



Institut für Radioökologie und Strahlenschutz Leibniz Universität Hannover

Masterarbeit

Massenspektrometrische und spektroskopische Untersuchungen an Actinid-Carboxylatkomplexen in Lösung

Mareike Daniel

Matrikel-Nr: 2493350

28. Juni 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gunnar Friege

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben.

Hannover, den 28.06.2013

Danksagung

Die vorliegende Masterarbeit wurde von Dezember 2012 bis Juni 2013 unter der Leitung von Prof. Dr. Clemens Walther am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Ich bedanke mich recht herzlich für die Chance an einem so interessanten Thema arbeiten zu dürfen und damit meinen Horizont zu erweitern.

Ein besonderer Dank geht an Michael Steppert, der auch vor September Zeit gefunden hat sich mit meinen kleinen und großen Problemen zu beschäftigen und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich habe mich super betreut gefühlt. Vor allem möchte ich mich dafür bedanken, dass du dich, als die Zeit knapp wurde und ich eigentlich schon lange mit Schreiben angefangen haben sollte, ins Labor gestellt hast und für mich noch Messungen aufgenommen hast. Ohne dich wäre ein runder Abschluss der Arbeit nicht möglich gewesen.

Meijie Cheng danke ich für die Einführung in den Umgang mit "Traude" und dafür, dass sie mit mir die stöchiometrischen Berechnungen gemacht hat, damit ich nichts Falsches zusammenbraue. Ihr und Claudia König möchte ich außerdem für eine nette und entspannte Atmosphäre im Büro danken.

Gabsch sei lieben Dank für die fürsorgliche Betreuung im I-Trakt und dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest.

Bei Linda Hamann möchte ich mich für das erste Korrekturlesen bedanken und dass du mir schon wieder erklären musstest, welche Formulierungen "man" in einer wissenschaftlichen Arbeit tunlichst vermeiden sollte.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des IRS für eure offene und herzliche Aufnahme in eure Runde und dass ihr immer für Fragen oder einen Plausch an der Espresso-Maschine zugänglich wart. Es war ein sehr angenehmes Arbeitsklima, das an der Uni Hannover seines Gleichen sucht.

Ein großer Dank geht an Benny, der mich jeden Tag aufs Neue motivierte und aufbaute, wenn es mal wieder nicht so gut lief, der meine schlechte Laune ertrug und mich jeden Abend mindestens einmal zum Lächeln brachte.

Ich bedanke mich auch bei den vielen anderen Freunden, die mir immer wieder versichert haben, dass ich es schaffe, auch wenn ich mal wieder nicht an mich glaubte. Euer Vertrauen ist meine Stärke.

Zum Schluss möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, die mich so gut es ging unterstützte.

Für Opa Kurt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleit	Einleitung					
2	Kenntnisstand						
	2.1 La	nthar	nide und Actinide	3			
	2.1.1	Lar	nthanide und Actinide im PSE	3			
	2.1.2	Aqı	uatische Chemie von Lanthanide und Actiniden	6			
	2.1.3	Ura	an	7			
	2.2 Kle	eine c	organische Liganden	8			
	2.2.1	Car	rboxylatliganden	9			
	2.3 Ma	assen	spektrometrie	10			
	2.3.1	lon	enquelle: nano-Elektrospray-Ionisation	11			
	2.3.2	Ana	alysator: Reflektor-Flugzeitanalysator	14			
	2.3.3	Def	tektor: Micro-Channel-Plate und Szintillator	16			
	2.3.3	3.1	Micro-Channel-Plate	16			
	2.3.3	3.2	Szintillator	17			
	2.4 Ze	itauf	gelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie	17			
3	3 Experimenteller Teil			21			
	3.1 Pr	obenl	herstellung	21			
	3.1.1	Ura	anyl	21			
	3.1.2	Eur	ropium	21			
3.2 pH-M		l-Mes	ssung	21			
3.3 nano-ESI TOF MS		no-ES	SI TOF MS	22			
	3.4 TR	LFS		22			
4	Ergebr	isse.		24			
4.1 Uran(VI)							
4.1.1 Massenspektrometrische Untersuchungen der Acetatkoordination an							
	Uran(VI)						
4.1.1.1 Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 3,1			Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 3,1	26			
	4.1.3	1.2	Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 4,2	28			
4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen der Acetatkoordination an Uran(VI							

		4.1.2.1	Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 3,1	30			
		4.1.2.2	Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) um pH 4	31			
		4.1.2.3	Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 5	32			
		4.1.2.4	Lebensdauer-Messungen bei pH 3,1	32			
		4.1.2.5	Lebensdauer-Messungen um pH 4	33			
		4.1.2.6	Lebensdauer-Messungen bei pH 5	34			
	4.2	Europiu	m(III)	35			
	4.	2.1 Mas	ssenspektrometrische Untersuchungen der Acetatkoordination an				
Europium(III)							
		4.2.1.1	Acetatkoordination an Europium(III) bei pH 3,1	36			
		4.2.1.2	Acetatkoordination an Europium(III) um pH 4	39			
		4.2.1.3	Acetatkoordination an Europium(III) um pH5	42			
5	D	iskussion		46			
	5.1	Untersu	chungen der Acetatkoordination an Uran(VI)	46			
	5.2	Untersu	chungen der Acetatkoordination an Europium(III)	53			
	5.3	Vergleic	h der Acetatkoordination von Uran(VI) und Europium(III)	58			
6	А	usblick		60			
Abbildungsverzeichnis61							
Tabellenverzeichnis64							
Literaturverzeichnis							

1 Einleitung

Neben der natürlichen und zivilisatorischen Strahlenexposition des Menschen kann es durch zusätzlichen Eintrag von Radionukliden in die Umwelt zur weiteren Erhöhung der Strahlenexposition des Menschen kommen. Dies geschieht zum Beispiel durch den Uranbergbau [1, 2] oder durch Unfälle in kerntechnischen Anlagen (z. B. bei den Reaktorunfällen von Tschernobyl und Fukushima). Zur verlässlichen Abschätzung dieser zusätzlichen Strahlenexposition durch Radionuklide, die durch Störfälle in die Umwelt gelangen, ist es wichtig, deren Verhalten in der Umwelt zu verstehen. Hierbei spielen insbesondere die Prozesse, bei denen in Böden befindliche Radionuklide über Pflanzen aufgenommen werden, eine wichtige Rolle, da diese anschließend in den Nahrungskreislauf gelangen können. Deswegen ist es von besonderem Interesse, das Verhalten von Radionukliden im Boden und der Biosphäre zu verstehen.

In der Natur vorkommende kleine organische Liganden können großen Einfluss auf die Löslichkeit und Mobilität von Actiniden haben. Diese werden von Pflanzen produziert und in den Boden abgegeben um die Nährstoffzufuhr in die Pflanze zu gewährleisten. Kommt es zu einer Komplexierung von Actiniden mit diesen organischen Liganden, kann die Mobilität und Löslichkeit der Actiniden erhöht sowie ihre Aufnahme in die Pflanze begünstigt werden. Die Actiniden können somit potentiell bioverfügbar werden.

Insbesondere in Böden und Pflanzenexsudaten vorkommende organische Säuren, wie z.B. Essigsäure und Zitronensäure, weisen aufgrund ihrer funktionellen Carboxylgruppen eine hohe Bindungstendenz zu hoch geladenen Metall-Ionen auf. Bei umweltrelevanten pH-Werten zeigen diese Metall-Ionen jedoch auch eine ausgeprägte Tendenz zur Hydrolyse. Aufgrund der zu erwartenden gemischten Komplexe ist eine Speziation mittels indirekter Methoden wie der vielfach zur Anwendung kommenden coulometrischen oder potentiometrischen Titration nur schwierig zu bewerkstelligen. Daher mangelt es an verlässlichen Daten zur Speziation von gemischten Actinid-Hydroxo-Carboxylatkomplexen in wässriger Lösung.

Es ist wichtig, die gebildeten Spezies bei der Komplexierung von Actinid-Ionen mit Carboxylatliganden in wässriger Lösung umfassend zu charakterisieren und die entstehenden Spezies abhängig vom pH-Wert der Lösungen zu quantifizieren. Insbesondere gilt die Fragestellung den gemischten Spezies und wann oder in wie weit organische Liganden die Bildung von Hydrolyseprodukten unterdrücken. Die umfassende Charakterisierung und Quantifizierung aller Spezies unter umweltrelevanten Bedingungen ist ein erster Schritt, die Mechanismen, die zu einer Mobilisierung in Böden und einer nachfolgenden Aufnahme in Pflanzen führen, aufzuklären.

Das Komplexierungsverhalten von Acetat mit U(VI) und Eu(III) als Analogon für Am(III) und Cm(III) in wässrigen Lösungen wird mittels nano-Elektrospray-Ionisations-Flugzeit-

Massenspektrometrie (nano-ESI TOF MS) und zeitaufgelöster Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht.

Die nano-ESI TOF MS ist eine sanfte Ionisationsmethode, mit der sich Ionen aus Lösungen in die Gasphase überführen lassen. Dabei lassen sich alle in Lösung vorhandenen, geladenen Spezies charakterisieren, quantifizieren und auch stark unterdrückte Spezies eindeutig anhand ihres charakteristischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses nachweisen. Diese Methode wurde bereits erfolgreich zur Charakterisierung der Hydrolyseprodukte der zu untersuchenden Metall-Ionen eingesetzt [3–5].

Die zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) ist eine gängige Speziationsmethode im Spurenbereich. Mittels TRLFS können Rückschlüsse auf die chemische Umgebung fluoreszierender Ionen wie z.B. U(VI) und Eu(III) gezogen werden [6].

Kenntnisstand

2 Kenntnisstand

Im folgenden Kapitel wird eine Grundlage geschaffen, um die Interpretation der eigenen Befunde in den größeren Rahmen gegenwärtiger wissenschaftlicher Erkenntnisse einzuordnen. Dafür werden zuerst die chemischen Eigenschaften der Lanthanide und Actinide im Allgemeinen (Kap. 2.1) und später des Urans im Besonderen (Kap. 2.1.3) dargestellt. Weiterhin wird auf die Bedeutung der organischen Liganden (Kap. 2.2) und im Speziellen der Carboxylatliganden (Kap. 2.2.1) eingegangen. Abschließend werden die verwendeten Messmethoden der Elektrospray-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (Kap. 2.3) sowie der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (Kap. 2.4) beschrieben.

2.1 Lanthanide und Actinide

Die chemischen Eigenschaften von Actiniden, speziell deren Oxidationszustand, spielen für die Komplexierung mit organischen Liganden eine wichtige Rolle. Das Verhalten von Actiniden in wässriger Lösung, z.B. auch Konkurrenzreaktionen mit anorganischen Liganden sowie Hydrolyse und ggf. Polymerisierung, ist dabei von großer Bedeutung. Da die Untersuchungen an radioaktiven Actiniden nur mit großem Mehraufwand realisierbar sind, betrachten wir ebenfalls homologe Elemente. Dabei stellen Lanthaniden ein gutes Analogon zu den schweren dreiwertigen Actiniden mit Ordnungszahlen Z \geq 95 dar.

2.1.1 Lanthanide und Actinide im PSE

Als Lanthanide werden die Elemente jenseits des Lanthan (Z = 57) bezeichnet, also Cer (Z = 58) bis Lutetium (Z = 71). Als Actinide werden die Elemente jenseits des Actinium (Z = 89) bezeichnet, also Thorium (Z = 90) bis Lawrencium (Z = 103). Diese beiden Elementgruppen bilden zusammen den sogenannten f-Block im Periodensystem der Elemente (PSE). Bei den Lanthaniden wird die 4f-Schale und bei den Actiniden die 5f-Schale aufgefüllt. Die namensgebenden Elemente Lanthan und Actinium besitzen zwar keine f-Elektronen in der Valenzschale, werden dennoch manchmal dazu gezählt.

Die chemische Ähnlichkeit der beiden Gruppen tritt erst in der zweiten Hälfte des f-Blocks auf. Lanthanide kommen bis auf wenige Ausnahmen in der stabilen Oxidationsstufe +III vor. Die Ausnahmen bilden die Lanthanide, bei denen halbvolle oder volle f-Schalen gebildet werden können (Abb. 2.1).



Abb. 2.1: Stabile Oxidationsstufen der a) Lanthanide und b) Actinide [7]

Die stabilen Oxidationsstufen der Actiniden sind in der ersten Hälfte des f-Blocks vielfältiger. Es treten teilweise bis zu vier stabile Oxidationsstufen gleichzeitig auf. Es werden Oxidationsstufen bis +VII erreicht. Bei den Actiniden ist die Energiedifferenz zwischen den 5f- und 6d-Unterschalen so gering, dass die f-Elektronen an den chemischen Bindungen beteiligt sein können. Damit können deutlich höhere Oxidationsstufen erreicht werden. Wenn die Ordnungszahl steigt, nimmt die Energiedifferenz zwischen den beiden Unterschalen zu. Bei den Actiniden in der zweiten Hälfte des f-Blocks übersteigt die Energiedifferenz zwischen den Unterschalen sogar die der Lanthanide und es tritt ausschließlich die stabile Oxidationsstufe +III auf [8].

Mit steigender Ordnungszahl nehmen die Ionenradien der Lanthaniden und Actiniden kontinuierlich ab. Dieses Phänomen nennt man Lanthanid-Kontraktion (Abb. 2.3). Es entsteht dadurch, dass die f-Unterschale nahe am Kern liegt und die Kernladung schlechter gegenüber anderen Schalen abgeschirmt wird [9].



Abb. 2.2: Radialverteilung der Elektronen eines 4f- (oben) und eines 5f-Elements (unten) [10]



Abb. 2.3: Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden, Lanthanidkontraktion [8]

2.1.2 Aquatische Chemie von Lanthanide und Actiniden

Wie bereits erwähnt, ist bei Lanthaniden bis auf wenige Ausnahmen nur die Oxidationsstufe +III in wässriger Lösung stabil. Aufgrund der Vergleichbarkeit der chemischen Eigenschaften von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden, wird in dieser Arbeit Eu(III) repräsentativ für die dreiwertigen Actiniden betrachtet.

Die Actiniden kommen in den Oxidationsstufe +III bis +VII vor, wobei die Oxidationsstufe +VII selten ist. Die Oxidationsstufen +III und +IV sind stark hydratisierte Kationen (An^{3+}, An^{4+1}) . Die Oxidationsstufen +V und +VI entstehen durch Hydrolyse (AnO_2^+, AnO_2^{2+}) . Hierbei werden kovalente Bindungen mit Sauerstoffatomen aus der Hydrathülle eingegangen. Sie werden Actinyl-Ionen genannt [11].



Abb. 2.4: Bildung von Aquo-Ionen von Actiniden unterschiedlicher Oxidations-Stufen am Beispiel von Pu [12].

Actinyl-Ionen treten bei den Actiniden Plutonium, Neptunium und Uran auf. Sie sind beinahe linear und symmetrisch aufgebaut sowie kinetisch und thermodynamisch äußert stabil. Durch die kovalente Bindung und der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs ist die positive Ladung nicht gleichmäßig über das Actinyl-Ion verteilt und die effektive Ladung des Actinids nimmt ab. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Oxidationsstufen: An⁴⁺ > AnO₂²⁺ > An³⁺ > AnO₂⁺ [13].

Bei den Actiniden der Oxidationsstufe +III werden ab pH 6 einfach und zweifach hydrolysierte Spezies gebildet $(An(OH)^{2+}, An(OH)_2^+)$. Ab pH 8,5 tritt auch die dreifach hydrolysierte Spezies auf $(An(OH)_3)$, die die Löslichkeit des Actinids bestimmt. In der Oxidationsstufe +IV ist die Hydrolyse aufgrund der hohen effektiven Ladung teilweise bereits bei pH < 1 anzutreffen. Es bilden sich monomere und polymere Hydrolyse-spezies, die zu großen Agglomeraten oder Festphasen wachsen können. Diese Actiniden weisen daher die niedrigste Löslichkeit auf. Actinide der Oxidationsstufe +V hydrolysieren erst bei pH 8-9. Es wird lösliches AnO₂OH gebildet. Die Oxidationsstufe +VI bildet monomere, dimere sowie (im Fall von Uran) trimere Hydrolysespezies.

