

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz



Charakterisierung von Thoriumspezies in Lösung mit Elektrospray Ionisations Massenspektrometrie

Masterarbeit

im Studiengang M. Sc. Analytik

Steven Mijat

Matrikelnummer: 2891560

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther
Zweitprüfer: Prof. Dr. Georg Steinhauser
Betreuer: Dr. Michael Steppert und M. Sc. Julia Stadler
Abgabedatum: 15.04.2019

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. CLEMENS WALTHER bedanken, der mir die Möglichkeit gab, meine Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz anzufertigen. Ich konnte so in die geheimnisvolle Welt des Thoriums eintauchen und viel Neues dazulernen. Darüber hinaus konnte ich mich nicht nur fachlich weiterentwickeln, sondern bin auch zu einem kleinen Barista geworden, wovon nicht nur ich, sondern auch meine Mitmenschen in Zukunft profitieren werden.

Prof. Dr. GEORG STEINHAUSER möchte ich dafür danken, dass er sich dazu bereit erklärt hat, als Zweitprüfer zur Verfügung zu stehen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Betreuerin M. Sc. JULIA STADLER, die mich während der Anfertigung meiner Arbeit tatkräftig unterstützt hat und immer mit Rat und Tat zur Seite stand, falls Fragen aufkamen.

Im gleichen Atemzug möchte mich ich ebenfalls bei Dr. MICHAEL STEPPERT bedanken, der mich gleichsam unterstützte.

M. Sc. MANUEL RAIWA möchte ich für die Einführung an der Orbitrap danken. Auch als das Wechseln der Gasflasche nicht so recht funktionierte, hast du nicht die Geduld verloren und mir damit sehr geholfen.

Bei M. Sc. FABIAN KÖHLER und M. Sc. MARCUS MANDEL möchte ich mich für die Durchführung der ICP-MS Messungen bedanken, die uns manchmal einiges abverlangte.

Dem gesamten IRS möchte ich überdies für die tolle Arbeitsatmosphäre und der freundlichen Aufnahme ins Kollegium danken. Es hat mir immer sehr viel Spaß mit euch gemacht.

Last but not least möchte ich besonders meiner Familie, meinen Freunden und meiner Freundin Dr. SASKIA GRÜB danken, die immer, zumindest fast immer, an mich geglaubt und mich während des ganzen Studiums begleitet haben. Ohne euch hätte ich das Ganze nicht, oder vielleicht sogar schon früher geschafft – auf jeden Fall hätte mir dann aber etwas gefehlt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1. Einleitung	2
2. Theoretischer Hintergrund.....	3
2.1 Thorium.....	3
2.1.1 Allgemeines zu Thorium und den Actiniden.....	3
2.1.2 Polymerisation und Hydrolyse	4
2.2 Massenspektrometrie	10
2.2.1 Elektrospray Ionisation.....	10
2.2.2 Orbitrap.....	13
2.2.3 Lineare Ionenfallen	15
2.2.4 Stoßinduzierte Dissoziation	19
3. Experimentelle Arbeit	21
3.1 Herstellung des Thoriumhydroxids (Th(OH) ₄ (am)).....	21
3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen.....	23
3.2.1 Probenvorbereitung.....	23
3.2.2 Orbitrap-Messung	24
4. Ergebnisse	28
4.1 ICP-MS Messungen der einzelnen Proben.....	28
4.2 Orbitrap-Messungen	29
4.2.1 Zeitlicher Einfluss der Stabilität von Thoriumspezies	30
4.2.2 Analyse von Thoriumspezies bei unterschiedlichen Th(IV)-Konzentrationen	34
4.2.3 Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Th(IV)-Ausgangskonzentrationen während der Synthese.....	36
4.2.4 Analyse von Thoriumspezies in Salpetersäure (HNO ₃).....	38
4.2.5 Dissoziationsexperimente mit Pentamer-Spezies.....	40
5. Diskussion.....	46
6. Zusammenfassung und Ausblick	53
Literaturverzeichnis	55
Anhang	59
Abbildungsverzeichnis	64
Tabellenverzeichnis	67
Eigenständigkeitserklärung.....	69

