

CE-(DAD)-ICP-MS zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für die Komplexierung von Lanthanoiden mit Huminsäure

E. Gromm, R.A. Buda, J.V. Kratz, T. Wunderlich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz

In den bereits bestehenden Aufbau der CE-DAD-ICP-MS-Kopplung wurde ein neues Zerstäubersystem integriert. Mit diesem Kopplungssystem wurden Komplexbildungskonstanten ($\log \beta$) für die Komplexierung von Lanthanoiden mit Huminsäure bestimmt.

In früheren Arbeiten konnte die grundsätzliche Eignung der CE-DAD-ICP-MS-Kopplung^[1] beziehungsweise CE-ICP-MS-Kopplung^[2,3] für die Bestimmung von $\log \beta$ -Werten unter Beweis gestellt werden. Dazu werden mittels Kapillarelektrophorese (CE) die freien von den komplexierten Metallionen getrennt und die einzelnen Spezies mittels Dioden-Array-Detektor (DAD) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) detektiert. Ausgehend von den Anteilen an freiem und gebundenem Metall wird $\log \beta$ nach dem „metal ion charge neutralisation model“ (CNM)^[4] berechnet.

Für die Kopplung des Kapillarelektrophorese-Systems „ α -CENTAURI NG“ mit der ICP-MS „7500ce“ der Firma Agilent wurde ein „total consumption“-Zerstäuber „MiraMist CE“ der Firma Burgener Research angeschafft. Das Prinzip der Kopplung ist gleich dem etablierten System^[1], jedoch wird hier der Zusatzelektrolyt nicht vom Zerstäuber selbst angesaugt, sondern mittels einer Spritzenpumpe zugeführt. Im Vergleich zu anderen Zerstäubern ist für die Zerstäubung eine wesentlich geringere Flüssigkeitsmenge ($\leq 10 \mu\text{L}/\text{min}$) notwendig. Das Aerosol, und somit der Analyt, wird vollständig ins Plasma überführt. Auf diese Weise kann eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erreicht werden. Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau der CE-ICP-MS-Kopplung mit dem neuen Zerstäubersystem.

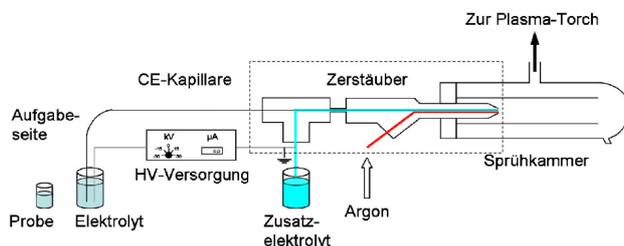


Abbildung 1. Schematischer Aufbau der CE-ICP-MS-Kopplung mit „MiraMist CE“-Zerstäuber

Zur Bestimmung von $\log \beta$ muss ein Korrekturfaktor, die „loading capacity“ LC, für die vorgegebenen Reaktionsbedingungen (pH, Ionenstärke, Art der Huminsäure) bekannt sein oder experimentell ermittelt werden. Zur Bestimmung der LC wurden bei konstanter Huminsäurekonzentration (100 ppm) unterschiedliche Mengen an Holmium (10 ppb bis 5 ppm) zugesetzt. Der pH-Wert (4,3) sowie die Ionenstärke (0,1 M; NaClO_4) wurden bei allen Proben dieser Messreihe konstant

gehalten. Die Trennungen selbst wurden ebenso unter jeweils gleichen Bedingungen (Acetatpuffer (0,1 M Essigsäure, 0,01 M Natriumacetat; pH 3,7) als Elektrolyt, Trennungsspannung 30 kV, Trenndruck 250 mbar) durchgeführt.

Durch Integration des neuen Zerstäubersystems konnte eine Steigerung der Empfindlichkeit der CE-ICP-MS-Kopplung um eine Größenordnung erreicht werden.

Die Bestimmung des LC-Wertes ist mit dem vorhandenen System nur bedingt möglich. Hier zeigte sich eine deutliche Abweichung vom erwarteten Wert. Die Trennung der einzelnen Spezies konnte noch nicht optimiert werden. Dadurch ist es nicht möglich in einem zur Bestimmung des LC-Wertes geeigneten Bereich des Konzentrationsverhältnisses von Metall zu Huminsäure (hohe Beladung) die Anteile an komplexiertem und freiem Metall zu bestimmen. Bei der Optimierung der Trennparameter müssen daher noch weitere Arbeiten geleistet werden.

Über die alternativ mit Ultrafiltration und ICP-MS bestimmte pH-Abhängigkeit des LC-Wertes der Aldrich-Huminsäure konnte ein den Bedingungen entsprechender LC-Wert abgeschätzt werden. Die damit ermittelte Komplexbildungskonstante $\log \beta$ ($6,01 \pm 0,26$) fügt sich sinnvoll in die Reihe der bereits in der Literatur beschriebenen $\log \beta$ -Werte ein.

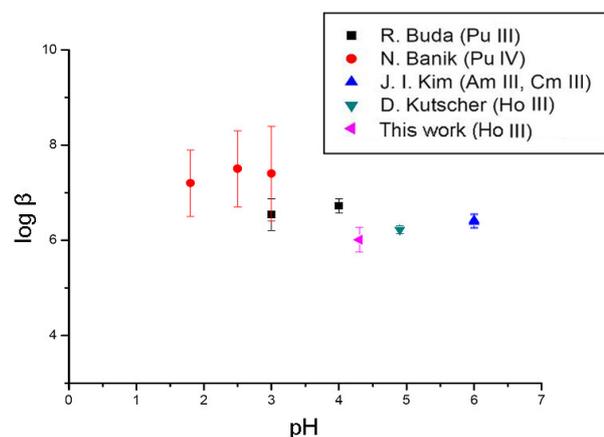


Abbildung 2. Log β -Literaturwerte für die Komplexierung von drei- und vierwertigen Lanthanoiden und Actinoiden durch Aldrich-Huminsäure

Referenzen

- [1] D. Kutscher, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz 2007.
- [2] R. Kautenburger, K. Nowotka, H. P. Beck, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 1416-1422.
- [3] K. Nowotka, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2007.
- [4] J. I. Kim, K. R. Czerwinski, *Radiochim. Acta* **1996**, *73*, 5-10.