¹ Nur bei sehr hohen Säurestärken und mit nichtkoordinierenden Anionen, z.B. Perchlorsäure

Dreiwertige Lanthanide gehören wie auch sechswertige Actinide zu den harten Pearsonsäuren. Das bedeutet, dass sie kleine, hoch geladene und schlecht polarisierbare Ionen bilden. Nach dem HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases) sollten sie bevorzugt Komplexe mit harten anionischen Liganden oder Liganden mit harten Donoratomen, wie Hydroxidliganden, Carbonatliganden oder Carboxylatliganden, bilden [14].

2.1.3 Uran

Uran kann in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen +III bis +VI vorkommen. Dabei ist das Uranyl-Ion $UO_2^{2^+}$ am stabilsten. Liganden mit freien Elektronenpaaren werden sehr stark an das Metall-Ion gebunden, aufgrund dessen es in wässriger Lösung hydrolysiert. In Anwesenheit von CO_2 werden Carbonat-Liganden gebunden [15]. Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt analog zur effektiven Ladung ab:

U(IV) > U(VI) >> U(III) > U(V) [7].

In der Oxidationsstufe +VI werden monomere, dimere, trimere und tetramere Hydrolysespezies gebildet. In Abb. 2.5 sind diese Spezies mit den zugehörigen Stabilitätskonstanten für I = 0 und 25 °C zusammengefasst und in Abb. 2.6 ist der mit diesen Daten berechneten Speziationsplot dargestellt [16–18].

Reaktion	$\log^* \beta_{p,q}^0$
$UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+$	-5.25
$UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_2(aq) + 2H^+$	-12.15
$\mathrm{UO}_{2}^{2+} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{OH})_{3}^{-} + 3\mathrm{H}^{+}$	-20.25
$\mathrm{UO}_{2}^{2+} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{UO}_{2}(\mathrm{OH})_{4}^{2-} + 4\mathrm{H}^{+}$	-32.40
$2\mathrm{UO}_2^{2+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons (\mathrm{UO}_2)_2\mathrm{OH}^{3+} + \mathrm{H}^+$	-2.7
$2\mathrm{UO}_2^{2+} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons (\mathrm{UO}_2)_2(\mathrm{OH})_2^{2+} + 2\mathrm{H}^+$	-5.62
$3\mathrm{UO}_2^{2+} + 5\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons (\mathrm{UO}_2)_3(\mathrm{OH})_5^+ + 5\mathrm{H}^+$	-15.55
$3\mathrm{UO}_2^{2+} + 7\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons (\mathrm{UO}_2)_3(\mathrm{OH})_7^- + 7\mathrm{H}^+$	-32.7
$4\mathrm{UO}_2^{2+} + 7\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons (\mathrm{UO}_2)_4(\mathrm{OH})_7^+ + 7\mathrm{H}^+$	-21.9

Abb. 2.5: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der U(VI)-Hydrolyseprodukte für I = 0 und 25°C [19]



Abb. 2.6:Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) mit [U] = 0,05 mmol/L in
HCIO4 bei I = 0. Stabilitätskonstanten aus [17]; Plot aus [19]

Die meisten Daten zu den Hydrolysespezies von U(VI) wurden mit indirekten Methoden wie coulometrischer Titration, potentiometrischer Titration sowie Löslichkeitsexperimenten ermittelt. Weiterhin wurden Speziationsuntersuchungen mit spektroskopischen Methoden wie EXAFS [20, 21], TRLFS [22] oder Raman-Spektroskopie [23–25] durchgeführt.

Ein direkter Nachweis der Hydrolysespezies kann mittels ESI MS [26–28] oder nano-ESI MS [5, 19] erfolgen.

In wie weit organische Liganden die Hydrolysespezies beeinflussen, soll in dieser Arbeit untersucht werden.

2.2 Kleine organische Liganden

Liganden sind Anionen oder Moleküle, die über ein einsames Elektronenpaar verfügen. In einer Komplex-Verbindung stellen sie ihr einsames Elektronenpaar für eine Bindung zur Verfügung. Dabei wirken sie wie eine Lewis-Base und das Zentralatom, an das sie koordiniert sind, wirkt als Lewis-Säure. Die Art der Bindung liegt zwischen kovalent bis hin zu überwiegend ionisch [29].

2.2.1 Carboxylatliganden

Zu den Carboxylatliganden gehören zum Beispiel Acetat oder Citrat. Sie entstehen im Zellmetabolismus der Pflanzen und werden in den Boden abgegeben um Nährstoffe aufzunehmen. Die anthropogene Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verfügt ebenfalls über eine Carboxylgruppe und kann die Löslichkeit und Mobilität von Actiniden beeinflussen. Dem HSAB-Prinzip folgend (siehe 2.1.2) weisen diese Liganden aufgrund der Carboxylgruppe mit seinen harten Sauerstoffatomen eine hohe Bindungstendenz zu hoch geladenen Metall-Ionen auf, worunter, wie oben diskutiert, auch die dreiwertigen und sechswertigen Actiniden zählen.



Abb. 2.7: Einige Säuren mit Carboxylgruppen

Acetat ist der kleinste organische Ligand mit Carboxylgruppe. Es entsteht bei Dissoziation von Essigsäure (Abb. 2.8). Essigsäure ist nach Lewis-Konvention eine schwache Säure. Sie protolysiert in wässriger Lösung nur teilweise [30]. Ein Maß für die Stärke von Säuren ist die Säurekonstante K_s.

$$K_s = \frac{c(H_3O^+ \cdot c(A^-))}{c(HA)} = K \cdot c(H_2O)$$

Meist wird ihr negativer dekadischer Logarithmus pK_s angegeben. Je kleiner dieser ausfällt, desto stärker ist die Säure. Der pK_s -Wert für Essigsäure beträgt $pK_s = 4,75$ [30].



Abb. 2.8: Dissoziation von Essigsäure zu Acetat

Es gibt Untersuchungen von Uranyl-Acetat-Komplexierungen mittels EXAFS, UV-Vis-Spektroskopie und IR-Spektroskopie [31]. Lucks et al. konnten das thermodynamische Model von Ahrland [32] mittels dieser Methoden validieren. Aufgrund der Tendenz von Uranyl-Ionen zur Hydrolyse ist jedoch eine Konkurrenz zwischen der Bildung von Hydrolysespezies und der Bildung von Cabroxylatspezies zu erwarten. Auch die Bildung gemischter Hydroxo-Carbonatospezies ist zu erwarten. Allerdings wurde keine Aussage über gemischte Hydroxo-Carboxylat-Spezies gemacht.

Um über die indirekten Verfahren Aussagen zur Speziation und Struktur chemischer Verbindungen tätigen zu können, müssen die Freiheitsgrade eingeschränkt werden. Wenn die Speziation von Acetat untersucht werden soll, wird die Hydrolyse durch Wahl des pH-Wertes oder Zugabe von Perchlorsäure in ausreichender Konzentration [33] unterdrückt.

Die nano-ESI TOF MS ist eine direkte Methode, mit der auch gemischte Spezies nachgewiesen und quantifiziert werden können.

2.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) dient verschiedenen Naturwissenschaften zur Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses *m/z* ionischer Spezies. Dabei können einzelne Atomkerne bis hin zu großen intakten Makromolekülen analysiert werden. Wird die MS zur Analyse von molekularen Ionen eingesetzt, können aus den Massenspektren die Summenformeln der entsprechenden Moleküle abgeleitet werden.

Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Seine Bestandteile können durch verschiedene Bauformen und Funktionsprinzipien auf die jeweilige Fragestellung abgestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird zur Bestimmung der Spezies von Actinid- und Lanthanid-Carboxylat-Komplexen in Lösung ein nano-Elektrospray-Ionisations-Time-of-Flight-Massenspektrometer (nano-ESI TOF MS) verwendet.



2.3.1 Ionenquelle: nano-Elektrospray-Ionisation

Bei der hier verwendeten Elektrospray-Ionisation (ESI), einer sanften Ionisationsmethode, wird im Gegensatz zu anderen Ionisationsmethoden die molekulare Struktur der Substanz nicht verändert. Deswegen eignet sich die ESI besonders gut für große Moleküle und wird überwiegend in biologischen und biomedizinischen Systemen angewendet [34–36]. Auch Hydrolyseprodukte von Metallsalzen können mit Hilfe dieser Methode untersucht werden [3–5, 26, 37–40]. In diesem Fall werden die Spezies jedoch nicht ionisiert, sondern schon in Lösung vorhandene, geladene Spezies aus der Lösung ins Vakuum überführt.

Bei der nano-ESI wird eine Glaskapillare mit der zu untersuchenden Lösung befüllt. Diese Kapillare ist außen mit einem Metallcoating überzogen, an dem eine Spannung angelegt wird. Am vorderen Ende hat die Kapillare einen Innendurchmesser von 1 bis 4 μ m. Die Kapillare besitzt relativ zum 1 mm entfernten Orifice ein Potential von ungefähr 2 kV. Durch die angelegte Spannung werden die unterschiedlich geladenen Ionen in der Lösung getrennt und es entsteht eine elektrische Doppelschicht. Dadurch wird der Meniskus der Lösung am Ende der Kapillare instabil und es entsteht ein Taylor-Konus [41], der kleine Lösungströpfchen emittiert (Abb. 2.10).



Abb. 2.10: Elektrospray aus einer nano-ESI-Kapillare [42]

Bei der Konusbildung wird die zunächst sphärische Oberfläche unter Einfluss des elektrischen Feldes zu einem Oval. Die Krümmung erhöht die Feldstärke, wodurch das Oval stärker gekrümmt wird. Die Feldstärke wird durch diesen sich gegenseitig verstärkenden Prozess erhöht bis die kritische elektrische Feldstärke erreicht ist und der Taylor-Konus entsteht. Aufgrund elektrostatischen Kräfte wird der die Oberflächenspannung überwunden und die Lösungströpfchen werden emittiert [43]. Bei der nano-ESI beträgt die dadurch entstandene Flussrate 20-50 nl/min [42]. Die Kapillarkräfte reichen aus, um die Öffnung durchgängig mit Lösung aufzufüllen, sobald die Tröpfchen die Spitze verlassen haben. Um durchgängig einen gleichmäßigen Probenfluss zu gewährleisten, wird ein leichter Druck mit ultrareinem Stickstoff von hinten auf die in der Glaskapillare enthaltene Lösung ausgeübt.



Abb. 2.11: Mikroaufnahme der Meniskusform beim Elektrospray im stabilen Konusstrahl-Modus [44]

Die erzeugten Tröpfchen besitzen einen Überschuss an positiven oder negativen Ionen (je nach angelegter Spannung), da sie an der Konus-Spitze, dem Punkt der höchsten Ladungsdichte, entstehen. Ihr Radius ist vom angelegten elektrischen Feld E, der Leitfähigkeit der Lösung K, der Oberflächenspannung des Lösungsmittels γ , der Flussrate der Lösung durch die Kapillare V_f, der Permeabilität des Lösungsmittels ϵ und der Permeabilität des Vakuums ϵ_0 abhängig [45].

$$R = \left(\frac{3\varepsilon\gamma^{1/2}V_f}{4\pi\varepsilon_0^{1/2}KE}\right)^{2/7}$$

Aufgrund des Potentialgefälles der an der Glasspitze angelegten Spannung zur Erdung an der Ionenoptik werden die Tröpfchen in diese Richtung beschleunigt und durch die Vakuumkammern geleitet. In den Vakuumkammern findet schrittweise ein Übergang vom atmosphärischen Druck zum Ultrahochvakuum statt. Das Ultrahochvakuum wird für die Flugzeit-Messung der Ionen benötigt. In der ersten Vakuumkammer verdampft bei einem Druck von 10⁻² mbar ein großer Anteil an Lösungsmittel aus den Tröpfchen. Bei gleichbleibender Ladung (die Emission von Ionen in die Gasphase ist stark endergonisch) verringert sich dadurch der Radius des Tröpfchens und die elektrostatische Abstoßung nimmt zu. An einem gewissen Punkt überschreitet die elektrostatische Abstoßung die Oberflächenspannung und es kommt zur Coulomb-Explosion.

Rayleigh hat bereits 1882 den Zeitpunkt, ab dem das Tröpfchen instabil wird, mathematisch beschrieben [46]:

$$q_{R_y} = 8\pi (\varepsilon_0 \gamma R^3)^{1/2}$$

Die Polarität des Lösungsmittels bestimmt dabei die Masse der resultierenden Tröpfchen. Nach Aguirre-de Carcer und de la Mora spalten sich Tröpfchen aus unpolarem Lösungsmittel mit niedriger Leitfähigkeit überwiegend in zwei bis drei etwa massegleiche Tröpfchen [47]. Steigt die Polarität des Lösungsmittels, so werden häufiger kleinere Tröpfchen aus deformierten Tropfen emittiert [48, 49]. Durch die Deformation der Tröpfchen ist die Ladungsdichte an den stärker gekrümmten Bereichen erhöht. Ähnlich wie beim Taylor-Konus werden an dieser Stelle kleinere Mikrotröpfchen abgestoßen (Abb. 2.12). Dieser Prozess wird Droplet Jet Fission genannt [50–52].



Abb. 2.12: Droplet Jet Fission, Mikroaufnahme [44]

Auf dem Weg durch die Vakuumkammern hin zur Ionenoptik bilden sich die Ionen in Gasphase, die anschließend detektiert werden. Es werden zwei Varianten vorgeschlagen, wie sich diese Ionen bilden. Nach Dole [53] bilden sich aufgrund von Coulomb-Explosionen sehr kleine Tröpfchen, die nur ein einziges Ion enthalten. Im weiteren Verlauf verdampft das Lösungsmittel bis nur noch das Gasphasen-Ion übrig bleibt.

Iribarne und Thomson [54, 55] postulieren eine direkte Emission von Ionen aus dem Tropfen, wenn sein Radius gering genug geworden ist. Cole [56] gibt an, dass bei Tröpfchen, deren Radius weniger als 10 nm beträgt, die Emission der Coulomb-Explosionen vorgezogen wird.

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die Messbedingungen so gewählt, dass es zu so genannten "low declustering conditions" kommt, d.h., die Ionen aus der Lösung werden über das Elektrospray unter Beibehaltung einer kleinen intakten Solvenshülle in das Vakuum überführt. Dies verhindert Fragmentationsreaktionen der zu analysierenden Molekül-Ionen.

2.3.2 Analysator: Reflektor-Flugzeitanalysator

In einem Flugzeitanalysator (Time-of-Flight = TOF) werden Ionen mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) anhand ihrer Flugzeit durch eine feldfreie Driftstrecke voneinander unterschieden. Leichtere Ionen treffen früher auf den Detektor auf als schwerere. Um die Flugzeit von den Ionen genau bestimmen zu können, muss der

Startzeitpunkt bekannt sein. Eine gepulste Ionisations- oder Extraktionsmethode ist unumgänglich.

Da die ESI einen kontinuierlichen Ionenfluss erzeugt, wird eine Methode benötigt, die es erlaubt, Ionenpakete mit definiertem Startzeitpunkt aus dem kontinuierlichen Fluss in den Flugzeitanalysator zu befördern. Dies gelingt mit Hilfe einer Ionenoptik, in der die Ionen in einer gepulsten zweistufigen Extraktion orthogonal beschleunigt werden. In der ersten Stufe werden die Ionen mit Hilfe eines definierten kurzen Pulses aus dem Ionenstrahl extrahiert und in Position gebracht. Vom Analysator weiter entfernte Ionen erhalten eine größere Beschleunigung, so dass sie gleichzeitig mit den näheren Ionen an der zweiten Stufe ankommen. Dort werden alle Ionen mit einer Spannung von 5 – 10 kV beschleunigt [57]. Mit Hilfe dieses sogenannten Wiley-McLaren-Fokus wird die Ortsunschärfe verbessert und damit das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers.

