

Off-line Kopplung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie an die Kapillarelektrophorese zur Speziation der leichten Actiniden im Ultraspurenbereich

S. Bürger, N. L. Banik, R. A. Buda, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Das Verhalten der leichten Actiniden in der Umwelt ist in Hinblick auf die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle gerade bei sehr niedrigen Konzentrationen von besonderer Bedeutung. Dabei ist die Bestimmung der Oxidationsstufen entscheidend für die Vorhersage der chemisch-physikalischen Wechselwirkungen im jeweiligen geochemischen System und damit auch der Migration der Actiniden von einem möglichen Endlagerstandort bis in die Biosphäre.

Zur Speziation von Plutonium und Neptunium wurde dazu die Kopplung der Kapillarelektrophorese (CE) mit der ICP-MS entwickelt [1]. Die Oxidationszustände des Pu und Np werden in der CE aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungs-/Radius-Verhältnisse im Elektrolyten (1M AcOH) getrennt und die separierten Spezies in einem ICP-MS nachgewiesen. Es können damit die Oxidationszustände III, IV, V und VI des Plutoniums sowie IV und V des Neptuniums separiert werden. Eine Nachweisgrenze von unter 20 ppb oder $10^9 - 10^{10}$ Atome (ICP-QMS Agilent 4500) wird erreicht.

Weiterführend wird nun die Kopplung der CE mit der ultrasensitiven Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) entwickelt. Bei einer Nachweisgrenze von $\leq 10^7$ Atomen (isotopenselektiv) [2] soll so eine Verbesserung um bis zu 2 Größenordnungen gegenüber der CE-ICP-MS möglich sein. Damit wäre sowohl die Bestimmung der Oxidationsstufen sowie der Isotopenzusammensetzung für Plutonium im Ultraspurenbereich möglich.

Über die genaue Bestimmung der Retentionszeiten der verschiedenen Pu-Spezies mit der CE-ICP-MS können durch gezieltes Abschalten der an der Kapillare anliegenden Hochspannung die Vorlagen gewechselt und somit die aus der Kapillare austretenden Elektrolytfraktionen für die verschiedenen Oxidationszustände in separaten Vorlagen gesammelt werden. Das Abschalten der Hochspannung führt zwar zu einer Peakverbreiterung durch Diffusion, verändert aber die mittleren Migrationszeiten für die verschiedenen Oxidationszustände nur unwesentlich, so dass getrennte Fraktionen für Pu(III), Pu(V,VI) und für Pu(IV) genommen werden können (Abb. 1).

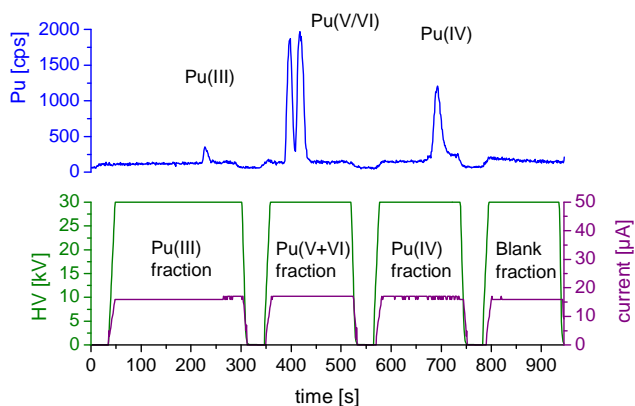


Abb. 1: Elektropherogramm mit den getrennten Pu-Spezies (oben) und zeitlicher Verlauf der Hochspannung (HV) und des Stroms an der Kapillare mit kurzzeitigen Unterbrechungen zur Fraktionierung (unten)

Im ersten Schritt wurden für höhere Plutoniumkonzentrationen (ca. 10^{11} Atome) die gesammelten Fraktionen mittels α -Spektroskopie bestimmt und dabei eine relativ gute Übereinstimmung mit Messungen der CE-ICP-MS erhalten: CE-ICP-MS: Pu(III): 30,9%, Pu(V+VI): 5,5%, Pu(IV): 63,6%; α -Spektroskopie: Pu(III): 31,9%, Pu(V+VI): 10,8%, Pu(IV): 57,2%. Desweiteren wurde die chemische Präparation aus Elektrolytfraktionen auf Tantal-Filamenten durch elektrolytische Abscheidung und Überziehen mit einer Titanschicht durch Sputtern erfolgreich mittels RIMS-Messungen getestet.

Als Nächstes sollen nun die Oxidationsstufenzusammensetzungen anhand von CE-getrennter Fraktionen mit der RIMS (für niedrige Konzentrationen) bestimmt und mit CE-ICP-MS Daten (für höhere Konzentrationen) verglichen werden. Ebenso muss die Bestimmung der Nachweisgrenze sowie der Reproduzierbarkeit von CE-RIMS-Messungen ermittelt werden. Ziel ist eine Anwendung der CE-RIMS-Methode auf Umweltproben unter geogenen Bedingungen.

Literatur:

- [1] Kuczewski, B. et al., Analytical Chemistry **75**, 6769-6774 (2003)
- [2] Grüning, C. et al., International Journal of Mass Spectrometry **235**, 171-178 (2001)