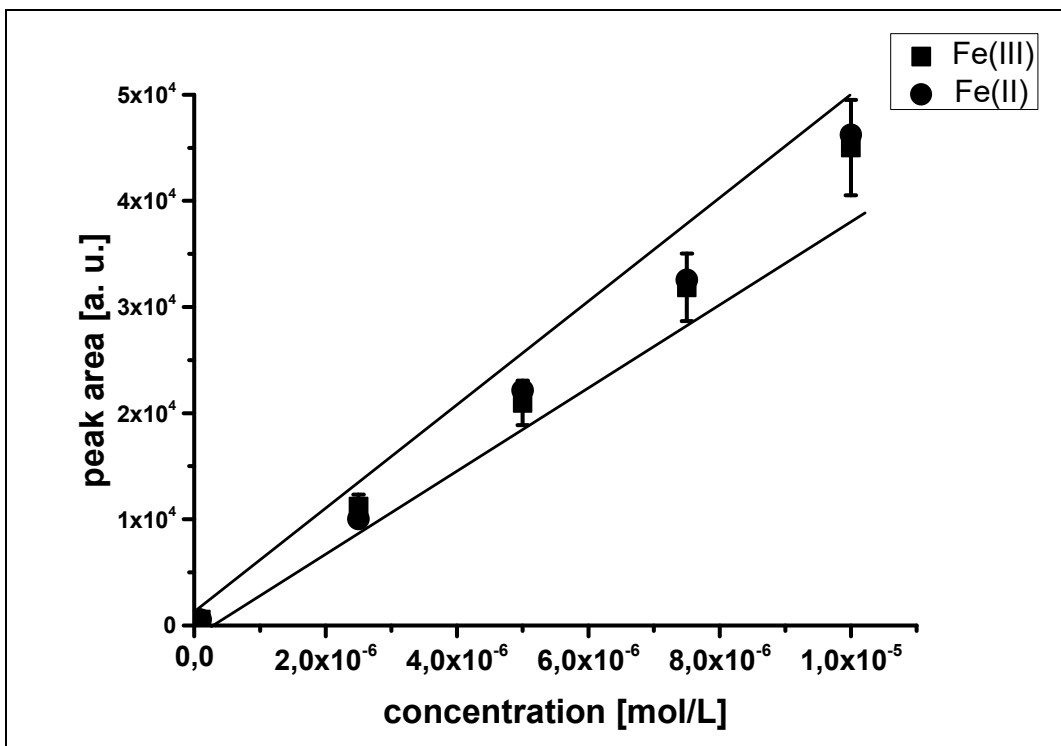


Abbildung 61: Kalibrationsgeraden von Fe(II) als Fe(II)phen_3^{2+} und Fe(III) als Fe(EDTA)^- in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAC

A.2 UV/Vis – NIR Daten[15]

Plutonium-oxidationsstufe	charakteristische Absorptionsbande [nm]	molarer Absorptionskoeffizient [mol·L⁻¹·cm⁻¹]
Pu(III)	600	35,3
	900	19,3
Pu(IV)	470	49,6
	655	34,4
	1070	27
Pu(V)	569	17,1
	775	9,87
Pu(VI)	831	550