In der feldfreien Flugzeit-Kammer ist die Geschwindigkeit der Ionen durch die Beschleunigungsspannung und ihre Masse bestimmt:

$$v = \sqrt{\frac{2ezU}{m_i}}$$

Dabei ist e die Elementarladung, z die Ladungszahl des Ions, U die Beschleunigungsspannung und m_i die Masse des Ions. Da die Geschwindigkeit definiert ist als Strecke pro Zeiteinheit, folgt für die Flugzeit:

$$t = \frac{s}{\sqrt{\frac{2ezU}{m_i}}}$$

Bei dem Reflektor-Flugzeitanalysator (ReTOF) ist am Ende der Driftstrecke ein Reflektor eingebaut (Abb. 2.13). Dieser hat die Aufgabe, Ionen mit gleichem m/z-Verhältnis aber unterschiedlicher kinetischer Energie zeitlich zu fokussieren. Die Energieunschärfe, die z.B. durch unterschiedliche Geschwindigkeiten der Ionen im Ionenstrahl auftritt, wird verkleinert und damit das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers verbessert. Außerdem wird die Driftstrecke beinahe verdoppelt, sodass das Auflösungsvermögen ebenfalls vergrößert wird.

Der Reflektor besteht aus ringförmigen Elektroden mit zunehmendem Elektrodenpotential. Damit die Ionen im homogenen Feld reflektiert werden, wird eine Reflektorspannung U_r auf das 1,05 bis 1,1-fache der Beschleunigungsspannung angelegt. Es kommt zu einer Flugzeitkorrektur, da Ionen mit gleichem m/z-Verhältnis aber unterschiedlicher kinetischer Energie unterschiedlich weit in den Reflektor eindringen.

Ionen mit hoher kinetischer Energie brauchen länger bis sie abgebremst und in die entgegengesetzte Richtung wieder beschleunigt werden. Dadurch verlängert sich ihre Flugbahn und sie kommen gleichzeitig mit den langsameren Ionen mit gleichem m/z-Verhältnis am Detektor an [42].



Abb. 2.13: Schematischer Aufbau eines Reflektor-Time-of-Flight-Analysators [58]

2.3.3 Detektor: Micro-Channel-Plate und Szintillator

Damit einzelne Ionen detektiert werden können, muss ihr Signal vorher verstärkt werden. Andernfalls würde ihr Signal im Hintergrundrauschen untergehen. Zuerst treffen die einzelnen Ionen im Detektor auf Micro-Channel-Plates. Dort erzeugen sie Sekundärelektronen, die in einem Szintillator in Lichtblitze umgewandelt und anschließend über einen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt werden.

2.3.3.1 Micro-Channel-Plate

Micro-Channel-Plates (MCPs) sind bis zu 1 mm dicke Bleiglasplatten, in denen hexagonale Kanäle mit 20 µm Durchmesser eng beieinander eingelassen sind. Die Innenwände der Kanäle sind mit Bleioxid beschichtet. Das Bleioxid dient als kontinuierlicher Spannungsteiler und emittiert die Sekundärelektronen [59]. Um zu gewährleisten, dass die einfallenden Ionen häufiger auf die Kanalwände treffen, werden die Kanäle in einem Winkel von ungefähr 10° gegen die Plattenachse gekippt. Die beiden Plattenseiten sind metallisiert, damit eine Beschleunigungsspannung angelegt werden kann. Dabei ist die zum Analysator gerichtete Seite die Kathode und die Seite zum Szintillator die Anode. Die Kathode ist mit einem speziellen Material beschichtet, um die Empfindlichkeit für Ionen zu erhöhen und die Ionisierung zu optimieren [60].

Trifft ein Ion mit ausreichend hoher Energie auf die MCP auf, löst es Sekundärelektronen aus. Diese werden in Richtung Anode beschleunigt. Auf ihrem Weg zur Anode stoßen sie aufgrund der Neigung der Kanäle mehrfach auf die Kanalwand und erzeugen weitere Sekundärelektronen [59]. Ihre Anzahl beträgt an der Anodenseite bis zu 1000 Sekundärelektronen pro einfallendem Ion. Diese werden durch eine Nachbeschleunigungsstrecke auf den eigentlichen Detektor, den Szintillator, gelenkt.

2.3.3.2 Szintillator

Überwiegend wird als Szintillator ein Einkristall eingesetzt, der beim Durchgang von energiereicher Strahlung oder geladenen Teilchen über Stöße angeregt wird und diese Energie in Form von Licht wieder abgibt. Über einen Photomultiplier kann anschließend ein Signal gemessen werden.

2.4 Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie

Bei der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wird die zu untersuchende Lösung mit einem Laser definierter Wellenlänge angeregt. Nach der Absorption in einen elektronisch und vibratorisch angeregten Zustand (S2) erfolgt eine strahlungslose Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands (S1). Von hier aus wird über Fluoreszenzemission der elektronische Grundzustand erreicht (Abb. 2.14) [61].



Abb. 2.14: Jablonski-Termschema zur Darstellung der Fluoreszenz

Aufgrund von unterschiedlichen elektronischen und vibratorischen Übergängen besitzt das Fluoreszenzlicht verschiedene Wellenlängen. Ein Spektrograph zerlegt das austretende Licht in seine wellenlängenabhängigen Anteile. Ein dahinter geschaltetes ortsauflösendes Photodiodenarray misst diese anschließend. Die Ortsauflösung bestimmt die Intervalle über der Wellenlänge, in denen die einzelnen Lichtanteile gemessen werden können. Das Photodiodenarray wird über einen Bildverstärker belichtet, der von einem Delaygenerator angesteuert wird. Dieser Delaygenerator steuert die zeitlichen Messintervalle. Das emittierte Fluoreszenzlicht wird dadurch sowohl in Zeitintervallen als auch Wellenlängenintervallen gemessen [62].

Es können drei verschiedene Arten von Spektren aufgenommen werden. Bei Emissionsspektren bleibt die Anregungswellenlänge gleich und es wird die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission aufgetragen. Excitationsspektren berücksichtigen ein festgelegtes Wellenlängenund Zeitintervall, die Anregungswellenlänge ist dabei variabel. Bei Lebensdauer-Messungen werden Emissionsspektren in wohl definierten Zeitabständen hintereinander aufgetragen. Über die Integrale der einzelnen Emissionsspektren lassen sich die Lebensdauern bestimmen.



Abb. 2.15: Physikalischer Prozess am Beispiel des Uranyl-Ions [63]

Abb. 2.15 zeigt am Beispiel des Uranyl-Ions die verschiedenen Energieübergänge, die eine chemische Verbindung nach Anregung durch den Laserimpuls durchläuft. Die Elektronen des Atoms mit Fluoreszenzeigenschaften werden vom Grundzustand auf ein höheres Energieniveau angehoben und fallen über verschiedene Zwischenzustände dorthin zurück. Das Fluoreszenzlicht wird dabei nur vom niedrigsten Anregungsniveau in den Grundzustand emittiert. Pro Übergang wird ein Photon emittiert, dessen Wellenlänge auf die in der Lösung enthaltende chemische Verbindung schließen lässt. Beim Uranyl-Ion treten aufgrund seiner Struktur zusätzliche Schwingungen auf. Das Uranyl-Ion hat zwei doppelt gebundene Sauerstoffatome und ist symmetrisch aufgebaut (O=U=O). Die Uran-Sauerstoffbindungen können dann schwingen. Dabei wird ein Anteil der freigesetzten Energie verbraucht (Stokes Shift). Zusätzlich zum Grundniveau entstehen deswegen fünf weitere Schwingungsniveaus. Die Energie der emittierten Photonen nimmt ab und damit nimmt deren Wellenlänge zu. Die Niveaus lassen sich in sechs verschiedene Klassen einteilen, die durch die mittlere Wellenlänge der Photonen sowie ihre Streuung um diese beschrieben werden (Abb. 2.16). Die mittleren Wellenlängen haben etwa den gleichen Abstand zueinander und ihre Breiten sind ungefähr gleich groß [63].



Abb. 2.16: Die sechs Niveauklassen des Uranyl-Ions, schematisches Emissionsspektrum

Sofort nach Anregung der Lösung werden sehr viele Photonen emittiert. Durch die Unabhängigkeit der Energieübergänge untereinander nimmt das Fluoreszenzsignal exponentiell ab. Über die Verteilung der Photonen über die Wellenlänge und die Zeit kann auf die in der Lösung enthaltenen chemischen Verbindungen geschlossen werden.

Befindet sich die zu untersuchende chemische Verbindung in einer wässrigen Lösung, so kann die Lebensdauer der Fluoreszenz aufgrund von Quenching verringert werden. Beim Quenching findet eine strahlungslose Energieübertragung von der angeregten chemischen Verbindung zum Beispiel auf die in der Lösung enthaltenden Wassermoleküle der innersten Koordinationsschale statt. Diese können dann zu Schwingungen angeregt werden, wenn ihre Schwingungsenergie (oder ein ganzzahliges Vielfaches davon) im Bereich der Anregungsenergie des fluoreszierenden Atoms liegt.

Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie

Ist in der zu untersuchenden Lösung nur eine fluoreszierende Spezies vorhanden, so lässt sich die Lebensdauerkurve über einen monoexponentiellen Fit beschreiben. Ein biexponentieller Fit bedeutet, dass in der Lösung zwei fluoreszierende Spezies vorhanden sind. Mehr Spezies lassen sich nicht genau genug beschreiben. Die in dieser Arbeit verwendete Fortranbasierten Auswerteroutine in Physica versucht die Lebensdauerkurve sowohl monoexponentiell als auch biexponentiell zu fitten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Uranyl

Für die Untersuchungen der Uranylspezies wurde mehr als 30 Jahre altes Uranylnitrat Hexahydrat (UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O, Merck) verwendet. Aufgrund des Alters des Uransalzes sind Tochterprodukte enthalten. Aus dem Uranylnitrat wurden durch Einwiegen zwei Stammlösungen (pH 3; pH 3,3) mit einer Uranylkonzentration von [U(VI)] = 10 mmol/L in salpetersaurer Lösung angesetzt. Für die Salpetersäure wurde eine entsprechende Menge HNO₃ in Wasser (Milli Q; 18,2 MΩcm) gegeben. Stammlösungen mit 10 mmol/L Essigsäure wurden ebenfalls hergestellt. Für die Messlösungen wurden jeweils Uranylnitrat- und Essigsäure-Stammlösungen in den Verhältnissen 1:1, 1:5 und 1:10 zusammengegeben und mit salpetersaurer Lösung (pH 3, pH 4, pH 5) aufgefüllt. Die konstant [U(VI)] = 0,1 mmol/LUranylkonzentration wurde zu gewählt, die Essigsäurekonzentration wurde dementsprechend angeglichen. Da Essigsäure eine schwache Säure ist und ihr $pK_s = 4,75$ beträgt, wurde für pH 5 mit 10 mmol/L Ammoniak titriert.

3.1.2 Europium

Für die Untersuchungen der Europiumspezies wurde natürliches Europiumnitrat verwendet. Es wurden drei Stammlösungen (pH 3, pH 4, pH 5) mit einer Europiumkonzentration von [Eu(III)] = 1 mmol/L in salpetersaurer Lösung angesetzt. Für die Salpetersäure wurde eine entsprechende Menge HNO₃ in Wasser (Milli Q; 18,2 MΩcm) gegeben. Stammlösungen mit 10 mmol/L Essigsäure wurden ebenfalls hergestellt. Für die Messlösungen wurden jeweils Europiumnitrat- und Essigsäure-Stammlösungen in den Verhältnissen 1:1, 1:5 und 1:10 zusammengegeben und mit salpetersaurer Lösung (pH 3, pH 4, pH 5) aufgefüllt. Die Europiumkonzentration wurde konstant zu [Eu(III)] = 0,5 mmol/L gewählt, die Essigsäurekonzentration wurde dementsprechend angeglichen. Da Essigsäure eine schwache Säure ist und ihr pK_s = 4,75 beträgt, wurde für pH 5 mit 10 mmol/L Ammoniak titriert.

3.2 pH-Messung

Die pH-Messung wurde mit einer SenTix Mic Elektrode der Firma WTW durchgeführt und mit dem inoLab pH 730p pH-Meter derselben Firma ausgewertet. Kalibriert wurde dieses mit Pufferlösungen über pH 4,01 und pH 7. Zwischen den Messungen wurde die Elektrode mit Reinstwasser (Milli-Q) gespült. Der pH-Wert wurde immer direkt oder höchstens einen Tag vor den Messungen im Massenspektrometer bestimmt. Es stellte sich heraus, dass sich der pH-Wert mit der Zeit erhöht.

3.3 nano-ESI TOF MS

Es wird das von T. Bergmann entwickelte ALBATROS ESI TOF MS benutzt [64–67]. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.9 Kapitel 2.3 gezeigt. Die ebenfalls selbstgebaute nano-Elektrospray-Ionenquelle wird mit Glaskapillaren der Firma New Objective (Woburn, Massachusetts) betrieben. Um das Elektrospray zu erzeugen, wird eine Spannung von 2100 V angelegt.

Die Kapillaren werden mit 10 μ l Lösung befüllt. An das hintere Ende der Kapillare wird ein Druck von weniger als 0,5 bar ultrareinem Stickstoff (6.0) angelegt. Die Flussrate beträgt ungefähr 15 nl/min.

Die geladenen Tröpfchen gelangen über das Orifice in das Massenspektrometer. Für den Gegenstrom wird ebenfalls ultrareiner Stickstoff mit einer Flussrate von ungefähr 0,5 l/min bei Raumtemperatur verwendet.

Zwischen Orifice und Skimmer ist eine Spannung von 42 V angelegt. Über drei Vakuumkammern mit kleiner werdenden Drücken (10⁻², 10⁻⁵, 10⁻⁷ mbar) gelangen die Ionen mittels orthogonaler Injektion in den TOF-Analysator (10⁻⁹ mbar).

In den Massenspektren ist die Intensität über das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgetragen. Die Auftragung erfolgt logarithmisch, damit auch minore Spezies und Isotopenmuster zu erkennen sind.

Auf die Zugabe von Verdünnungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril wird verzichtet, um die in wässriger Lösung vorkommenden Ionen direkt im Massenspektrometer abzubilden.

3.4 TRLFS

In der vorliegenden Arbeit werden Fluoreszenz-Quarzglas-Küvetten (Spektrasil) der Firma Hellma mit 3 mL Lösung befüllt. Zur Anregung dient Licht eines gepulsten Lasers.

Es wird ein frequenzvervierfachter BMI Soliton Diva II Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer Pulslänge von 7 ns bei einer Energie von ungefähr 1 mJ verwendet. Das Licht wird direkt in die Fluoreszenzküvette geleitet und das entstehende

Fluoreszenzlicht unter 90 Grad über eine Faser (Leoni Prinz) in ein Spektrometer gekoppelt. Das Andor Technology Spectrometer Shamrock 303i beinhaltet einen Cherny Turner 300 mm Spektrograph und eine intensivierte CCD-Kamera (Gen III) (istar Detector) mit gegatetem Bildverstärker.

Es werden Emissionsspektren sowie Lebensdauer-Messungen aufgenommen.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die mittels nano-ESI TOF MS und TRLFS aufgenommenen Spektren dargestellt. Dabei werden Uran (Kap. 4.1) und Europium (Kap. 4.2) getrennt voneinander betrachtet.

4.1 Uran(VI)

Die Uranyl-Acetat-Lösungen wurden mittels nano-ESI TOF MS und TRLFS untersucht. In Kapitel 4.1.1 werden die massenspektrometrischen Ergebnisse geordnet nach pH-Werten dargestellt. Anschließend erfolgt die Darstellung der spektroskopischen Ergebnisse (Kap. 4.1.2). Zuerst werden die Emissionsspektren geordnet nach pH-Werten erläutert (Kap. 4.1.2.1 bis 4.1.2.3), danach folgen die Lebensdauer-Messungen ebenfalls nach pH-Werten geordnet (Kap. 4.1.2.4 bis 4.1.2.6).

4.1.1 Massenspektrometrische Untersuchungen der Acetatkoordination an Uran(VI)

Das Actinid Uran(VI) wurde hinsichtlich seines Komplexierungsverhaltens mit dem organischen Liganden Acetat in salpetersaurer Lösung untersucht. Sowohl das Metall-zu-Ligand-Verhältnis als auch der pH-Wert der Lösung wurden variiert, um den Einfluss des Acetatliganden auf die Bildung der unterschiedlichen Komplexe zu untersuchen.

In den Massenspektren ist die Anzahl der Counts über das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z auf einer halblogarithmischen Skala aufgetragen, um auch minore Spezies gut darstellen zu können.