1. Einleitung

In Gewässern befindliche Radionuklide gelten als gefährlicher Schadstoff, da sie die Funktion von Zellen und biologischen Organismen durch die von ihnen ausgehende ionisierende Strahlung zerstören.^[1] Über das Atmungssystem, den Verdauungstrakt oder die Haut können die Radionuklide in das menschliche Gewebe gelangen und somit Gesundheitsrisiken für Menschen mit sich bringen.^[2] Aus diesem Grund sind Studien zur Entfernung von Radionukliden aus Gewässern besonders wichtig und aktuell. Das Interesse an thoriumhaltigen Verbindungen ist in den letzten Jahren international enorm gestiegen.^[3] Dies liegt zum einen an der möglichen Relevanz des Thoriums in Abfallströmen zukünftiger Kernkraftwerke, beispielsweise in Indien, China oder auch Südafrika sowie im Rahmen der GenIV-Reaktoren.^[4] Aufgrund des hohen, verglichen mit Uran ca. drei Mal so großen, Anteils von Thorium in der Erdkruste werden seit mehreren Jahren Planungen für neue, mit Thorium betriebene, Kernreaktoren in Form von Flüssigsalzreaktoren diskutiert.^{[5],[6]} Zum anderen stellt Thorium ein häufig verwendetes Analogon des vierwertigen Plutoniums dar, was von besonderem Interesse ist, da die tetravalente Oxidationsstufe die Übliche in den meisten geologischen Untergrundumgebungen ist.^[7] Um das Verhalten von Thorium in wässrigen Lösungen zu verstehen, ist auch die Bedeutung der Hydrolyse bzw. Polymerbildung von Th(IV) in der letzten Zeit stark gestiegen.^[4] Die vorliegende Arbeit soll daher einen Einblick über die Thoriumchemie geben. Ziel war es, unterschiedliche Thoriumspezies in wässriger Lösung mit Hilfe der Elektrospray Ionisations Massenspektrometrie (ESI-MS) zu identifizieren und mit bereits durchgeführten Untersuchungen zu vergleichen.

Im Folgenden wird daher für ein besseres Verständnis zunächst näher auf das Element Thorium sowie die Polymerisierung bzw. Hydrolyse von Thoriumkomplexen eingegangen (Kapitel 2.1). Des Weiteren werden die in der Arbeit angewandten analytischen Methoden wie die Elektrospray Ionisation (Kapitel 2.2.1) sowie die Funktionsweise der Orbitrap (Kapitel 2.2.2) genauer erläutert. Um die während der Arbeit aufgetretene Vermutung, dass in der Lösung befindliche Pentamere in Mono- und Dimere zerfallen sein könnten, zu untersuchen, wurden zudem Dissoziationsexperimente durchgeführt. Dazu wird weiterhin näher auf Lineare Ionenfallen (Kapitel 2.2.3) und die stoßinduzierte Dissoziation (Kapitel 2.2.4) eingegangen.

Um die Thoriumspezies in wässriger Lösung analysieren zu können, musste zunächst amorphes Thoriumhydroxid synthetisiert werden (Kapitel 3.1). Abschließend werden die

erhaltenen Ergebnisse vorgestellt (Kapitel 4), interpretiert sowie diskutiert (Kapitel 5). Zudem folgt eine Zusammenfassung sowie ein sich aus den Ergebnissen ergebender Ausblick (Kapitel 6).

2. Theoretischer Hintergrund

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen, welche für die praktische Arbeit sowie die Erstellung der Masterarbeit benötigt wurden, aufgeführt werden. Da das Ziel der Arbeit die Charakterisierung von Thoriumspezies in Lösung mittels Elektrospray Ionisations Massenspektrometrie war, wird zunächst näher auf das Thorium und seine Stoffklasse, die Actinide, eingegangen. Des Weiteren wird die zur Identifizierung verwendete analytische Methode der Massenspektrometrie (MS) näher erläutert.

