

CE-DAD-ICP-MS-Kopplung als Werkzeug zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Huminstoffen

Daniel Kutscher^{1,2}, R.A. Buda¹, J.V. Kratz¹, J. Bettmer²

1: Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

2: Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Durch die Kopplung von Kapillarelektrophorese (CE) mit einem Diodenarray-Detektor (DAD) und der ICP-MS wurde eine Methode entwickelt, freie Metallkationen von Humatkomplexen zu trennen und zu identifizieren. Am Anfang wurden nur Lanthanide untersucht, da ihre Chemie einfacher als die des Plutoniums ist, und die Elemente nicht radioaktiv sind, was die Handhabung erleichtert.

Da zwischen beiden Detektoren bauartbedingt eine Strecke von 15 cm liegt, muss die dadurch entstehende Zeitdifferenz in einem eigenständigen Experiment ermittelt werden, um Koinzidenz der Signale zu gewährleisten. Dies geschah durch eine Messung von Iodid und Iod. Das Ziel der Arbeit war die Bestimmung von $\log \beta$ -Werten für die Komplexierung von Lanthaniden mit Huminsäure.

Die Auswertung erfolgte nach dem von Kim und Czerwinski entwickelten Metal-Ion-charge-neutralization-model. Im Rahmen dieses Modells wird durch einen Korrekturfaktor, die sogenannte loading capacity, der pH-Wert, die Ionenstärke, und die Herkunft und Struktur der Huminsäure berücksichtigt, so dass die Ergebnisse unabhängig von der Art der Messung und auch des pH-Wertes sein sollten. Diese loading capacity wurde auf zwei Arten bestimmt, durch Ultrafiltration (UF) und ICP-MS, und durch die CE-DAD-ICP-MS-Kopplung.

Die Bestimmung mit UF lieferte Werte, die mit bisher publizierten Werten gut übereinstimmen, während die Bestimmung mit der CE-Kopplung die loading capacity systematisch zu niedrig bestimmt. Der Grund dafür ist, dass zur Bestimmung der loading capacity die Huminsäure mit Metall „überladen“ werden muss. Dadurch kommt es zur Kolloidbildung und zur Ausfällung der Huminsäure. Abbildung 1 zeigt die prozentualen Anteile der beiden Spezies bestimmt mit Ultrafiltration.

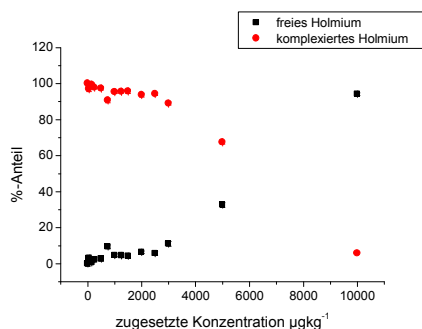


Abb.1: %-Anteile des komplexierten und des freien Metalls bestimmt mit Ultrafiltration

Die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten ($\log \beta$ -Werten) kann mit der CE-DAD-ICP-MS-Kopplung durchgeführt werden, da hier ein anderes Konzentrationsverhältnis zwischen Metall und Huminsäure vorliegt. Es sind aber ebenfalls Effekte zu beobachten, die auf die Beladung von Huminsäure mit dem Metallion zurückzuführen sind, wie z. B. starke Dissoziation des Komplexes während der Trennung. Infolge der hohen Beladung werden sowohl die „starken“ als auch die „schwachen“ Bindungsstellen der Huminsäure belegt.

Im elektrischen Feld der CE werden die schwach gebundenen Metallkationen dissoziiert, und finden sich als eigenständiger Peak im Elektropherogramm wieder (Peak 3 in Abb. 2). Dieser Effekt wird mit zunehmender Konzentration an Metall immer größer. Abbildung 2 zeigt verschiedene Trennungen von Europium und Eu-Humat-Komplexen. Peak 1 stellt dabei den Komplex dar, Peak 2 ist mit dem EOF bewegtes Metall, das sich von starken Bindungsstellen gelöst hat, und Peak 4 ist das eigentliche freie Metallion.

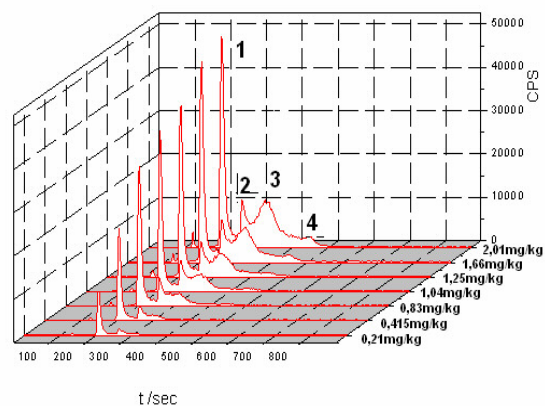


Abb.2: Trennung von Eu^{3+} und Eu-Humat bei verschiedenen Konzentrationen von Eu

Die daraus bestimmten $\log \beta$ -Werte liegen bei $5,2 \pm 0,06$. Sie sind leider etwas kleiner als bisher publizierte Werte, liegen aber in einem viel versprechendem Bereich. Für andere Elemente (Sm, Gd) steht die Bestimmung noch aus.

Literatur:

- [1] Buda, R. A. (2006): Speciation of Pu (III) in the Environmental System Humic substances-Groundwater-Kaolinite Doktorarbeit, Universität Mainz
- [2] Franz, C. (1995): Wechselwirkung von Americium (III) und Samarium in sehr geringen Konzentrationen mit Huminsäure Doktorarbeit, Universität Mainz