Ergebnisse



Abb. 4.1: Massenspektrum einer Uranyl-Essigsäure Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1$ mmol/L und [OAc] = 0,1 mmol/L bei pH 3,1

Abb. 4.1 zeigt ein Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1 \text{ mmol/L}$ und [OAc] = 0,1 mmol/L bei pH 3,1, das mittels nano-ESI TOF MS aufgenommen wurde. In dem vorderen Teil bei einem m/z-Verhältnis von 50 u/e bis 300 u/e sind mit Wasser umgebene Protonen dargestellt, die für die weitere Auswertung nicht von Bedeutung sind. Nachfolgend wird nur noch der für die Auswertung wichtige Ausschnitt des Massenspektrums gezeigt.

Jede Spezies bildet so genannte Peak-Cluster aufgrund der Wassermoleküle, die sich um die geladenen Teilchen befinden. Diese Wasserhülle schützt die Komplexe vor Fragmentierung und gewährleistet somit, dass sie als Ganzes detektiert werden können.

In den Uranylspektren sind aufgrund des Alters der Probe auch Tochterprodukte der U-238 Zerfallsreihe enthalten, wie z.B. Pb-206 bzw. dessen Hydrolysekomplexe, die aber nicht mit den Peaks der Uranylspezies interferieren (Abb. 4.2 und Kap.5.1).





4.1.1.1 Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 3,1

Das Massenspektrum von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.3) zeigt die 1:1-Komplexe $[UO_2(OAc)]^+$, $[UO_2(NO_3)]^+$ sowie $[UO_2(OH)]^+$. Das in dunkelblau eingezeichnete freie Uranyl lässt sich in Ansätzen vermuten, kann aber aufgrund der niedrigen Zählstatistik nicht in die Auswertung mit einbezogen werden. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 1 aufgeführt.



Abb. 4.3: Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1$ mmol/L und [HOAc] = 0,1 mmol/L bei pH 3,1

Das Massenspektrum von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit fünf Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.4) zeigt die 1:1-Komplexe $[UO_2(OAc)]^+$, $[UO_2(NO_3)]^+$ sowie $[UO_2(OH)]^+$. Das in dunkelblau markierte freie Uranyl ist nicht mehr aufzufinden. Eine Zunahme des


Anteils der Uranyl-Acetat-Spezies (gelb) und eine Abnahme des Anteils des $[UO_2(NO_3)]^+$ (magenta) ist zu erkennen. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Abb. 4.4: Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1$ mmol/L und [HOAc] = 0,5 mmol/L bei pH 3,1

Das Massenspektrum von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.5) zeigt die 1:1-Komplexe $[UO_2(OAc)]^+$, $[UO_2(NO_3)]^+$ sowie $[UO_2(OH)]^+$, wobei der Anteil der $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies (magenta) sehr gering ist. Das dunkelblau markierte freie Uranyl ist hier ebenfalls nicht mehr festzustellen. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 1 aufgeführt.



Abb. 4.5: Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1$ mmol/L und [HOAc] = 1 mmol/L bei pH 3,1

In der nachfolgenden Tabelle sind die relativen Anteile der Lösungsspezies von den Uranyl-Essigsäure-Lösungen bei pH 3,1 mit einem, fünf und zehn Äquivalenten

Uran(VI)

Essigsäure sowie die Anfangspeaks des Peak-Clusters angegeben. Es lässt sich ein kontinuierlicher Trend der Abnahme der $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies zugunsten der $[UO_2(OAc)]^+$ -Spezies erkennen.

Tabelle 1:Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies
bei $[UO_2^{2^+}] = 0,1$ mmol/L und verschiedenen Uranyl-zu-Essigsäure-
Verhältnissen bei pH 3,1

	$[UO_2^{2+}]:[HOAc] = 1:1$		[UO2 ²⁺]:[H0	OAc] = 1:5	$[UO_2^{2+}]:[HOAc] = 1:10$	
Spezies	rel. Anteil [%]	m/z [u/e]	rel. Anteil [%]	m/z [u/e]	rel. Anteil [%]	m/z [u/e]
$\left[\text{UO}_2(\text{NO}_3)\right]^+$	35,3	386,0	19,0	404,1	11,8	404,1
$\left[UO_2(OH) \right]^+$	46,2	359,1	34,2	359,1	36,5	359,1
$\left[UO_2(OAc) \right]^+$	18,5	383,1	46,8	365,1	51,7	383,1

4.1.1.2 Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 4,2

Das Massenspektrum von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 4,2 (Abb. 4.6) zeigt die 1:1-Komplexe $[UO_2(OAc)]^+$ und $[UO_2(OH)]^+$. Das freie Uranyl sowie die $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies sind nicht mehr erkennbar. Das Spektrum zeigt die Bildung der trimeren Hydrolysespezies $[(UO_2)_3(OH)_4]^{2+}$, das aufgrund der geringen Signalintensität in die Berechnung der relativen Anteile nicht mit einbezogen wurde. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 2 aufgeführt.



Abb. 4.6: Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1 \text{ mmol/L und}$ [HOAc] = 0,1 mmol/L bei pH 4,2, das Trimer $[(UO_2)_3(OH)_4]^{2^+}$ ist in Ansätzen vorhanden

Tabelle 2:Überblick des relativen Anteils und der Anfangspeaks der Lösungsspezies
bei $[UO_2^{2^+}] = 0,1 \text{ mmol/L und } [HOAc] = 0,1 \text{mmol/L bei pH } 4,2$

	[UO ₂ ²⁺]:[HO	Ac] = 1:1
Spezies	rel. Anteil [%]	m/z [u/e]
$\left[UO_2(OH) \right]^+$	78	377,1
[UO ₂ (OAc)] ⁺	22	419,1

Mit der ESI-TOF-Methode können keine neutralen Spezies und nur eine Art der geladenen Ionen² detektiert werden. Neutrale Spezies wie $[UO_2(OAc)_2]$, $[UO_2(OH)_2]$ oder sogar das ternäre $[UO_2(OAc)(OH)]$ können die Verteilung der relativen Anteile der gefunden Spezies beeinflussen.

4.1.2 Spektroskopische Untersuchungen der Acetatkoordination an Uran(VI)

Als zusätzliche Methode zur Untersuchung des Komplexierungsverhalten von Uran(VI) mit Acetat wurde die TRLFS eingesetzt. Hierbei wurden Emissionsspektren sowie Lebensdauer-Messungen bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Uranylzu-Acetat-Verhältnissen aufgenommen. Die zu untersuchende Lösung wird mittels eines 7 ns Laserpulses (266 nm) angeregt und nach einer Delayzeit von 0,1 µs wird das Gate des Bildverstärkers für 1 ms geöffnet. Wenn nicht anders angegeben werden je vier aufeinanderfolgende Laserschüsse auf dem CCD-Chip integriert (Additionen). Die Zahl der Akkumulationen (Anzahl der Auslesezyklen), die Spaltbreite sowie die Schrittweite bei den Lebenszeit-Messungen sind den Bedürfnissen der Messungen angepasst und in den nachfolgenden Tabellen aufgelistet.

Tabelle 3:	Messparameter der Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L
	Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei
	unterschiedlichen ph-werten

	Anzahl d.		Intensitätsschwächung
Lösung	Akkumulationen	Spaltbreite [µm]	durch Spaltverkleinerung ³
1:1 pH 3,1	100	150	1
1:5 pH 3,1	100	150	1
1:10 pH 3,1	100	150	1
1:1 pH 4,1	100	150	1
1:5 pH 4	100	150	1
1:10 pH 3,9	100	150	1
1:1 pH 5	100	20	30
1:5 pH 5	100	20	30
1:10 pH 5	100	20	30

² Je nachdem, ob das Gerät in positivem oder negativem Ion-Modus betrieben wird

³ In einer Vergleichsmessung mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem Äquivalent Essigsäure bei einer Spaltbreite von 20 μm bestimmt

	Anzahl d.	Anzahl d.	Schrittweite d.	
Lösung	Akkumulationen	Messungen	Messungen [µs]	Spaltbreit [µm]
1:1 pH 3,1	20	99	0,2	150
1:5 pH 3,1	20	99	0,2	150
1:10 pH 3,1	20	99	0,2	150
1:1 pH 4,1	20	99	0,2	150
1:5 pH 4	20	99	0,2	150
1:10 pH 3,9	20	99	0,2	150
1:1 pH 5	20	39	2,5	20
1:5 pH 5	20	39	2,5	20
1:10 pH 5	20	39	2,5	20

Tabelle 4:Messparameter der Lebensdauer-Messungen von Lösungen mit
0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten
Essigsäure bei unterschiedlichen pH-Werten

In den Emissionsspektren ist die Gesamtintensität des akkumulierten Fluoreszenzsignals über die Wellenlänge aufgetragen. Für die Lebensdauer-Messungen wird eine halblogarithmische Skala verwendet. Die Lebensdauer-Messungen werden mit einer Fortranbasierten Auswerteroutine in Physica ausgewertet. Dabei werden die Integrale des zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgenommenen Emissionsspektrums gebildet und als Counts über das jeweilige Delay zwischen Laserpuls und Öffnung des Bildverstärkers abgebildet.

4.1.2.1 Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 3,1

Die Bandenform der Emissionsspektren der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.7) gleicht der des freien Uranyl-Ions (Abb. 2.16). Mit steigender Acetatkonzentration steigt die Intensität der Emissionsbanden jedoch an.

Ergebnisse



Abb. 4.7: Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1

4.1.2.2 Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) um pH 4

Die Emissionsspektren der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure um pH 4 (Abb. 4.8) zeigen einen bathochromen Shift von 10 nm gegenüber den Emissionsspektren bei pH 3,1. Weiterhin sind eine Verbreiterung der Peaks sowie eine Abnahme der Intensität mit steigender Acetatkonzentration zu beobachten. Die PO Niveauklasse ist nicht mehr zu erkennen.



Abb. 4.8: Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure um pH 4

4.1.2.3 Emissionsspektren der Acetatkoordination an Uran(VI) bei pH 5

Die Emissionsspektren der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 5 (Abb. 4.9) überdecken einen kleineren Wellenlängenbereich als die Spektren bei den pH-Werten 3 und 4. Die Maxima der Banden der P1 und P2 Niveauklasse zeigen einen größeren bathochromen Shift als bei pH 4, die der P3, P4 und P5 Niveauklassen zeigen die gleiche Position der Bandenmaxima wie die von pH 3,1. Die P0 Klasse ist auch hier nicht mehr zu erkennen und die Peaks verbreitern sich noch einmal.





4.1.2.4 Lebensdauer-Messungen bei pH 3,1

Die Lebensdauer-Messungen der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.10) lassen über einen monoexponentiellen Fit jeweils nur eine Lebensdauer erkennen, die bei höherer Konzentration nur gering steigt. Bei der Lebensdauer-Messung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:1 ergibt sich über den monoexponentiellen Fit eine Lebensdauer von 1,6 μ s. Die Lebensdauern der 1:5 und 1:10 Lösungen mit 1,7 μ s und 1,8 μ s sind dem sehr ähnlich und liegen in dem Fehlerbereich des Literaturwertes vom Uranyl-Aquo-Ion ((1,7 ± 0,2) μ s [68]). Das Plateau ab ca. 5 μ s ergibt sich aufgrund der [UO₂(OH)]⁺ -Lebensdauer, die in der Literatur mit 32,8 μ s [68] angegeben ist. Es wurde nicht lange genug gemessen, um diese Lebensdauer überprüfen zu können.



Abb. 4.10: Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt; oben links: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:1 bei pH 3,1; oben rechts: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:5 bei pH 3,1; unten: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:10 bei pH 3,1

4.1.2.5 Lebensdauer-Messungen um pH 4

Die Lebensdauer-Messungen der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure um pH 4 zeigen mit steigender Acetatkonzentration wieder eine kurze Lebensdauer ähnlich der bei pH 3,1. Bei einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:1 werden über den biexponentiellen Fit eine kurze Lebensdauer von 6,4 µs mit einem relativen Anteil von 45,4 % und eine längere Lebensdauer von 14 µs angezeigt. Bei dem 1:5-Verhältnis liegen die kurze Lebensdauer bei 3,6 µs (50 %) und die lange Lebensdauer bei 18 µs. Die kurze Lebensdauer bei der Lösung mit einem 1:10 Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis wird zu 1,1 µs (27,8 %) berechnet und die lange Lebensdauer beträgt 12 µs. Die Schwankung der langen Lebensdauer liegt vermutlich daran, dass nicht lange genug gemessen wurde und dem Programm somit weitere Datenpunkte für die Auswertung fehlen.



Abb. 4.11: Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt; oben links: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:1 bei pH 4,1; oben rechts: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:5 bei pH 4; unten: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:10 bei pH 3,9

4.1.2.6 Lebensdauer-Messungen bei pH 5

Bei den Lebensdauer-Messungen der Lösungen von 0,1 mmol/L Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 5 sind keine kurzen Lebensdauern mehr zu erkennen. Sie wurden über einen längeren Zeitraum und in einer Schrittweite von 2,5 μ s gemessen. Aufgrund dessen können kurze Lebensdauern von ungefähr 1,5 μ s nicht detektiert werden.

Die Lösung mit einem Äquivalent Essigsäure wird monoexponentiell mit 18 µs gefittet. Aus der Lösung mit fünf Äquivalenten Essigsäure konnten Lebensdauern von 7,8 µs (20 %) und 20 µs bestimmt werden und für die Lösung mit zehn Äquivalenten Essigsäure sind Lebensdauern von 14,5 µs (89,4 %) und 32,6 µs berechnet worden. Es ist möglich, dass die Lebensdauern aufgrund von gleichzeitigem Vorhandensein von mehr als zwei Spezies mit unterschiedlichen Lebensdauern in der Lösung schwanken, die bei unterschiedlichen Acetatkonzentrationen eine andere Gewichtung bekommen. Mit der Auswerteroutine können immer nur zwei Lebensdauern bestimmt werden.



Abb. 4.12: Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt; oben links: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:1 bei pH 5; oben rechts: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:5 bei pH 5; unten: Lösung mit einem Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:10 bei pH 5

4.2 Europium(III)

Die Europium-Acetat-Lösungen konnten nur mittels nano-ESI TOF MS untersucht werden. Die Wellenlänge des Lasers stimmte nicht mit der Anregungswellenlänge des Europiums überein und das Europium konnte somit nicht ausreichend angeregt werde um ein signifikantes Signal zu ergeben. Dafür ließen sich alle Lösungen einwandfrei mit der ESI TOF messen. Die Ergebnisse sind nachfolgend nach pH-Werten geordnet aufgeführt.

4.2.1 Massenspektrometrische Untersuchungen der Acetatkoordination an Europium(III)

Das Lanthanid Europium(III) wurde hinsichtlich seines Komplexierungsverhaltens mit dem organischen Liganden Acetat in salpetersaurer Lösung untersucht. Sowohl die Acetatkonzentration als auch der pH-Wert der Lösung wurden variiert um den Einfluss des Acetatliganden auf die Bildung der unterschiedlichen Komplexe zu untersuchen.

4.2.1.1 Acetatkoordination an Europium(III) bei pH 3,1

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 3,1 zeigt sowohl doppelt geladene Spezies mit nur jeweils einem Liganden $([Eu(OAc)]^{2+} (cyan), [Eu(OH)]^{2+} (dunkelblau), [Eu(NO_3)]^{2+} (rot)), als auch einfach geladene Spezies mit je zwei Liganden ([Eu(OAc)_2]^+ (gelb), [Eu(OAc)(NO_3)]^+ (magenta), [Eu(NO_3)_2]^+ (cyan)) sowie eine minore Spezies, bei der noch ein protoniertes Acetat mit in dem Tröpfchen enthalten war ([Eu(OAc)(NO_3)]^+ (HOAc) (rot)). Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 5 aufgeführt.$



Abb. 4.13:Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und
[OAc] = 0,5 mmol/L bei pH 3,1

Ergebnisse



Abb. 4.14: Zoom des Massenspektrums einer Europium-Essigsäure Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5 mmol/L bei pH 3,1

Europium hat zwei stabile Isotope (¹⁵¹Eu mit 47,81 % relativer Häufigkeit und ¹⁵³Eu mit 52,19 % relativer Häufigkeit). Diese ergeben in den Massenspektren ein charakteristisches Isotopensignal. Abb. 4.14 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Spektrums im Bereich zwischen m/z 484,5 und 493,5. Diese zeigt die gute Beschreibung des Signals durch die Fits. In diesem Ausschnitt ist das charakteristische Isotopensignal der Europiumspezies zu erkennen.