2.1 Thorium

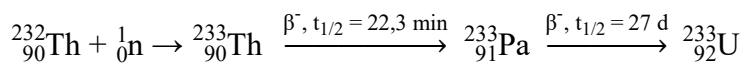
2.1.1 Allgemeines zu Thorium und den Actiniden

Thorium (Th), benannt nach dem germanischen Gott THOR, ist ein chemisches Element mit der Ordnungszahl 90, welches zur Gruppe der Actiniden gehört. Im Jahr 1829 wurde Thorium vom schwedischen Chemiker JÖNS JAKOB BERZELIUS^[8] in Form von Thoriumdioxid im Mineral Thorit entdeckt. Derzeit sind Thoriumisotope von ^{208}Th bis ^{238}Th mit Halbwertszeiten von $0,1 \mu\text{s}$ bis $1,4 \cdot 10^{10}$ Jahren bekannt, wobei das ^{232}Th hinsichtlich der vorhandenen Masse in der Natur dominiert. Dieses Isotop ist zudem Namensgeber einer natürlichen Zerfallsreihe.^{[6],[9]}

In der Natur liegt Thorium aufgrund seiner Elektronenkonfiguration ($[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$) hauptsächlich vierwertig (Th^{4+}) vor. Andere Oxidationsstufen wie Th(III) oder Th(II) sind äußerst selten. Damit ist Thorium neben Protactinium, Uran, Neptunium und Plutonium eine von mehreren Ausnahmen in der Reihe der Actiniden, die ab einer Ordnungszahl von 95 (Americium) in der Regel dreiwertig vorliegen. Dies liegt in den energetischen Unterschieden zwischen den $5f$ - und $6d$ -Zuständen begründet, die kleiner sind als zwischen den $4f$ - und $5d$ -Zuständen. Des Weiteren sind die $5f$ -Elektronen aufgrund der inneren Elektronenschalen stärker vom Kern abgeschirmt als die $4f$ -Elektronen. Die geringe Abschirmung der f -Orbitale nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, da die Anziehungskraft zwischen den f -Elektronen und dem positiv geladenen Kern steigt. Eine weitere Eigenschaft der Actiniden ist ihre mehr oder weniger gleichmäßige Abnahme der An^{3+} -Ionenradien. Dieses als Actinidenkontraktion bezeichnete Charakteristikum tritt

ebenfalls bei der homologen Lanthanidengruppe (Gruppe der Seltenerdmetalle) auf.^{[6],[10],[11],[13]}

Der Anteil an Thorium in der Erdkruste ist mit 7 bis 13 mg·kg⁻¹ ca. dreimal so hoch wie der des Urans. Deshalb könnte Thorium in Zukunft wegen der langfristig zu erwartenden Abnahme der weltweiten Uranvorräte ein wichtiger Träger in der Energiegewinnung sein. Bereits in den 1970er und 1980er Jahren wurde Thorium zur Energieerzeugung verwendet. In einigen sogenannten Hochtemperaturreaktoren (HTR), wie dem THTR-300 (Thorium-HTR), bestand der Brennstoff zu ca. 90 Prozent aus Thorium. Ein wesentlicher Unterschied ist aber die Verwendung von Uran-233 als Brennstoff, welches mit Hilfe des Thoriums gewonnen wurde. Aufgrund des hohen Wirkungsquerschnittes von Thorium-232 für den Einfang thermischer Neutronen, lässt sich über folgende Reaktion das Uran-233 erzeugen:



Verschiedene Gründe führten aber zunächst zur Aufgabe der Energieerzeugung mit Hilfe des Thoriums. Aktuell wird wieder über die Verwendung von Thorium in der Kernenergie-technik nachgedacht, allerdings nicht in Form der Hochtemperaturreaktoren, sondern u.a. in Flüssigsalzreaktoren.^{[5],[6],[11]}