A.3 Elektropherogramme der Kalibrationsstandards

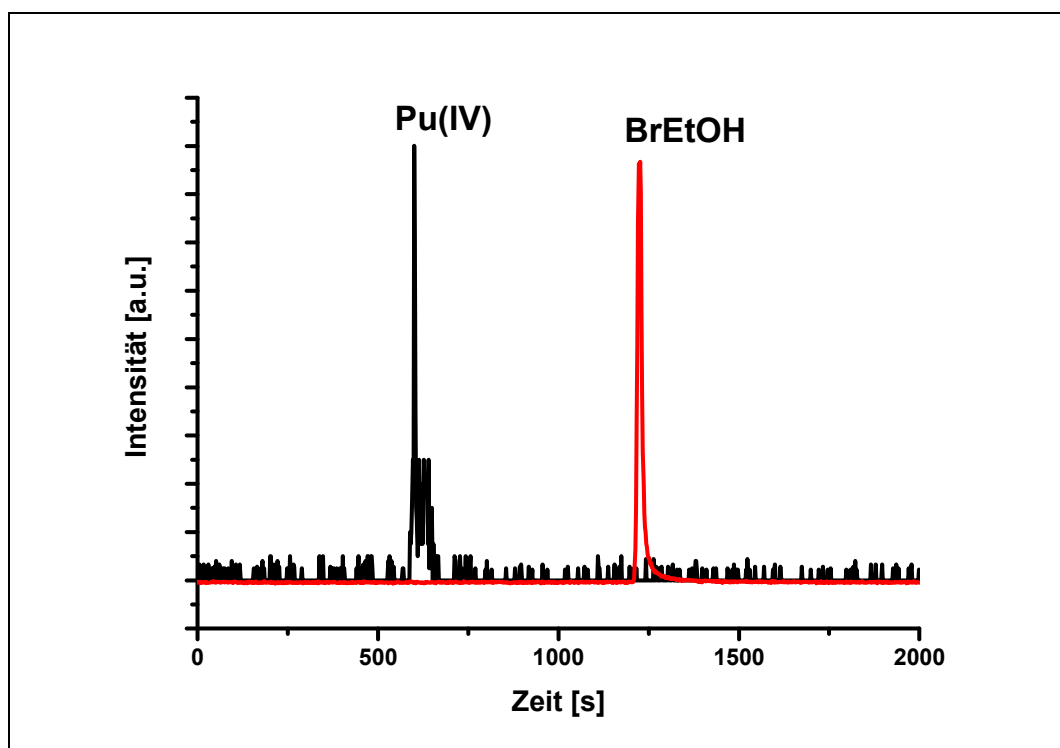


Abbildung 62: Elektropherogramm von Pu(IV) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)

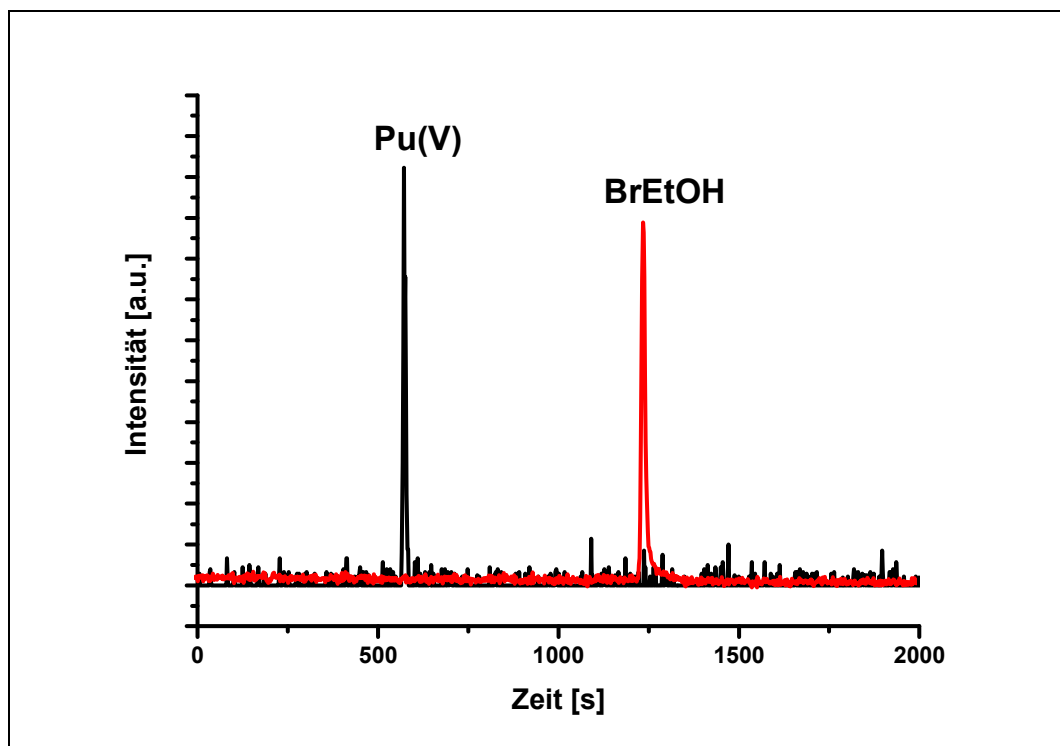


Abbildung 63: Elektropherogramm von Pu(V) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)