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit fünf Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.15) zeigt eine Abnahme des Anteils der zweifach geladenen Spezies $([Eu(OAc)]^{2+} (cyan), [Eu(OH)]^{2+} (dunkelblau), [Eu(NO_3)]^{2+} (rot))$. Die Intensität des Signals der $[Eu(OAc)_2]^+$ -Spezies steigt am stärksten an. Es treten vermehrt Spezies mit angelagerter undissoziierter Essigsäure auf $([Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot (HOAc) (dunkelblau), [Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2(HOAc) (weiß), [Eu(OAc)_2]^+ \cdot (HOAc) (grün), [Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2(HOAc) (rot)).$

Bei den dimeren Spezies $[Eu_2(NO_3)_5]^+$ (m/z 800 – 1000; rot) und $[Eu_2(NO_3)_4(OAc)]^+$ (m/z 800 – 900; cyan) kann es sich nicht um nitratverbrückte Dimere handeln. Diese Spezies sind Konzentrationsartefakte, indem sich ein $[Eu(NO_3)_2]^+$ oder ein $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$ und ein neutrales $[Eu(NO_3)_3]$ zusammenlagern⁴. Sie werden in den weiteren Berechnungen der monomeren Europiumnitratspezies, sowie, im zweiten Fall, anteilig der $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$ -Spezies zugerechnet. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 5 aufgeführt.

⁴ Diese Spezies bilden sich erst im Übergang zur Gasphase, in wässriger Lösung sind sie nicht vorhanden, da das NO₃ ein schwacher Ligand ist (siehe Kap. 5.2)



Abb. 4.15:Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und
[OAc] = 2,5 mmol/L bei pH 3,1

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 (Abb. 4.16) zeigt keine doppelt geladenen Spezies mit nur einem Liganden mehr. Die Spezies mit der undissoziierten angelagerten Essigsäure $([Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot 2(HOAc))$ (dunkelblau), $[Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot (HOAc)$ (weiß), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2(HOAc)$ (grün), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot (HOAc)$ (rot)) nehmen einen relativen Anteil von mehr als 45 % der gesamten Spezies ein. Die $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$ -Spezies (magenta) nimmt weiterhin den größten relativen Anteil ein. Die vermeintlichen dimeren Spezies wurden wie bei der Lösung mit fünf Äquivalenten Essigsäure den anderen Spezies zugerechnet. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 5 aufgeführt.



Abb. 4.16:Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und
[OAc] = 5 mmol/L bei pH 3,1

In Tabelle 5 sind die relativen Anteile der Lösungsspezies von den Europium-Essigsäure-Lösungen bei pH 3,1 mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure, sowie die Anfangspeaks des Peak-Clusters angegeben. Mit steigender Acetatkonzentration werden die doppelt geladenen Spezies weniger, bis sie bei einem Europium-zu-Essigsäure-Verhältnis von 1:10 ganz verschwinden. Dafür treten vermehrt Spezies mit einem protonierten Acetat im Tröpfchen auf.

	[Eu]:[HO	Ac] = 1:1	[Eu]:[HO	Ac] = 1:5	[Eu]:[HOA	Ac] = 1:10	
Spezies	rel. Anteil	m/z [u/e]	rel. Anteil	m/z [u/e]	rel. Anteil	m/z [u/e]	Entspricht
$[Eu(NO_3)_2]^+$	22,9%	419	21,7%	401	19,7%	419	[Eu] ³⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)]^+$	23,3%	398	27,3%	362	21,6%	398	[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(OAc)_2]^+$	9%	395	16,3%	341	14%	377	$[Eu(OAc)_2]^+$
[Eu(OAc)] ²⁺	17,8%	258	4,9%	222			[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(NO_3)]^{2+}$	11,8%	268,5	1,3%	259,5			[Eu] ³⁺
[Eu(OH)] ²⁺	12%	246	1,6%	228			[Eu(OH)] ²⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)](HOAc)^+$	3,2%	476	7,9%	422	12,2%	422	[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(OAc)_2](HOAc)^+$			11,1%	383	12,4%	401	$[Eu(OAc)_2]^+$
[Eu(OAc) ₂](HOAc) ₂ ⁺			6,4%	425	15,3%	425	$[Eu(OAc)_2]^+$
[Eu(OAc)(NO ₃)](HOAc) ₂ ⁺			1,5%	464	4,8%	464	[Eu(OAc)] ²⁺

Tabelle 5:Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies
bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-
Verhältnissen bei pH 3,1

4.2.1.2 Acetatkoordination an Europium(III) um pH 4

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 4,1 (Abb. 4.17) zeigt sowohl doppelt geladene Spezies mit nur jeweils einem Liganden ($[Eu(OAc)]^{2+}$ (cyan), $[Eu(OH)]^{2+}$ (dunkelblau), $[Eu(NO_3)]^{2+}$ (rot)), als auch einfach geladene Spezies mit je zwei Liganden ($[Eu(OAc)_2]^+$ (gelb), $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$ (magenta), $[Eu(NO_3)_2]^+$ (cyan)), wobei die letzteren beiden das Spektrum dominieren. Weiterhin ist als minore Spezies [Eu(NO₃)(OH)]⁺ (weiß) zu erkennen. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 6 aufgeführt.



Abb. 4.17: Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5 mmol/L bei pH 4,1

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit fünf Äquivalenten Essigsäure bei pH 4 (Abb. 4.18) ähnelt dem von pH 3,1 mit fünf Äquivalenten Essigsäure. Allerdings sind die Nitratspezies ([Eu(NO₃)₂]⁺ (cyan), [Eu(OAc)(NO₃)]⁺ (magenta), [Eu(NO₃)]²⁺ (rot)) zu Gunsten der Acetatspezies ($[Eu(OAc)_2]^+$ (gelb), ($[Eu(OAc)]^{2+}$ (cyan)) verringert. Die relativen Anteile der undissoziierten der Spezies mit Essigsäure $(([Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot (HOAc)))$ (dunkelblau), $[Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot 2(HOAc)$ (weiß), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot (HOAc)$ (grün), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2(HOAc)$ (rot)) sind ähnlich denen von pH 3,1. Diejenigen mit nur Acetat als Liganden sind leicht erhöht.

Die vermeintlich dimere Spezies $[Eu(NO_3)_5]^+$ (m/z 900 – 1000; rot) kann aufgrund der geringen Intensität nicht richtig gefittet werden und wird deswegen nicht mit in die Auswertung einbezogen. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 6 aufgeführt.



Abb. 4.18: Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 2,5 mmol/L bei pH 4

In dem Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,9 (Abb. 4.19) tauchen keine Spezies mit nur einem Liganden mehr auf. Die Nitratspezies ($[Eu(NO_3)_2]^+$ (cyan), $[Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot$ (HOAc) (dunkelblau)) sind zu Gunsten der Acetatspezies ($[Eu(OAc)_2]^+$ (gelb), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot$ (HOAc) (grün), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2$ (HOAc) (rot)) vermindert. Die $[Eu(OAc)(NO_3)]^+ \cdot 2$ (HOAc)–Spezies ist vollständig unterdrückt. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 6 aufgeführt.



Abb. 4.19:Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und
[OAc] =5 mmol/L bei pH 3,9

Ein vergrößerter Ausschnitt des Spektrums im Bereich m/z 520 - 585 (Abb. 4.20) zeigt die gute Übereinstimmung der Fits mit dem Messsignal. Die sich im oberen Spektrum scheinbar überlagernden Peaks sind hinreichend gut voneinander aufgelöst.



Abb. 4.20: Zoom in das Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] =5 mmol/L bei pH 3,9

In Tabelle 6 sind die relativen Anteile der Lösungsspezies von den Europium-Essigsäure-Lösungen um pH 4 mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure, sowie die Anfangspeaks des Peak-Clusters angegeben. Sowohl die Nitratspezies als auch die doppelt geladenen Spezies verringern sich mit steigender Acetatkonzentration zugunsten des $[Eu(OAc)_2]^+$.

Tabelle 6:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies
	bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-
	Verhältnissen um pH 4

	[Eu]:[H	OAc] = 1:1	[Eu]:[H	OAc] = 1:5	[Eu]:[HO	Ac] = 1:10	
Spezies	rel. Ante	eil m/z [u/e]	rel. Ante	il m/z [u/e]	rel. Anteil	m/z [u/e]	Entspricht
$[Eu(NO_3)_2]^+$	25%	419	9,5%	419	6,3%	491	[Eu] ³⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)]^+$	20,3%	434	22,3%	380	22,3%	434	[Eu(OAc)] ²⁺
[Eu(OAc) ₂] ⁺	5,7%	395	23,2%	359	31,8%	413	$[Eu(OAc)_2]^+$
[Eu(OAc)] ²⁺	16,5%	240	9,3%	240			[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(NO_3)]^{2+}$	13,4%	277,5	1,3%	268,5			[Eu] ³⁺
[Eu(OH)] ²⁺	16%	237	3,1%	237			[Eu(OH)] ²⁺
$[Eu(NO_3)(OH)]^+$	3,1%	410					[Eu(OH)] ²⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)(HOAc)]^+$			8,4%	422	6%	494	[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)(HOAc)_2]^+$			1,6%	482			[Eu(OAc)] ²⁺
[Eu(OAc) ₂ (HOAc)] ⁺			11,9%	401	20,6%	455	$[Eu(OAc)_2]^+$
$[Eu(OAc)_2(HOAc)_2]^+$			9,4%	425	13%	461	$[Eu(OAc)_2]^+$

4.2.1.3 Acetatkoordination an Europium(III) um pH5

Bei pH 5 kommt es aufgrund der Titration mit Ammoniak zu einem ausgeprägten Ammoniumsignal ($NH_4^+ \cdot n H_2O$) im vorderen Bereich des Spektrums, das den Anteil der



mit Wasser umschlossenen Protonen bei Weitem übersteigt (Abb. 4.21). Dieses Signal interferiert jedoch nicht mit dem restlichen Messsignal.

Abb. 4.21: Erhöhter Anteil des Ammoniums in den Massenspektren bei pH 5

In dem Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 5,4 (Abb. 4.22) taucht zum ersten Mal eine ternäre Europium-Hydroxo-Acetat-Spezies ([Eu(OAc)(OH)]⁺) auf. Außerdem ist der Anteil an OH-Spezies ([Eu(NO₃)(OH)]⁺ (weiß), [Eu(OH)₂]⁺ (dunkelblau), [Eu(OH)]²⁺ (magenta)) erhöht. Die ersten beiden Spezies wurden in den vorherigen Spektren bei pH 3,1 und pH 4 nicht detektiert und der relative Anteil der letzteren Spezies überragt sogar den der zugehörigen Acetatspezies ([Eu(OAc)]²⁺ (cyan)). Bei den einfach geladenen Spezies dominieren [Eu(NO₃)₂]⁺ (cyan) und [Eu(OAc)(NO₃)]⁺ (magenta). Es ist wieder ein kleiner Anteil einer Spezies mit undissoziierter Essigsäure vorhanden ([Eu(OAc)(NO₃)]⁺ (HOAc) (grün)). Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 7 aufgeführt.



Abb. 4.22: Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5 mmol/L bei pH 5,4

Das Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit fünf Äquivalenten Essigsäure bei pH 5 (Abb. 4.23) zeigt nur noch einfach und doppelt geladene Acetat-Spezies $([Eu(OAc)]^{2+} (cyan), [Eu(OAc)_2]^+ (gelb), [Eu(OAc)_2]^+ (HOAc) (grün), [Eu(OAc)_2]^+ · 2(HOAc) (rot)), sowie ein kleiner Anteil an [Eu(OAc)(NO_3)]^+ (magenta). Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 7 aufgeführt.$



Abb. 4.23: Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 2,5 mmol/L bei pH 5

In dem Massenspektrum von 0,5 mmol/L Europiumnitrat mit zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 5 (Abb. 4.24) sind nur noch Spezies mit zwei Acetat-Liganden zu erkennen ($[Eu(OAc)_2]^+$ (gelb), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot$ (HOAc) (grün), $[Eu(OAc)_2]^+ \cdot 2$ (HOAc) (rot)). Die letzten beiden sind wieder Spezies mit undissoziierter Essigsäure im Tröpfchen und nehmen analog zu dem Spektrum mit einem Europium-zu-Essigsäure-Verhältnis von

1:10 bei pH 3,1 einen relativen Anteil von mehr als 45 % ein. Die relativen Anteile der Spezies sind in Tabelle 7 aufgeführt.



Abb. 4.24: Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 5 mmol/L bei pH 5

In Tabelle 7 sind die relativen Anteile der Lösungsspezies von den Europium-Essigsäure-Lösungen um pH 5 mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure, sowie die Anfangspeaks des Peak-Clusters angegeben. Mit steigender Acetatkonzentration verringern sich die doppelt geladenen Spezies, sowie die Nitratspezies. Bei einem Europium-zu-Essigsäure-Verhältnis von 1:10 sind nur noch die [Eu(OAc)₂]⁺-Spezies in einfacher Form oder mit einem bzw. zwei undissoziierten Essigsäureteilchen im Tröpfchen vorhanden.

Spezies	Eu]:[HC] rel. Ant ני	DAc] = 1:1 eil m/z /e]	Eu]:[HC] rel. Ant נו	DAc] = 1:5 teil m/z u/e]	[Eu]:[HO rel. Ante [u	Ac] = 1:10 eil m/z /e]	Entspricht
$[Eu(NO_3)_2]^+$	19,9%	382,9					[Eu] ³⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)]^+$	15,3%	362	9,7%	416			[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(OAc)_2]^+$	6,2%	341	53,1%	377	44,8%	395	$[Eu(OAc)_2]^+$
[Eu(OAc)] ²⁺	14,9%	204	16,6%	249			[Eu(OAc)] ²⁺
$[Eu(NO_3)(OH)]^+$	2,2%	356					[Eu(OH)] ²⁺
$[Eu(NO_3)]^{2+}$	10,5%	225,5					[Eu] ³⁺
[Eu(OH)] ²⁺	27,6%	192					[Eu(OH)] ²⁺
[Eu(OAc)(OH)]⁺	0,9%	335					$[Eu(OAc)(OH)]^{+}$
$[Eu(OH)_2]^+$	0,8%	311					[Eu(OH)] ²⁺
$[Eu(OAc)(NO_3)(HOAc)]^+$	1,7%	422					[Eu(OAc)] ²⁺
[Eu(OAc) ₂ (HOAc)] ⁺			15,5%	419	30,4%	419	$[Eu(OAc)_2]^+$
$[Eu(OAc)_2(HOAc)_2]^+$			5,1%	461	24,8%	443	$[Eu(OAc)_2]^+$

Tabelle 7:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies
	bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-
	Verhältnissen um pH 5

5 Diskussion

5.1 Untersuchungen der Acetatkoordination an Uran(VI)

Zur Charakterisierung der Spezies, welche Uran(VI) in wässrigem Medium unter Variation des pH-Wertes und der Acetat-Konzentration bildet, wurde eine Kombination aus nano-ESI TOF MS und TRLFS eingesetzt. Zunächst wurden ESI TOF MS Spektren von Lösungen des am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz befindlichen $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ mit $[UO_2^{2^+}] = 1$ mmol/L bei den pH-Werten 3 und 4 in Abwesenheit des Acetatliganden aufgenommen. Das entsprechende Uranyl-Salz der Firma Merck wurde vor mehr als 30 Jahren hergestellt.

Aufgrund des Alters des Uranylsalzes zeigen die ESI MS Spektren dieser Lösungen neben den Uranyl-Hydrolysespezies auch von langlebigen und stabilen Töchternukliden der Uran-Radium-Reihe herrührende Spezies. Bei diesen handelt es sich um ²²⁶Ra-, ²¹⁰Pbund ²⁰⁶Pb-Verbindungen. Diese Nuklide zeigen in allen ESI Massenspektren Signale, die jedoch aufgrund Auflösungsvermögens des des großen verwendeten Massenspektrometers nicht mit den Peaks der Uranyl-Spezies interferieren. Abb. 4.2 zeigt einen Ausschnitt im Bereich m/q 450 – 485 eines Massenspektrums einer Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0.1 \text{ mmol/L und } [HOAc] = 1 \text{ mmol/L bei pH 3,1. In diesem sind neben den$ $[UO_2(OAc)]^+$, $[UO_2(OH)]^+$ und $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies noch Signale, welche von ²⁰⁶Pb herrühren. In der Abbildung ist gut zu erkennen, dass es zu keinerlei Interferenzen zwischen den Spezies kommt.