Eine weitere Verwendung des Thoriums war der Einsatz in der Herstellung von Glühstrümpfen. Dazu wurde Stoffgewebe in eine Lösung mit einem Anteil von 99% Thoriumnitrat, welches in der vorliegenden Arbeit als Edukt für die Thoriumhydroxid-Synthese verwendet wurde, sowie 1% Cernitrat getränkt und nach anschließender Trocknung angezündet. In der Gasflamme entstand ein weißes Licht, welches durch die Zersetzung von Thoriumnitrat zu Thoriumdioxid erzeugt wird. Aufgrund der Radioaktivität des Thoriums, die im Jahr 1898 von MARIE CURIE entdeckt wurde, werden Glühstrümpfe in der heutigen Zeit aus anderen Materialien wie Yttrium- oder Ceroxid erzeugt. Seit November 2011 ist zudem das Inverkehrbringen von Thorium-Glühstrümpfen laut Strahlenschutzverordnung verboten. Zerschnittene, als Auernetz deklarierte, Glühstrümpfe werden aber heutzutage noch in Schulen als radioaktives Anschauungsmaterial verwendet.^{[6],[10],[11],[12]}

2.1.2 Polymerisation und Hydrolyse

Wie bereits im vergangenen Abschnitt erwähnt, liegt Thorium aufgrund seiner vier Valenzelektronen hauptsächlich vierwertig vor. In wässrigen Lösungen ist dies ausschließlich der Fall. Zwar wurde 1997 von KLAPÖTKE und SCHULZ^[14] angenommen,

einen für mindestens eine Stunde stabilen Zustand von Th^{3+} durch Reaktion von Thoriumchlorid (ThCl_4) mit Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) geschaffen zu haben. Allerdings konnte dies ein Jahr später durch IONOVA et al.^[15] widerlegt werden, da sich diese Reaktion als thermodynamisch unmöglich erwies.^[16]

Aufgrund der hohen Ladung sowie des großen Ionenradius lassen sich eine große Koordinationszahl und Bindungslänge für das Th^{4+} -Ion erwarten. Zur Strukturbestimmung wurden 1999 von MOLL et al.^[17] Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie Messungen (EXAFS, *extended X-ray absorption fine structure*) durchgeführt. Die mit $2,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ bestimmte Th-O-Bindungslänge ist somit unter den vierwertigen Actiniden am größten, wohingegen die Bildungskonstanten mononuklearer Th(IV)-Hydrolysekomplexe kleiner als bei schwereren Actiniden sind. Des Weiteren konnte eine Koordinationszahl von 10 ± 1 ermittelt werden.^[17] Allerdings ist die genaue Bestimmung der Koordinationszahl allein durch EXAFS-Untersuchungen schwierig^[18], da 2002 von ROTHE et al.^[19] eine zur vorherigen Studien stark abweichende Koordinationszahl von 12,7 bestimmt wurde.^{[4],[16]}

Aufgrund seiner Größe ist das Th^{4+} -Ion auch das am wenigsten zur Hydrolyse neigende aller vierwertigen Actinidionen. Deshalb kann das tetravalente Thorium ($\text{Th}^{4+}(\text{aq})$) aber über einen weiten Konzentrationsbereich bei pH-Werten bis zu 4^[16] analysiert werden. Die Möglichkeiten der Untersuchung werden aber durch seine Tendenz Polynukleationsreaktionen einzugehen sowie durch Kolloidbildung und der geringen Löslichkeit seines Hydroxids oder wässrigen Oxids eingeschränkt. Aus diesem Grund existieren in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Oxid/Hydroxid-Löslichkeitsprodukte und Hydrolysekonstanten. Die zwischen 1965 und 2000 bestimmten mononuklearen Hydrolysekonstanten unterschieden sich beispielsweise um etwa eine Größenordnung. 2001 wurde von NECK et al.^[20] eine kritische Überprüfung der unterschiedlichen thermodynamischen Daten vorgeschlagen. Dazu verglichen sie u.a. die häufig angenommenen Konstanten von BAES et al. (1965)^[21] sowie von EKBERG und ALBISSON (2000)^[22]. All diese Daten wurden mittels potentiometrischen Titrations mit Thoriumkonzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-5} M bestimmt. Des Weiteren haben EKBERG und ALBISSON Lösungsmittlextraktionsexperimente bei Th(IV)-Konzentrationen im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-7} M durchgeführt. Bei Th(IV)-Konzentrationen von 10^{-5} M und höher spielen polynukleare Spezies eine große Rolle. Mit Hilfe der laserinduzierten Durchbruchdetektion (LIBD, *laser-induced breakdown detection*) konnte gezeigt werden, dass eine breite Streuung der bestimmten Hydrolysekonstanten vorliegt. Darüber hinaus