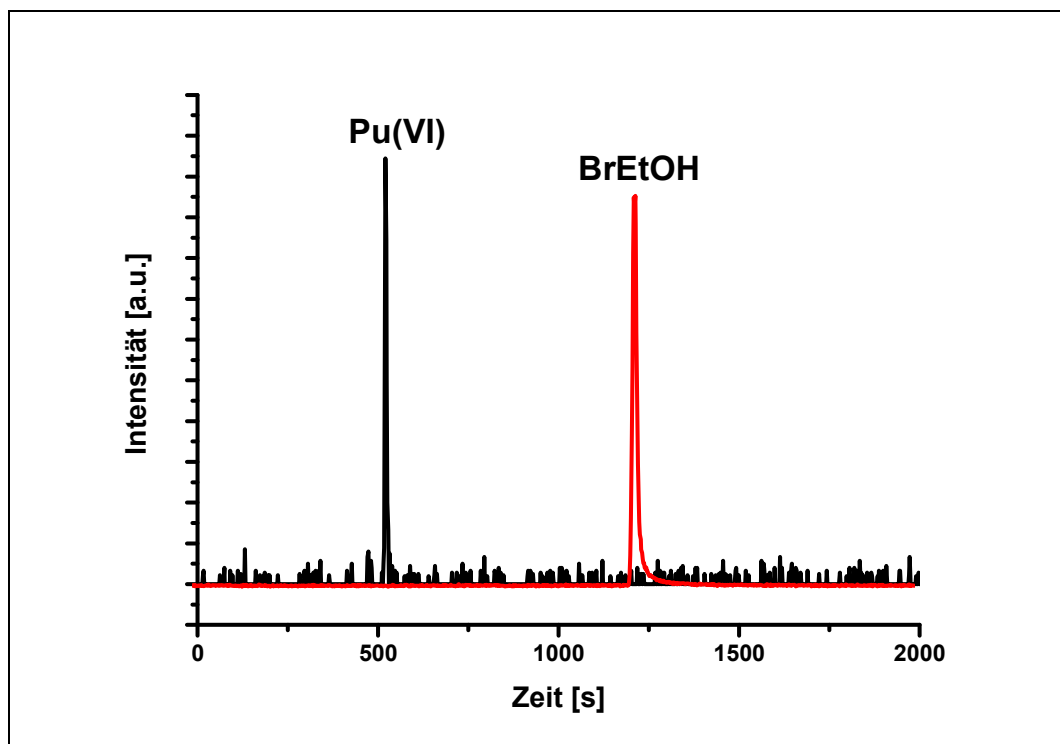


Abbildung 64: Elektropherogramm von Pu(VI) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)

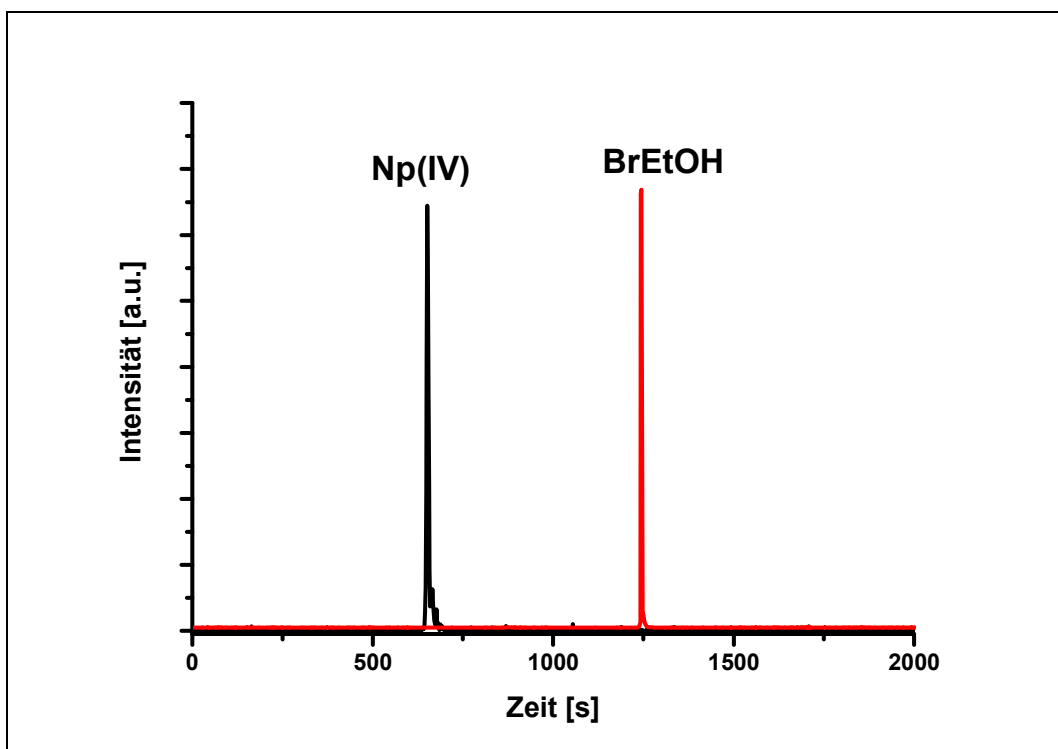


Abbildung 65: Elektropherogramm von Np(IV) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)