Weiterhin zeigten die ESI MS Spektren der Lösungen mit Uranylkonzentrationen von 1 mmol/L bedingt durch die Kombination aus hoher Konzentration und pH-Bereich Aufkonzentrationsartefakte. Diese Effekte, und wie man das Auftreten von Konzentrationsartefakten durch Absenken der Konzentration des zu untersuchenden Metallsalzes unterbindet, wurden schon von Steppert et al. beschrieben [5]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten von D. Schröder zu diesem Thema [69. 701. Demnach sollten weiteren Messungen hingewiesen die in Konzentrationsbereichen mit $[UO_2^{2+}] = 0.05 \text{ mmol/L durchgeführt werden, bei denen$ diese Artefakte ausgeschlossen werden können und in vorherigen Arbeiten Spektren zur Charakterisierung von Hydrolysespezies von U(VI)-Spektren erhalten werden konnten [5].

Im Zuge der vorliegenden Arbeiten wurde zu den Lösungen mit $[UO_2^{2^+}] = 0.05 \text{ mmol/L in}$ HNO₃ bei den pH-Werten 3, 4 und 5 Essigsäure hinzutitriert, um den Einfluss der Acetatliganden auf die Bildung von Uranyl-Hydrolysespezies zu untersuchen. Leider konnte von den Lösungen in diesem Konzentrationsbereich kein auswertbares ESI MS Spektrum erhalten werden. Dies könnte an der Bildung zusätzlicher Spezies liegen, welche durch zwei unterschiedliche Effekte die Signalintensität verringert haben könnten: Zum einen könnten teilweise ungeladene Spezies gebildet worden sein, welche mit der ESI MS Methode nicht zugänglich sind, da lediglich in Lösung befindliche, geladene Spezies ins Vakuum überführt werden. Weiterhin kann die Bildung vieler unterschiedlicher Spezies die durch Uranyl-Spezies erzeugte Gesamtintensität auf so viele Spezies verteilt haben, dass keine der Spezies zur Auswertung ausreichende Signalintensitäten akkumuliert hat.

Um auswertbare Spektren in vertretbarem zeitlichem Rahmen zu erhalten (Messdauern um die 1-2 Tage), wurde eine Uranylkonzentration von 0,1 mmol/L gewählt. Es wurden Lösungen von Uranylnitrat mit einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure in HNO₃ bei pH 3,1 hergestellt. Die mittels ESI MS bestimmten relativen Anteile der gebildeten Lösungsspezies sind in Tabelle 1 S.28 dargestellt. In den ESI Spektren werden $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies gefunden. Die Koordination des schwachen Nitratliganden in die erste Koordinationssphäre ist bei der lediglich durch den pH-Wert der Salpetersäure bestimmten Nitratkonzentration nicht zu erwarten⁵. Es handelt sich hierbei um die freie Uranyl-Spezies, das Nitratanion befindet sich jeweils lediglich zur Ladungskompensation im gleichen Tröpfchen im ESI Prozess wie die Uranyl-Ionen. Dementsprechend werden die $[UO_2(NO_3)]^+$ -Spezies bei den Berechnungen der relativen Anteile der Lösungsspezies den freien Uranyl-Ionen zugeschlagen.



Abb. 5.1: relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 3,1 mit [UO₂²⁺] = 0,1 mmol/L bei unterschiedlichen Uranyl-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot, 1:10 blau)

⁵ Erst bei einer Nitratkonzentration von mehr als 1 mol/L

Die ESI Messungen der Lösungen bei pH 3,1 (Abb. 5.1) zeigen, dass es mit zunehmender Essigsäurekonzentration zu einer Zunahme der Uranyl-Acetat-Spezies kommt. Ihr Anteil nimmt von der Lösung mit 0,1 mmol/L HOAc von 18 % auf 51 % in der Lösung mit [HOAc] = 1 mmol/L zu. Dabei nimmt der Anteil der freien Uranyl-Spezies in Lösung ab. Die relativen Anteile der Lösungsspezies aus den ESI MS Messdaten werden in einen mit den Bildungskonstanten der Hydrolyseprodukte aus [17] und den Bildungskonstanten der Uranyl-Acetat-Komplexe aus [71] erstellten Speziationsplot eingetragen (Abb. 5.2, Abb. 5.3, Abb. 5.4). Die verschiedenen Graphen berücksichtigen dabei die unterschiedlichen Acetatkonzentrationen, berechnet über den pK_s-Wert und den pH-Wert in Lösung. Die Löslichkeit wurde für die Darstellung außer Betracht gelassen.



Abb. 5.2:Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) berechnet mit den
Hydrolysekonstanten aus [17], sowie den Bildungskonstanten der Uranyl-
Acetat Komplexe aus [71] für [UO2] = 0,1 mmol/L und
[HOAc] = 0,1 mmol/L mit eingetragenen relativen Anteilen der
Lösungsspezies aus den ESI MS Messdaten

Anhand der thermodynamischen Daten wird das Ansteigen des Anteils der Acetat-Spezies auf Kosten der freien Uranyl-Spezies erwartet. Dies stimmt mit dem anhand der ESI-Daten beobachteten Trend überein.

Auf den ersten Blick wird jedoch auch ersichtlich, dass die mittels ESI MS bestimmten relativen Anteile der Lösungsspezies nicht mit dem thermodynamischen Modell in Übereinstimmung sind. Entweder können nicht alle gebildeten Spezies mit der ESI MS erfasst werden, oder das zugrunde liegende Modell beschreibt das Lösungssystem nicht hinreichend gut.



Abb. 5.3:Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) berechnet mit den
Hydrolysekonstanten aus [17], sowie den Bildungskonstanten der Uranyl-
Acetat Komplexe aus [71] für [UO2] = 0,1 mmol/L und
[HOAc] = 0,5 mmol/L mit eingetragenen relativen Anteilen der
Lösungsspezies aus den ESI MS Messdaten

Weitere Messungen bei den pH-Werten 4,2 und 5 sollten weiteren Aufschluss über die Abhängigkeit der gebildeten Spezies vom pH-Wert geben. Jedoch ergab lediglich die Lösung mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 4,2 ein ausreichendes Signal. In allen anderen Lösungen könnte die Bildung von neutralen Spezies zur Verminderung der mittels ESI MS bestimmbaren Uranylkonzentration geführt haben.

Im Spektrum der Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1$ mmol/L und [HOAc] = 0,1mmol/L bei pH 4,2 wird im Vergleich zur Messung bei pH 3,1 ein Anstieg des Anteils der ersten Hydrolysespezies $[UO_2(OH)]^+$ deutlich. Freie Uranyl-Spezies werden nicht gefunden. Der Anteil an $[UO_2(OAc)]^+$ -Spezies nimmt im Vergleich zur Messung bei pH 3,1 ebenfalls leicht zu. Dies ist in der durch den höheren pH-Wert bedingten stärkeren Deprotonierung der Essigsäure zu verstehen. Weiterhin deutet sich die Bildung von trimeren Hydrolysespezies $[(UO_2)_3(OH)_4]^+$ an, die aufgrund der zu geringen Intensität leider noch nicht in die Auswertung mit einbezogen werden konnten.

Auch die relativen Anteile der Messung bei pH 4,2 weisen eine Diskrepanz zum thermodynamischen Modell auf. In dieses sind jedoch keinerlei ternäre Uranyl-Hydroxo-Acetat-Spezies einbezogen, für die es an thermodynamischen Daten mangelt.



Abb. 5.4:Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) berechnet mit den
Hydrolysekonstanten aus [17], sowie den Bildungskonstanten der Uranyl-
Acetat Komplexe aus [71] für [UO2] = 0,1 mmol/L und
[HOAc] = 1 mmol/L mit eingetragenen relativen Anteilen der
Lösungsspezies aus den ESI MS Messdaten

In allen ESI MS Messungen tritt ein erhöhter Anteil von $[UO_2(OH)]^+$ -Spezies auf. Dieser ist nicht im Einklang mit dem thermodynamischen Modell. Dieser Effekt wurde schon früher beschrieben [4], ist jedoch nicht vollständig verstanden. Da der ESI Prozess Protonen in die Tröpfchen einträgt, wäre eher ein gegenteiliger Effekt zu erwarten (d.h. Hydroxidliganden sollten neutralisiert werden: OH⁻ + H⁺ \rightarrow H₂O). Für hochgeladene Ionen, wie Th4+ wurde die Protolyse von Wasser als Mechanismus für die vermeintliche verstärkte Hydrolyse vorgeschlagen: Th⁴⁺ + H₂O \rightarrow Th(OH)³⁺ + H⁺ [72]. Der Effekt tritt lediglich bei monomeren Spezies auf. Bei polymeren Hydrolysespezies wird er nicht beobachtet.

Als ergänzende Methode wurde die TRLFS hinzugezogen. Aufgrund der Vermutung, dass sich bei steigendem pH und damit auch steigender Hydrolyse überwiegend neutrale Spezies bilden, sollte dies mit einer weiteren Methode verifiziert werden. Ein Vorteil der TRLFS liegt darin, dass sie nicht von der Ladung der gebildeten Komplexe abhängig ist. Ein weiterer Vorteil sind die deutlich geringeren Konzentrationsmengen, bei denen noch ein signifikantes Signal gemessen werden kann.

Die Emissionsspektren von Uranyl-Lösungen mit $[UO_2^{2^+}] = 0.1 \text{ mmol/L in HNO}_3$ bei pH 3,1 mit jeweils einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure (Abb. 4.7) zeigen, dass mit zunehmender Acetatkonzentration die Intensität der Emissionsbanden ansteigt, wobei die Emissionsbanden für das Uranyl-zu-Essigsäure-Verhältnis von 1:5 und 1:10 sehr ähnlich zueinander sind. Die zugehörigen Lebensdauern sind mit 1,6 µs bis 1,78 µs recht

ähnlich denen vom Uranyl-Aquo-Ion $((1,7 \pm 0,2) \mu s$ [68]). Ein Vergleich mit den Massenspektren vom Uranyl-Essigsäure-Gemisch bei pH 3,1 zeigt, dass mit steigender Acetat-Konzentration das freie Uranyl zu Gunsten eines Uranyl-Acetat-Komplexes zurückgedrängt wird. Dementsprechend scheint es sich bei der steigenden Intensität der Emissionsbanden um einen Einfluss der Acetat-Liganden zu handeln. Diese absorbieren Lichtquanten und geben deren Energie an das Uran-Atom weiter, an welches sie koordiniert sind. Ein Indiz dafür ist, dass bei der 1:5 und 1:10 Lösung die $[UO_2(OAC)]^+$ -Spezies in den Massenspektren jeweils beinahe gleich häufig ist und die Intensität bei den Emissionsspektren identisch.

Mit zunehmenden Acetat-Komplexen ändert sich beim pH 3,1 trotzdem nichts an den Lebensdauern (Kap. 4.1.2.4). Das lässt vermuten, dass die Lebensdauer von Uranyl-Acetat-Komplexen ähnlich zu der von freiem Uranyl-Aquo-Ions ist.

Beim Vergleich der Emissionsspektren von pH 3,1 zu pH 4,2 wird eine Intensitätsverstärkung um das Vierfache festgestellt. Dieser Anstieg lässt sich durch die Bildung von monomeren wie auch ersten mehrkernigen Hydrolyseprodukten, wie das im Massenspektrum angedeutete Trimer $[(UO_2)_3(OH)_4]^+$ (Abb. 4.6), erklären. Die Niveauklassen des Spektrums verbreitern und verschieben sich, was auf den Einfluss der Hydrolysespezies zurückzuführen ist.

Mit steigender Acetatkonzentration verringert sich die Intensität der Emissionsbanden, bis sie bei zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 4,2 beinahe die gleiche Intensität wie bei zehn Äquivalenten Essigsäure vom pH 3,1 hat (Abb. 5.5). Dafür gibt es zwei sinnvolle Erklärungen. Erstens könnte das überschüssige Acetat das Laserlicht absorbieren oder zweitens wird die Polymerisierung durch das Acetat zurückgedrängt. Für die zweite Möglichkeit spricht die Tatsache, dass die Intensität bei zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 4,2 der Intensität bei zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 entspricht und dort noch keine Polymerisierung zu erkennen war.

Die Lebensdauer-Messungen unterstützen diese These ebenfalls. Bei zunehmender Acetatkonzentration bildet sich eine kurze Lebensdauer heraus ähnlich der Lebensdauer bei pH 3,1. Ein Vergleich der beiden Emissionsspektren der Uranyl-zu-Essigsäure-Verhältnisse von 1:10 bei pH 3,1 und pH 4,2 zeigt zusätzlich zu den Hydrolysebanden das Auftreten einer Schulter, die durch die Emissionsbanden bei pH 3,1, also den durch das Acetat erzeugten Banden, beschrieben werden kann (Abb. 5.5). Es erfolgt mit steigender Acetatkonzentration eine stärkere Koordinierung des Acetats an das Uranyl-Atom, wodurch die Hydrolyse und die Polymerisierung verringert werden.



Abb. 5.5:Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und zehn
Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 und 4,2

Bei pH 5 konnte kein Massenspektrum aufgenommen werden. Die Emissionsspektren weisen eine weitere Intensitätsverstärkung um einen Faktor zehn zur Intensität bei pH 4,2 auf. Die Niveauklassen verbreitern sich noch einmal, es gibt keine klare Trennung mehr. Außerdem ist die P1 Klasse im Gegensatz zum freien Uranyl größer als die P2 Klasse (vgl. Abb. 2.16). Dies lässt darauf schließen, dass die Hydrolysespezies die Speziesverteilung dominieren.

Bei pH 5 bilden sich vermehrt Hydrolysespezies. Die Verbreiterung der Peaks sowie die Intensitätssteigerung sind auf das vermehrte Auftreten von Hydrolysespezies unter Bildung von mehrkernigen Komplexen zurückzuführen. Die Bildung der Hydroxo-Komplexe scheint dabei die Bildung von Acetatkomplexen zu unterdrücken. Erst bei der Lösung mit zehn Äquivalenten Essigsäure ist eine signifikante Intensitätsminderung zu beobachten. Hierfür gibt es wieder zwei Möglichkeiten: Entweder üben die Acetatliganden bei hoher Konzentration wieder einen größeren Einfluss auf die Polymerisierung oder Hydrolysespezies aus, oder aber das in der Lösung enthaltende Acetat absorbiert das Laserlicht teilweise.

Auch bei den Lebensdauern können wir keinen signifikanten Einfluss der Acetatspezies, wie beim pH 4,2 zu sehen war, erkennen. Allerdings muss es einen Einfluss des Acetats auf die Speziation geben, da die Massenspektren kein Ergebnis geliefert haben, obwohl

bei reinen Uranyl-Lösungen sogar bei niedrigeren Konzentrationen und vergleichbaren pH-Werten Hydrolysespezies zu erkennen waren [5].

In wie weit sich gemischte Spezies gebildet haben und welche Komplexe bevorzugt werden, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

5.2 Untersuchungen der Acetatkoordination an Europium(III)

Zur Charakterisierung der Spezies, die Europium(III) in wässriger Lösung unter Variation des pH-Wertes und der Acetatkonzentration bildet, wurde die direkte Methode der nano-ESI TOF MS eingesetzt. Zunächst wurden ESI TOF MS Spektren von Lösungen von Eu(NO_3) · 5H₂O bei verschiedenen Konzentrationen (1 mmol/L, 0,5 mmol/L und 0,1 mmol/L) in Abwesenheit des Acetatliganden aufgenommen, um eine geeignete Konzentration, bei der Aufkonzentrationsartefakte unterbunden sind und die Dauer der Messung nicht länger als einen Tag beträgt, zu bestimmen. Diese Konzentrationsreihen sind von großer Wichtigkeit, um die Korrelation der in den MS-Spektren detektierten Spezies mit dem Verhalten in Lösung zu gewährleisten [69].