variieren die in der Literatur veröffentlichten Hydrolysekonstanten für $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ sowie $\text{Th}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ sogar um mehrere Größenordnungen. Zudem spielen Kolloide eine Rolle, da sie bei unterschiedlichen pH-Werten in beträchtlicher Menge vorliegen. Um aus all den Daten die Zuverlässigsten auszuwählen, schätzten NECK et al. die „unbekannten“ Bildungskonstanten von $\text{Th}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ mittels zwei unterschiedlicher Methoden. Das erste Verfahren basiert auf einer empirischen Interkorrelation zwischen den Hydrolysekonstanten der Actinidionen bei unterschiedlichen Oxidationsstufen. Die zweite entwickelte Methode basiert auf Anwendung eines semiempirischen Ansatzes, bei welchem die schrittweise Abnahme der Komplexbildungskonstanten für ein gegebenes Metall-Liganden-System mit der zunehmenden elektrostatischen Abstoßung zwischen den Liganden zusammenhängt. Aus diesen Werten wurde ein Speziesdiagramm für eine 0,1 M Th(IV)-Lösung dargestellt, welche in Abbildung 1 zu sehen ist.^{[4],[16],[20]}

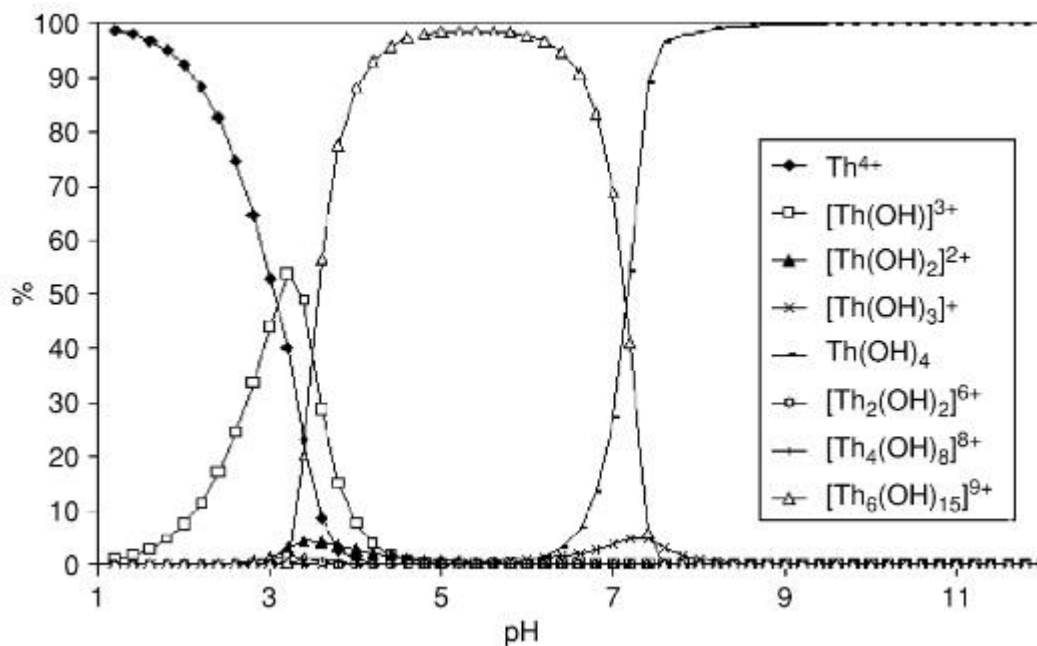


Abbildung 1: Thoriumspeziationsdiagramm in nicht-komplexierender wässriger Lösung, mit einer Ionenstärke von $I = 0,1$ M NaCl und einer Th(IV)-Konzentration von 0,1 M unter Berücksichtigung der möglichen Bildung von nur drei polynuklearen Spezies ($\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ und $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$).^[16]