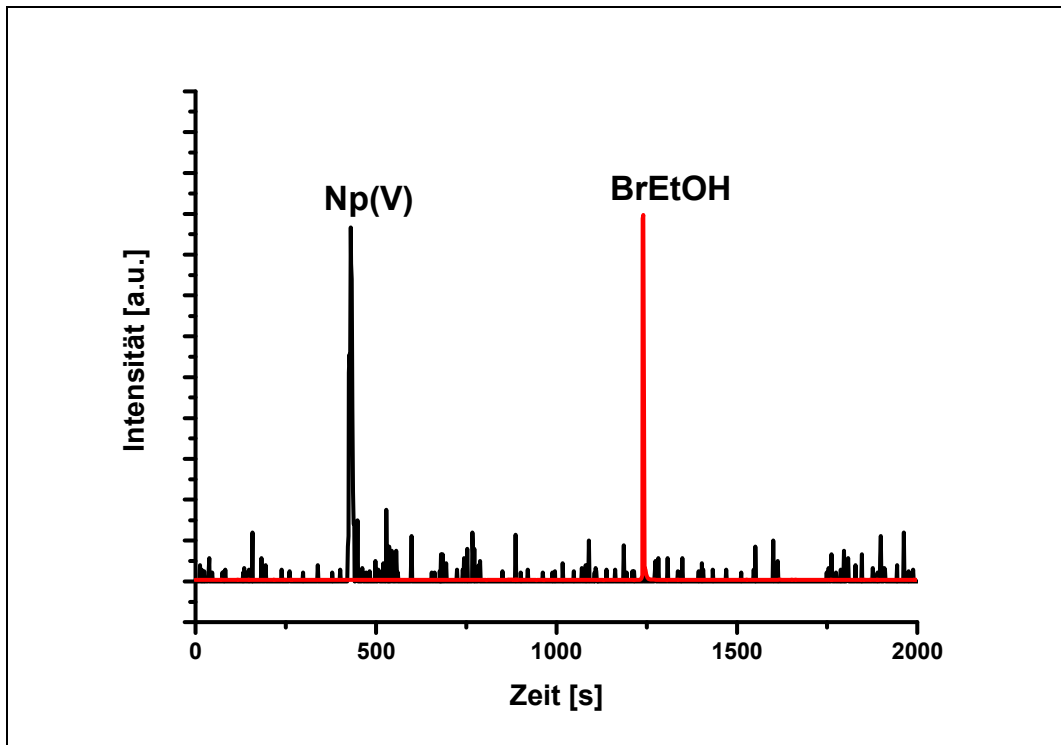


Abbildung 66: Elektropherogramm von Np(V) (schwarz) und dem Marker 2-Bromoethanol (rot)

11 PUBLIKATIONSLISTE

ISI/SCOPUS:

GRASER, C. H., BANIK, N. L., BENDER, K. A., LAGOS, M., MARQUARDT, C. M., MARSAC, R., MONTOYA, V. AND GECKEIS, H. (2015). Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Analytical chemistry*, 87(19), 9786-9794.

Vorträge:

GRASER, C. H., BANIK, N. L., LAGOS, M., MARQUARDT, C. M. AND GECKEIS, H. 2014. Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *24. ICP-MS Anwendertreffen und 11. Symposium Massenspektrometrische Verfahren Elementspurenanalyse*. Geesthacht, Germany, September 15-18.

GRASER, C. H., BANIK, N. L., LAGOS, M., MARQUARDT, C. M. AND GECKEIS, H. 2015. Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *15th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere (MIGRATION 2015)*, Santa Fe, NM, USA, September 13-18.

Poster:

GRASER, C. H., BANIK, N. L., LAGOS, M., MARQUARDT, C. M. AND GECKEIS, H. 2013. Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2013*, Darmstadt, Germany, September 01-04.

GRASER, C. H., BANIK, N. L., LAGOS, M., MARQUARDT, C. M. AND GECKEIS, H. 2014. Sensitive Redox Speciation of Iron, Neptunium, and Plutonium by Capillary Electrophoresis Hyphenated to Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry. *Key Topics in Deep Geological Disposal (Deutsche Arbeitsgemeinschaft Endlagerforschung, DAEF)*, Köln, Germany, September 24-26.