Für die Messungen zur Acetatkoordination wurde eine Europiumnitrat-Konzentration von 0,5 mmol/L gewählt. Analog zum Uranylnitrat wurden Lösungen mit einem, fünf und zehn Äquivalenten⁶ Essigsäure in HNO₃ bei pH 3,1, pH 4 und pH 5 hergestellt. Um bei den gewählten Acetatkonzentrationen bei pH 5 den Einfluss der Essigsäure auf den pH-Wert zu kompensieren, wurde der pH-Wert durch Titration mit Ammoniak eingestellt. Die mittels ESI MS bestimmten relativen Anteile der gebildeten Lösungsspezies sind in Tabelle 5, Tabelle 6 und Tabelle 7 (Kap. 4.2.1) dargestellt.

In den ESI Spektren wurden drei Spezies mit Nitratanionen detektiert: $[Eu(NO_3)_2]^+$, $[Eu(NO_3)]^{2+}$ und $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$. Die Koordination des schwachen Nitratliganden in die erste Koordinationssphäre ist bei der lediglich durch den pH-Wert der Salpetersäure bestimmten Nitratkonzentration nicht zu erwarten⁷. Im Gegensatz dazu kann bei den Acetatspezies, aufgrund des harten Charakters der Carboxylat-Sauerstoff-Atome nach dem HSAB-Prinzip (Kap. 2.1.2, S.7) von einer Koordination in die erste Sphäre ausgegangen werden. Das Nitratanion befindet sich im ESI Prozess lediglich zur Ladungskompensation im gleichen Tröpfchen wie die Europium-Ionen. Demnach werden bei den Berechnungen der relativen Anteile der Lösungsspezies die $[Eu(NO_3)_2]^+$ und $[Eu(NO_3)]^{2+}$ -Spezies dem freien Europium, und die $[Eu(OAc)(NO_3)]^+$ -Spezies dem $[Eu(OAc)]^{2+}$ zugeschrieben.

⁶ Es ist zu beachten, dass bei den Europium-Messungen ein Äquivalent Essigsäure das Fünffache von einem Äquivalent bei den Uran-Messungen ist.

⁷ Erst bei einer Nitratkonzentration von mehr als 1 mol/L

Weiterhin wurden bei den Lösungen mit einem Europium-zu-Acetat-Verhältnis von 1:5 und 1:10 bei allen pH-Werten Essigsäure (i.e. protonierte Acetatliganden) in den Verbindungen detektiert: $[Eu(OAc)(NO_3)(HOAc)]^+$, $[Eu(OAc)(NO_3)(HOAc)_2]^+$, $[Eu(OAc)_2(HOAc)]^+$ und $[Eu(OAc)_2(HOAc)_2]^+$. Die Essigsäure ist bei diesen hohen Konzentrationen nicht vollständig dissoziiert und wird aufgrund ihrer Neutralität in den Coulomb-Explosionen nicht auf unterschiedliche Tröpfchen verteilt (Abb. 5.6). Für die Berechnung der relativen Anteile der Lösungsspezies werden diese dem $[Eu(OAc)]^{2+}$ und dem $[Eu(OAc)_2]^+$ zugeschrieben.



Abb. 5.6: Bildung von Sekundärtröpfchen; während der Coulomb-Explosionen verteilen sich gleich geladene Ionen auf unterschiedliche Tröpfchen (oben), neutrale Teilchen können dabei in dem Tröpfchen eines Ions erhalten bleiben (unten)

Bei den drei verschiedenen pH-Werten ist wie erwartet ein Trend von freiem Europium zu Koordination mit bis zu zwei Acetatliganden mit steigender Acetatkonzentration festzustellen. Die Anteile der doppelt geladenen Spezies $[Eu(OAc)]^{2+}$, $[Eu(NO_3)]^{2+}$ und $[Eu(OH)]^{2+}$ nehmen mit steigender Acetatkonzentration ab. Bei einem Europium-zu-Acetat-Verhältnis von 1:10 tauchen sie nur noch als einfach geladene Spezies auf $([Eu(OAc)(NO_3)]^+)$.

Auch bei den Europium ESI MS Messungen tritt ein nicht nachvollziehbarer erhöhter Anteil von [Eu(OH)]⁺-Spezies auf. Bei pH 3,1 und pH 4 findet bei Europium noch keine Hydrolyse statt und bei pH 5,4 fängt sie erst langsam an (relativer Anteil von 6%, Abb. 5.7) im Gegensatz zu den 10-30% in den ESI MS Spektren. Mit steigender Acetatkonzentration verschwindet diese Spezies bei allen pH-Werten.



Abb. 5.7: Bildung der Eu(OH)²⁺ Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert erstellt mit Medusa [73]

Bei pH 3,1 (Abb. 5.8) fällt der freie Europium-Anteil mit zunehmender Acetatkonzentration von 35 % auf 20 % zugunsten der Europium-Spezies mit zwei Acetatliganden, deren Anteil von knapp 10 % auf über 40 % ansteigt. Die doppelt geladene Europium-Acetat-Spezies ändert sich nur wenig. Sie sinkt von 44 % auf 38 %.



Abb. 5.8: relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 3,1 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot, 1:10 blau)

Bei pH 4 (Abb. 5.9) fällt der Anteil an freien Europium Spezies mit zunehmender Acetatkonzentration stärker als bei pH 3,1. Zuerst ist ein starker Abfall des Anteils von freiem Europium in der Lösung mit einem Äquivalent Essigsäure auf die Lösung mit fünf Äquivalenten Essigsäure von 38 % auf 11 % zu vermerken. Bei der Lösung mit zehn Äquivalenten Essigsäure beträgt der relative Anteil des freien Europium nur noch 6 %. Dafür steigt der Anteil der $[Eu(OAc)_2]^+$ -Spezies von 6 % auf 65 %. Die Konzentration der doppelt geladenen $[Eu(OAc)]^{2+}$ -Spezies steigt zunächst mit steigender Acetatkonzentration von 37 % auf 42 % und fällt dann auf 28 %.



Abb. 5.9: relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 4 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot, 1:10 blau)

Bei pH 5 (Abb. 5.10) treten ab einem Metall-zu-Ligand-Verhältnis von 1:5 nur noch Europium-Acetat-Spezies auf. Das freie Europium, das bei einem Äquivalent Essigsäure noch einen relativen Anteil von 30 % ausmacht verschwindet genauso wie das $[Eu(OH)]^{2+}$ und die erste identifizierte gemischte Spezies $[Eu(OAc)(OH)]^{+}$, die nur einen relativen Anteil von 1 % hat. Bei der Lösung mit zehn Äquivalenten Essigsäure verschwindet der letzte Anteil an doppelt geladener Europium-Acetat-Spezies. Es werden nur noch $[Eu(OAc)_2]^{+}$ -Spezies detektiert. Das Acetat dominiert in dieser Zusammensetzung das Komplexierungsverhalten des Europiums.

Die Zunahme des Anteils an Acetatspezies mit zunehmendem pH-Wert lässt sich mit der zunehmenden Deprotonierung der Essigsäure und einer damit einhergehenden erhöhten Verfügbarkeit an freiem Acetatliganden erklären.



Abb. 5.10: relativer Anteil der Lösungsspezies bei pH 5 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot, 1:10 blau)

Zusammenfassend lässt sich eine steigende Tendenz der Koordination von Europium mit Acetat sowohl bei steigender Acetatkonzentration als auch bei steigendem pH-Wert erkennen. In wieweit die Hydrolysespezies von der Bildung von Acetatkomplexen beeinflusst werden, kann nicht gesagt werden. Wir haben erst einen Bereich betrachtet in dem die Hydrolyse von Europium langsam beginnt (pH \geq 5). Bei der Lösung mit einem Äquivalent Essigsäure bei pH 5,4, in der eine erste gemischte Spezies gefunden wurde, verschwindet diese mit steigender Acetatkonzentration. Dies kann daran liegen, dass die Lösungen mit fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure einen pH-Wert von 5 hatten und die Bildung der Hydrolysespezies damit weiter unterdrückt war, oder dass die steigende Acetatkonzentration die Bildung von Hydrolysespezies unterdrückt.

5.3 Vergleich der Acetatkoordination von Uran(VI) und Europium(III)

Bei beiden Metallsalzen treten die Hydrolysespezies $[UO_2(OH)]^+$ und $[Eu(OH)]^{2+}$ zu früh und in einem, für das zugrunde liegende thermodynamische Modell, zu hohem relativen Anteil auf. Dieser Effekt ist nicht vollständig verstanden, wurde aber schon in vorhergehenden Untersuchungen beschrieben [4].

Ein Einfluss der unterschiedlichen maximalen Essigsäurekonzentration in den Lösungen kann nicht ausgeschlossen werden. Bei Gesamtkonzentrationen von Essigsäure bis zu 1 mmol/L (Uranyl-zu-Acetat-Verhältnis von 1:10 bei pH 3,1) wurden noch keine nicht

deprotonierten Essigsäure-Anteile in den Messungen festgestellt. Erst ab einer Essigsäurekonzentration von 2,5 mmol/L (Europium-zu-Acetat-Verhältnisse von 1:5) ist keine vollständige Dissoziation derselben zu erkennen. Die protonierten Acetat-Liganden beeinflussen die Speziesbildung zwar nicht, doch könnte eine höhere Essigsäurekonzentration in der Lösung zu vermehrter Acetat-Komplexierung führen.

Sowohl bei Uran(VI) als auch bei Europium(III) nimmt die Acetatkoordination mit steigender Essigsäurekonzentration und mit steigendem pH-Wert zu. Uranyl zeigt in den ESI-Spektren keine gemischten Hydroxo-Carboxylat-Spezies, Europium zeigt diese gemischten Spezies nur zu einem sehr geringen Anteil.

Dies ist bei den Uranylmessungen vermutlich in der Bildung ungeladener Spezies begründet. Sowohl die Bandenverschiebung und die Intensitätsänderungen bei den Emissionsspektren als auch die Lebensdauer-Messungen der TRLFS Methode lassen auf eine Koexistenz der Acetat- und der Hydrolyse-Spezies schließen. Bei pH 4 kann die Bildung von Hydrolyseprodukten noch teilweise durch Erhöhung der Acetat-konzentration unterdrückt werden. Steigt die Tendenz zur Hydrolyse (mit steigendem pH-Wert) und somit die Tendenz zur Bildung von trimeren Hydrolysespezies $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$, schwindet dieser Einfluss wieder. Diese wechselseitige Beeinflussung lässt darauf schließen, dass auch gemischte Spezies existieren können.

Der sehr geringe Anteil an ternären Europium-Hydroxo-Acetat-Spezies in der Lösung mit pH 5,4 ist mit dem thermodynamischen Modell im Einklang. Bei pH-Werten \geq 6 lassen sich aufgrund dessen weitere Europium-Hydroxo-Acetat-Spezies vermuten.

Es stellt sich die Frage, ob sich gemischte monomere und polymere Uranyl-Acetat-Spezies bilden und wenn ja, unter welchen Bedingungen.

6 Ausblick

Um weitere Aussagen über den Einfluss der Essigsäure auf die Bildung von Europium-Hydrolysespezies machen zu können, wären ergänzende Messungen bei geringeren Gesamtkonzentrationen und bei höherem pH-Wert zielführend. Weitere Messungen im Uranyl-Caboxylat-System mit Carboxylatliganden mit mehreren Säurefunktionen sind geplant. Mit diesen könnte im pH-Bereich zwischen 4 und 5 der Einfluss der Carboxylatliganden auf die Bildung von Hydrolyseprodukten und etwaige gemischte Komplexe im negativ-Ionen-Modus des Massenspektrometers untersucht werden. Darüber hinaus wird durch Anpassung des Lasersystems der TRLFS-Methode eine Anregung über die organischen Liganden, welche an das fluoreszierende Uranyl-Ion koordiniert sind, möglich sein und somit zunehmenden Aufschluss über die Komplexierung von Uranyl mit kleinen organischen Carboxylatliganden zulassen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Stabile Oxidationsstufen der a) Lanthanide und b) Actinide [7]4
Abb. 2.2:	Radialverteilung der Elektronen eines 4f- (oben) und eines 5f-Elements (unten) [10]
Abb. 2.3:	Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden, Lanthanid- kontraktion [8]
Abb. 2.4:	Bildung von Aquo-Ionen von Actiniden unterschiedlicher Oxidations-Stufen am Beispiel von Pu [12]
Abb. 2.5:	Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten der U(VI)-Hydrolyseprodukte für I = 0 und 25°C [19]7
Abb. 2.6:	Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI) mit [U] = 0,05 mmol/L in HCIO ₄ bei I = 0. Stabilitätskonstanten aus [17]; Plot aus [19]8
Abb. 2.7:	Einige Säuren mit Carboxylgruppen9
Abb. 2.8:	Dissoziation von Essigsäure zu Acetat9
Abb. 2.9:	Schematischer Aufbau des ALBATROS ESI TOF MS [19]11
Abb. 2.10:	Elektrospray aus einer nano-ESI-Kapillare [42]12
Abb. 2.11:	Mikroaufnahme der Meniskusform beim Elektrospray im stabilen
Abb 2 12.	Dronlet let Fission Mikrozufnahme [14]
Δhh 2 13·	Schematischer Aufhau eines Reflektor-Time-of-Flight-Analysators [58] 16
Δhh 2 14·	Jahlonski-Termschema zur Darstellung der Eluoreszenz 17
Abb 2 15.	Physikalischer Prozess am Beisniel des Uranyl-Ions [63] 18
Abb. 2.16:	Die sechs Niveauklassen des Uranyl-Ions, schematisches Emissions- spektrum
Abb. 4.1:	Massenspektrum einer Uranyl-Essigsäure Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1 \text{ mmol/L}$ und $[OAc] = 0,1 \text{ mmol/L}$ bei pH 3,125
Abb. 4.2:	Ausschnitt eines Massenspektrums einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1 \text{ mmol/L}$ und $[HOAc] = 0,1 \text{ mmol/L}$ bei pH 3,1, zwischen $[UO_2(OAc)]^+$ und $[UO_2(NO_3)]^+$ sind noch Signale, die vom ²⁰⁶ Pb herrühren
Abb. 4.3:	Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1$ mmol/L und $[HOAc] = 0,1$ mmol/L bei pH 3,126
Abb. 4.4:	Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1 \text{ mmol/L und } [HOAc] = 0,5 \text{ mmol/L bei pH 3,1}27$
Abb. 4.5:	Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2+}] = 0,1 \text{ mmol/L und } [HOAc] = 1 \text{ mmol/L bei pH 3,1} \dots 27$
Abb. 4.6:	Massenspektrum einer Lösung mit $[UO_2^{2^+}] = 0,1 \text{ mmol/L und } [HOAc] = 0,1 \text{ mmol/L bei pH 4,2, das Trimer } [(UO_2)_3(OH)_4]^{2^+}$ ist in Ansätzen vorhanden28

Abb. 4.7:	Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem,	
	fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,131	
Abb. 4.8:	Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem,	
	fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure um pH 431	
Abb. 4.9:	Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und einem,	
	fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei pH 532	
Abb. 4.10:	Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt33	
Abb. 4.11:	Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt34	
Abb. 4.12:	Lebensdauer-Fit mit einer Fortran-Auswerteroutine in Physika erstellt35	
Abb. 4.13:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5	
	mmol/L bei pH 3,1	
Abb. 4.14:	Zoom des Massenspektrums einer Europium-Essigsäure Lösung mit [Eu] =	
	0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5 mmol/L bei pH 3,137	
Abb. 4.15:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 2,5	
	mmol/L bei pH 3,1	
Abb. 4.16:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 5 mmol/L	
	bei pH 3,1	
Abb. 4.17:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5	
	mmol/L bei pH 4,140	
Abb. 4.18:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 2,5	
	mmol/L bei pH 441	
Abb. 4.19:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] =5 mmol/L	
	bei pH 3,941	
Abb. 4.20:	Zoom in das Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc]	
	=5 mmol/L bei pH 3,942	
Abb. 4.21:	Erhöhter Anteil des Ammoniums in den Massenspektren bei pH 543	
Abb. 4.22:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 0,5	
	mmol/L bei pH 5,444	
Abb. 4.23:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 2,5	
	mmol/L bei pH 544	
Abb. 4.24:	Massenspektrum einer Lösung mit [Eu] = 0,5 mmol/L und [OAc] = 5	
	mmol/L bei pH 545	
Abb. 5.1:	relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 3,1 mit [UO ₂ ²⁺] = 0,1 mmol/L bei	
	unterschiedlichen Uranyl-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot, 1:10	
	blau)	
Abb. 5.2:	Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI)48	
Abb. 5.3:	Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI)49	
Abb. 5.4:	Speziationsplot der Hydrolyseprodukte von U(VI)50	
Abb. 5.5:	Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L Uranylnitrat und zehn	
	Äquivalenten Essigsäure bei pH 3,1 und 4,252	
Abb. 5.6:	Bildung von Sekundärtröpfchen54	
Abb. 5.7:	Bildung der Eu(OH) ²⁺ Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert erstellt mit	
------------	---	----
	Medusa [73]	55
Abb. 5.8:	relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 3,1 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei	
	unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot,	
	1:10 blau)	56
Abb. 5.9:	relative Anteile der Lösungsspezies bei pH 4 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei	
	unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot,	
	1:10 blau)	57
Abb. 5.10:	relativer Anteil der Lösungsspezies bei pH 5 mit [Eu] = 0,5 mmol/L bei	
	unterschiedlichen Europium-zu-Acetat-Verhältnissen (1:1 schwarz, 1:5 rot,	
	1:10 blau)	58