Neben dem in der Arbeit synthetisierten amorphem Thoriumhydroxid ($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$) kann Thorium kristallines Thoriumdioxid (ThO_2) bilden. Dabei ist die geringe Löslichkeit des amorphen Thoriumhydroxids trotz allem noch größer als die der jeweiligen Feststoffe anderer vierwertiger Actiniden. Tabelle 1 zeigt die aus literaturbasierten Daten berechneten Löslichkeitsprodukte, die sich aufgrund verschiedener verwendeter Hydrolysekonstanten bei der Berechnung hinsichtlich der großen Unsicherheiten unterscheiden.^[4]

Tabelle 1: Löslichkeitsprodukte von ThO₂ und Th(OH)₄(am).

	RAND et al. (2007) ^[18]	NECK et al. (2001) ^[22]
$\log K_{sp}^{\circ}(\text{ThO}_2)$	$-54,2 \pm 1,1$	$-52,8$
$\log K_{sp}^{\circ}(\text{Th(OH)}_4)$	$-46,7 \pm 0,9$	$-47,8$

Anhand potentiometrischer Titrations konnte gezeigt werden, dass nahe der Löslichkeitsgrenze mehrkernige Hydroxidkomplexe gebildet werden. Diese konnten aber, mit Ausnahme des Dimers, zunächst nicht direkt nachgewiesen werden.^{[23],[24],[25]}

Durch weiteres Wachstum dieser Polymere entstehen in übersättigten Lösungen Kolloide, die noch vor einigen Jahren von besonderem Interesse waren. Durch Untersuchungen zu ihrem Bildungsmechanismus konnte festgestellt werden, dass mindestens zwei verschiedene Bereiche, in Bezug auf pH-Wert und Th(IV)-Konzentration, zu unterscheiden sind.^[26] Während im niedrigen pH-Bereich, das bedeutet übersättigt gegenüber ThO₂, die Bildung mikrokristalliner Kolloide durch Kristallisationskeime überwiegt, bilden sich bei Überschreitung der Löslichkeit von amorphem Th(OH)₄(am) röntgenamorphe Kolloide. Dies ist beispielhaft anhand der Speziation durch EXAFS-Spektren an der Th-L₃-Kante bei unterschiedlichen Thorium-Proben in Abbildung 2 gezeigt. In Abwesenheit der Kristallisationskeime können diese Lösungen allerdings über Jahre stabil sein.^{[4],[19],[27],[28],[29]}

