

Plutonium-Speziesanalytik mit Kapillarelektrophorese-ICP-MS

B. Kuczewski, J. Breuel, J. V. Kratz, G. Lehr, M. Mendel, U. Tharun, N. Trautmann
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Die Kapillarelektrophorese (CE) ist eine Trenntechnik, die in den letzten Jahrzehnten intensiv weiterentwickelt wurde und inzwischen breite Anwendung gefunden hat. Neben ihrem Einsatz in der Bioanalytik sind die Analytik kleinster Probenmengen und die Speziesanalytik anorganischer Ionen [1] wichtige Einsatzfelder. Diese Technik soll für die Trennung der verschiedenen Plutoniumspezies eingesetzt werden. Dazu wurde das in Abbildung 1 gezeigte Gerät geplant und gebaut.

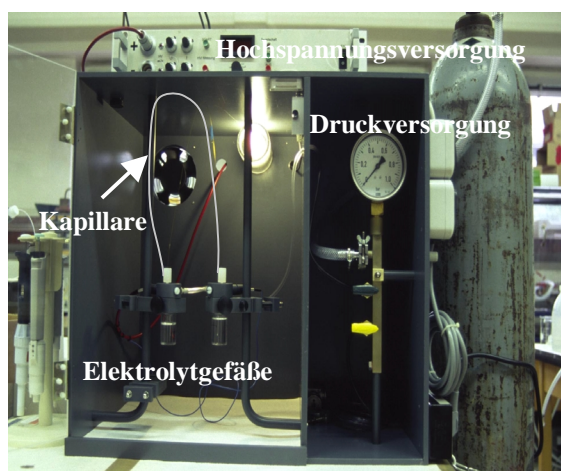


Abbildung 1: Kapillarelektrophoreseaufbau mit Spannungsversorgung und Druckversorgung

Die Hochspannung liefern zwei stufenlos regelbare Hochspannungsmodule (0 ± 30 kV, $0-300 \mu\text{A}$) der Firma ISEG, Rossendorf. Diese sind mit einer Sicherheitsschaltung versehen, die eine Berührung spannungsführender Teile verhindert. Das Anlegen der Elektrophoresespannung erfolgt mit einem maximalen Gradienten von etwa 2 kV/s . Das Hochspannungsgerät bietet die Möglichkeit, die anliegende Spannung und den Strom mit einer AD-Wandler Karte auf einem PC aufzuzeichnen. Klassische CE-Detektoren (UV/VIS-, Fluoreszenz- oder Leitfähigkeitsdetektoren) liefern für Plutonium keine hinreichend kleinen Nachweisgrenzen. Daher soll die Detektion der getrennten Plutoniumspezies mit einer ICP-MS unter Verwendung eines Kopplungsstückes [2] erfolgen. Die benötigten Flußraten für einen mikrokonzentrischen Zerstäuber werden über eine zusätzliche Elektrolytflüssigkeit angepasst. Die Ansaugung erfolgt automatisch durch den Sogeffekt des Verneblers und bedarf

keiner Pumpe. Durch eine geeignete Geometrie der CE-Kapillare und der Zuleitung des Zusatzelektrolyten wird ein Sog oder Rückdruck in die CE-Kapillare vermieden. Die elektrische Kontaktierung erfolgt ebenfalls über den Zusatzelektrolyten.

Die Probenaufgabe und das Spülen der Kapillare können sowohl über Höhenunterschiede der Elektrolytgefäße, als auch über ein Drucksystem mit Stickstoff erfolgen.

Aufgrund der Adsorptionseigenschaften des Plutoniums war es notwendig, alle mit der Plutoniumlösung in Kontakt kommenden Teile aus KEL-F oder PEEK zu fertigen. Die für die CE sonst üblichen Fused-Silica-Kapillaren können durch PEEK-Schläuche mit Innendurchmessern von 50 bzw. $100 \mu\text{m}$ ersetzt werden (Hersteller: Upchurch Scientific, Oak Harbor, Washington, USA).

Für die Trennung der Pu-Spezies in der Kapillarelektrophorese wird in die mit dem Elektrolyten gefüllte Kapillare eine kleine Zone der Analytlösung eingebracht. Bei angelegter Spannung erfolgt die Trennung auf Grund der unterschiedlichen Verhältnisse von Ladung zu Radius. Entscheidend ist dabei nicht der Ionen- sondern der Solvationsradius der einzelnen Analyten. Die verwendeten Feldstärken betragen bis zu 600 V/cm .

Die in der Literatur [3] bekannten Daten über effektive Ladung und effektiven Radius legen nahe, daß die Trennung der Spezies unter elektrophoretischen Bedingungen möglich sein sollte. Für die Trennung der Plutoniumoxidationsstufen muß die Einstellung der Redoxgleichgewichte langsam gegenüber der Trennzeit sein. Die schon beobachteten Redoxgleichgewichte bei der Umsetzung mit Huminsäure sind ebenfalls langsam genug gegenüber den erwarteten Trennzeiten von <20 min. An der Entwicklung eines geeigneten Elektrolytsystems wird zur Zeit gearbeitet.

Literatur:

- [1] Corr, J. J.; Anacleto, J. F.; *Anal. Chem.*, **68**, 2155 (1996).
- [2] Prange, A.; Schaumlöffel, D.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 452 (1999).
- [3] Choppin, G. R.; *Radiochim. Acta*; **32**, 43 (1983).