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies	
	bei [UO ₂ ²⁺] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Uranyl-zu-Essigsäure-	
	Verhältnissen bei pH 3,1	28
Tabelle 2:	Überblick des relativen Anteils und der Anfangspeaks der Lösungsspezies	
	bei [UO ₂ ²⁺] = 0,1 mmol/L und [HOAc] = 0,1mmol/L bei pH 4,2	29
Tabelle 3:	Messparameter der Emissionsspektren von Lösungen mit 0,1 mmol/L	
	Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure bei	
	unterschiedlichen pH-Werten	29
Tabelle 4:	Messparameter der Lebensdauer-Messungen von Lösungen mit 0,1	
	mmol/L Uranylnitrat und einem, fünf und zehn Äquivalenten Essigsäure b	ei
	unterschiedlichen pH-Werten	30
Tabelle 5:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies	
	bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-	
	Verhältnissen bei pH 3,1	39
Tabelle 6:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies	j.
	bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-	
	Verhältnissen um pH 4	42
Tabelle 7:	Überblick der relativen Anteile und des Anfangspeaks der Lösungsspezies	j.
	bei [Eu] = 0,1 mmol/L und verschiedenen Europium-zu-Essigsäure-	
	Verhältnissen um pH 5	45

Literaturverzeichnis

- 1. Bister, S., Koenn, F., Bunka, M., Birkhan, J., Lüllau, T., Riebe, B., Michel, R.: Uranium in water of the Mulde River. J Radioanal Nucl Chem **286**(2), 367–372 (2010).
- 2. Bister, S.: Radioökologische Untersuchungen landwirtschaftlich genutzter Auen der Mulde zu den Folgen des ehemaligen Uranbergbaus (2012)
- 3. Walther, C., Rothe, J., Fuss, M., Büchner, S., Koltsov, S., Bergmann, T.: Investigation of polynuclear Zr(IV) hydroxide complexes by nanoelectrospray mass-spectrometry combined with XAFS. Anal. Bioanal. Chem. **388**(2), 409–431 (2007)
- Walther, C., Fuss, M., Büchner, S.: Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes a nano-electrospray mass-spectrometry study. Radiochimica Acta 96(7), 411–425 (2008).
- Steppert, M., Walther, C., Fuss, M., Büchner, S.: On the polymerization of hexavalent uranium. An electrospray mass spectrometry study. Rapid Commun. Mass Spectrom. 26(6), 583–591 (2012).
- Billard, I., Lützenkirchen, K.: Equilibrium constants in aqueous lanthanide and actinide chemistry from time-resolved fluorescence spectroscopy: The role of ground and excited state reactions. Radiochimica Acta **91**(5-2003), 285–294 (2003).
- 7. Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie, vol. 3. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991)
- 8. Edelstein, N.M.: Comparison of the Electronic-Structure of the Lanthanides and Actinides. J. All. Comp. **223**(2), 197–203 (1995)
- 9. Katz, J.J., Seaborg G.T., Morss L.R.: The Chemistry of the Actinide Elements, 2nd Edition Vols. I and 2, 2nd Edition. Chapman and Hall, New York, London (1986)
- 10. Crosswhite, H.M., Crosswhite, H., Carnall, W.T., Paszek, A.P.: Spectrum analysis of U3+:LaCl3. J. Chem. Phys. **72**(9), 5103 (1980).
- 11. Lehto, J., Hou, X.: Chemistry and analysis of radionuclides. Laboratory techniques and methodology. Wiley-VCH, Weinheim (2010)
- 12. Clark, D.L., Hecker, S.S., Jarvinen, G.D., Neu, M.P.: Plutonium. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, vol. 2. Springer, Dodrecht, Netherlands (2008)
- 13. Choppin, G.R.: Solution chemistry of the actinides. Radiochim. Acta 32, 43 (1983)
- Pearson, R.G.: The HSAB Principle more quantitative aspects. Inorg. Chim. Acta 240(1-2), 93–98 (1995)
- Grenthe, I., Drozdzynski, J., Fujino, T., Buck, E.C., Albrecht-Schmitt, T.E., Wolf, S.E.: Uranium. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, vol. 1. Springer, Dodrecht, Netherlands (2008)
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Uranium. Chemical Thermodynamics, vol. 1. Elsevier, Amsterdam (1992)

- Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H.: Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technecium. Chemical Thermodynamics. Elsevier, North-Holland, Amsterdam (2003)
- 18. Baes, C.F., Mesmer, R.E.: The Hydrolysis of Cations. John Wiley and Sons, New York (1976)
- Steppert, M.: Massenspektrometrische Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens von Actinid-Ionen in Lösung pdfsubject=Not set. Accessed 22 June 2013
- Sémon, L., Boehme, C., Billard, I., Hennig, C., Lützenkirchen, K., Reich, T., Roßberg, A., Rossini, I., Wipff, G.: Do Perchlorate and Triflate Anions Bind to the Uranyl Cation in an Acidic Aqueous Medium? A Combined EXAFS and Quantum Mechanical Investigation. Chem. Phys. Chem. 2(10), 591–598 (2001)
- Tsushima, S., Rossberg, A., Ikeda, A., Müller, K., Scheinost, A.C.: Stoichiometry and Structure of Uranyl(VI) Hydroxo Dimer and Trimer Complexes in Aqueous Solution. Inorg. Chem 46(25), 10819–10826 (2007)
- Eliet, V., Grenthe, I., Bidoglio, G.: Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence of Uranium(VI) Hydroxo-Complexes at Different Temperatures. Appl. Spectrosc. 54(1), 99–105 (2000)
- 23. Toth, L.M., Begun, G.M.: Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid. J. Phys. Chem. **85**(5), 547–549 (1981)
- Fujii, T., Fujiwara, K., Yamana, H., Moriyama, H.: Raman spectroscopic determination of formation constant of uranyl hydrolysis species (UO₂)₂(OH)₂²+. J. All. Comp. **323-324**, 859–863 (2001)
- Quilès, F., Burneau, A.: Infrared and Raman spectra of uranyl(VI) oxo-hydroxo complexes in acid aqueous solutions: a chemometric study. Vib. Spectrosc. 23(2), 231–241 (2000)
- Pasilis, S., Somogyi, A., Herrmann, K., Pemberton, J.E.: Ions generated from uranyl nitrate solutions by electrospray ionization (ESI) and detected with fourier transform ion-cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom. **17**(2), 230–240 (2006)
- 27. Moulin, C., Charron, N., Plancque, G., Virelizier, H.: Speciation of uranium by electrospray ionization mass spectrometry: Comparison with time-resolved laser-induced fluorescence. Appl. Spectrosc. **54**(6), 843–848 (2000)
- Moulin, C.: On the use of time-resolved laser-induced fluorescence (TRLIF) and electrospray mass spectrometry (ES-MS) for speciation studies. Radiochim. Acta 91(11), 651–657 (2003)
- 29. Mortimer, C.E., Müller, U.: Chemie. Das Basiswissen der Chemie ; 126 Tabellen, 9., überarb. Aufl. Thieme, Stuttgart (2007)
- 30. Fischedick, A., Kemnitz, E.: Chemie. Duden, Abiturwissen, vol. 2. Paetec; Duden-Verl., Berlin [u.a.], Mannheim [u.a.] (2004)

- Lucks, C., Rossberg, A., Tsushima, S., Foerstendorf, H., Scheinost, A.C., Bernhard, G.: Aqueous Uranium(VI) Complexes with Acetic and Succinic Acid: Speciation and Structure Revisited. Inorg. Chem. 51(22), 12288–12300 (2012).
- 32. Ahrland, S., Bjellerup, L., Rubin, I., Saluste, E., Stjernholm, R., Ehrensvärd, G.: On the Complex Chemistry of the Uranyl Ion. IV. The Complexity of Uranyl Acetate. Acta Chem. Scand. **5**, 199–219 (1951).
- Jiang, J., Rao, L., Di Bernardo, P., Zanonato, P., Bismondo, A.: Complexation of uranium(vi) with acetate at variable temperatures. J. Chem. Soc., Dalton Trans.(8), 1832–1838 (2002).
- 34. Dole, R.B.: Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fundamentals, Instrumentation ans Applications, 1st edn. John Wiley & Sons, Chichester (1997)
- 35. Schalley, C.A.: Modern Mass Spectrometry, New York (2003)
- 36. Pramanik, B.N., Ganguly, A.K., Gross, M.L.: Applied Electrospray Mass Spectrometry. Marcel Dekker, New York (2002)
- Sarpola, A., Hietapelto, V., Jalonen, J., Jokela, J., Laitinen, R.S., Ramo, J.: Identification and fragmentation of hydrolyzed aluminum species by electrospray ionization tandem mass spectrometry. J. Mass Spectr. **39**(10), 1209–1218 (2004)
- Sarpola, A., Hietapelto, V., Jalonen, J., Jokela, J., Laitinen, R.S.: Identification of the hydrolysis products of AlCl₃\cdot6H₂O by electrospray ionization mass spectrometry. J. Mass Spectr. **39**(4), 423–430 (2004)
- Sarpola, A.T., Hietapelto, V.K., Jalonen, J.E., Jokela, J., Ramo, J.H.: Comparison of hydrolysis products of AlCl₃\cdot6H₂O in different concentrations by electrospray ionization time of flight mass spectrometer (ESI TOF MS). Int. J. Env. Anal. Chem. 86(13), 1007–1018 (2006)
- Sarpola, A.T., Saukkoriipi, J.J., Hietapelto, V.K., Jalonen, J.E., Jokela, J.T., Joensuu, P.H., Laasonen, K.E., Rämö, J.H.: Identification of hydrolysis products of AlCl₃\cdot6H₂O in the presence of sulfate by electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and computational methods. Phys. Chem. Chem. Phys. 9(3), 377–388 (2007)
- Taylor, G.: Disintegration of Water Drops in an Electric Field. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 280(1382), 383– 397 (1964).
- 42. Gross, J.H.: Massenspektrometrie. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2013)
- Wilm, M.S., Mann, M.: Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last? International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 136(2-3), 167–180 (1994).
- 44. Nemes, P., Marginean, I., Vertes, A.: Spraying Mode Effect on Droplet Formation and Ion Chemistry in Electrosprays. Anal. Chem. **79**(8), 3105–3116 (2007).
- 45. Pfeifer, R.J., Hendricks, C.D.: Parametric studies of electrohydrodynamic spraying. AIAA J **6**(3), 496–502 (1986)

- 46. Rayleigh: On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. Philos. Mag. **14**, 184 (1882)
- 47. Aguirre-de-Carcer, I., de la Mora, J. Fernández: Effect of Background Gas on the Current Emitted from Taylor Cones. J. Colloid Interface Sci. **171**(2), 512–517 (1995)
- 48. Rayleigh: The Theory of Sound. Dover, New York (1945)
- 49. Doyle, A., Moffett, D.R., Vonnegut, B.: Behavior of evaporating electrically charged droplets. J. Coll. Sci. **19**(2), 136–143 (1964)
- 50. Cole, R.B.: Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. Organic Mass Spectrometry **35**(7), 763 (2000).
- 51. Gomez, A., Tang, K.: Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. Phys. Fluids **6**(1), 404 (1994).
- 52. Duft, D., Achtzehn, T., Müller, R., Huber, B.A., Leisner, T.: Coulomb fission: Rayleigh jets from levitated microdroplets. Nature **421**(6919), 128 (2003).
- 53. Dole, M., Mack, L.L., Hines, R.L., Mobley, R.C., Ferguson, L.D., Alice, M.A.: Molecular beams of macroions. J. Chem. Phys **49**, 2240–2249 (1968)
- 54. Iribarne, J.V., Thomson, B.A.: On the evaporation of small ions from charged droplets. J. Chem. Phys. **64**(6), 2287–2294 (1976)
- 55. Thomson, B.A., Iribarne, J.V.: Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. J. Chem. Phys. **71**(11), 4451–4463 (1979)
- 56. Cole, R.B.: Electrospray ionization mass spectrometry. John Wiley and Sons, New York (1997)
- 57. Wiley, W.C., McLaren, I.H.: Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. Rev. Sci. Instrum. **26**(12), 1150 (1955).
- 58. Ekman, R.: Mass spectrometry. Instrumentation, interpretation, and applications. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J (op. 2009)
- 59. Wolf, M.: Multi-Channel-Plates*. Phys. Unserer Zeit **12**(3), 90–95 (1981).
- 60. Ladislas Wiza, J.: Microchannel plate detectors. Nuclear Instruments and Methods **162**(1-3), 587–601 (1979).
- 61. Atkins, P.W., Höpfner, A., Trapp, C.A.: Physikalische Chemie, 3., korrigierte Aufl. Wiley-VCH, Weinheim [u.a.] (2001)
- Steinborn, A.: Untersuchung der Ähnlichkeit von TRLFS-Spektren. http://www.hzdr.de/FWR/DOCS/Publications/Diplomarbeit_Andre_Steinborn.pdf (2006)
- Bell, J.T., Biggers, R.E.: Absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media III. Resolution of the ultraviolet band structure; some conclusions concerning the excited state of UO22+. Journal of Molecular Spectroscopy 25(3), 312–329 (1968).
- 64. Bergmann, T., Martin, T.P., Schaber, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometer. Rev. Sci. Instrum. **60**(4), 792–793 (1989)
- Bergmann, T., Martin, T.P., Schaber, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometers: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes. Rev. Sci. Instrum. 60(3), 347–349 (1989)

- Bergmann, T., Goehlich, H., Martin, T.P., Schaber, H., Malegiannakis, G.: Highresolution time of-flight mass spectrometers. Part II. Cross beam ion optics. Rev. Sci. Instrum. 61(10), 2585–2591 (1990)
- Bergmann, T., Martin, T.P., Schaber, H.: High resolution time-of-flight mass spectrometers. Part III. Reflector design. Rev. Sci. Instrum. 61(10), 2592–2600 (1990)
- Eliet, V., Bidoglio, G., Omenetto, N., Parma, L., Grenthe, I.: Characterisation of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy. Faraday Trans. **91**(15), 2275 (1995).
- 69. Schröder, D.: Ion clustering in electrospray mass spectrometry of brine and other electrolyte solutions. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**(18), 6382 (2012).
- Tsierkezos, N.G., Roithová, J., Schröder, D., Ončák, M., Slavíček, P.: Can Electrospray Mass Spectrometry Quantitatively Probe Speciation? Hydrolysis of Uranyl Nitrate Studied by Gas-Phase Methods. Inorg. Chem. 48(13), 6287–6296 (2009).
- 71. Morss, L.R.: The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Volumes 1-6
 ; [this work is dedicated to Joseph J. Katz and Glenn T. Seaborg], 4. ed., 2010.
 Springer Science+Business Media B.V, Dordrecht (2011)
- Peschke, M., Blades, A.T., Kebarle, P.: Formation, acidity and charge reduction of the hydrates of doubly charged ions M2+ (Be2+, Mg2+, Ca2+, Zn2+). International Journal of Mass Spectrometry 185-187, 685–699 (1999).
- 73. Medusa: Making a Diagram. http://quimicaanalitica.ehu.es/Chemical_Diagrams/html/M_Making_Diagrams.htm