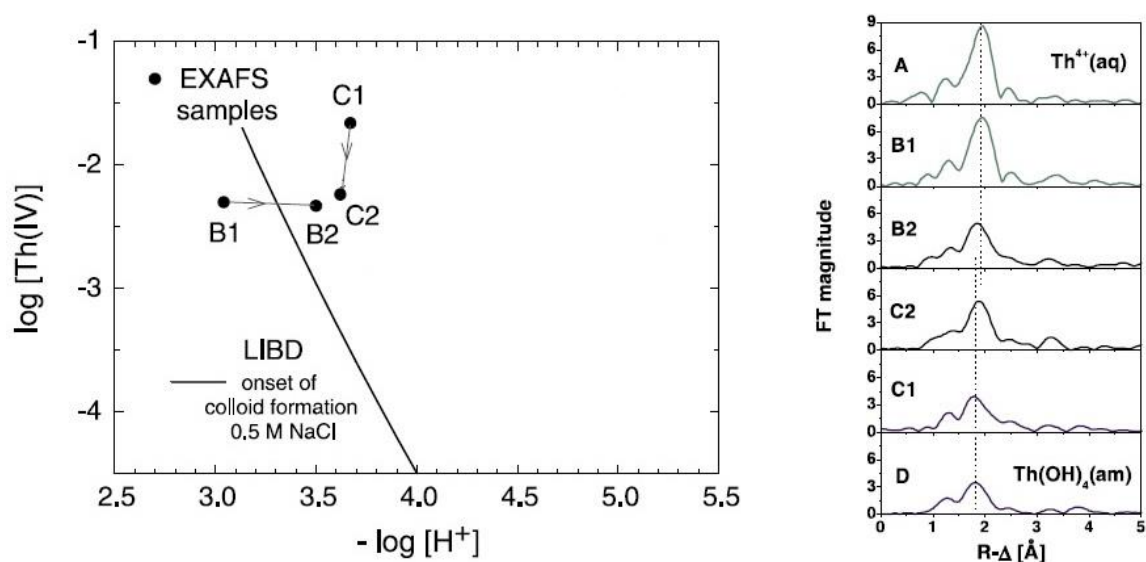


Abbildung 2: Speziation durch EXAFS-Spektren an der Th-L₃-Kante von unterschiedlichen Thorium-Proben. A: Th⁴⁺ (aq) in 1,5 M Perchlorsäure (HClO₄); B1, B2, C1 und C2: wässrige Proben bei unterschiedlichen Th⁴⁺-Konzentrationen und pH-Werten (siehe oberer Teil der Abb.); D: amorphes Th(OH)₄ (feste Probe).^[20, bearbeitet]

Eine Vielzahl der Modelle, die die Löslichkeit und Hydrolyse von Th(IV) reflektieren, beruhen auf der Annahme, dass polynukleare Hydroxidkomplexe ($\text{Th}_x(\text{OH})_y^{4x-y}$) als im Gleichgewicht mit der mononuklearen ionischen Spezies betrachtet werden. Des Weiteren wird beobachtet, dass eine Vielzahl dieser Komplexe bei nahezu gesättigten Lösungen gebildet werden. Diese Beobachtung kann durch ein Modell, in welchem die unterschiedliche Löslichkeit von „kristallinem“ ThO_2 und „amorphem“ $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ durch Vorhandensein von Partikeln in den Feststoffen zurückzuführen sind, bestätigt werden. Zudem kann die zunehmende Löslichkeit mit Hilfe des SCHINDLER-Effekts^[30], bei der die steigende Löslichkeit auf einer Verringerung der Partikelgröße basiert, erklärt werden.^{[16],[18],[20],[26]}

Viele der durchgeführten Analysen wurden mittels der Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS), auf die im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen wird, durchgeführt. Hierbei bezogen sich die meisten Untersuchungen noch auf mononukleare Komplexe mit organischen Liganden. Erst durch Untersuchungen an Lanthanidsulfatkomplexen konnte gezeigt werden, dass sich die Elektrospray-Methodik auch für die Untersuchung von Metallkomplexen mit anorganischen Liganden eignet. Erste Studien zur Thoriumhydrolyse wurden unter Bedingungen durchgeführt, bei denen der Anteil an mehrkernigen Komplexen unter einem Prozent lagen. Dies führte dazu, dass keine Polymere nachgewiesen werden konnten. Allerdings konnten Experimente mit Eisen ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$), Aluminium ($\text{Al}^{3+}(\text{aq})$) sowie Zirkonium ($\text{Zr}^{4+}(\text{aq})$) zeigen, dass die Elektrospray Ionisation zur Untersuchung von mehrkernigen Hydroxidkomplexen geeignet ist.^{[31],[32],[33]} Vorausgegangene ESI-TOF-MS (TOF; *time of flight*) Messungen beschäftigten sich bereits mit der Untersuchung der Speziesverteilung des Thoriums.^[4] Zur Untersuchung der Lösungsspezies des Thoriums wurde amorphes Thoriumhydroxid hergestellt und Lösungen unterschiedlicher Th(IV)-Konzentrationen sowie pH-Werte analysiert. Dabei konnten die in Abbildung 3 gezeigten Spezies wie Mono, Di- und Tetramere, welche aus der Löslichkeitskurve bei Th(IV)-Konzentrationen von $1,2 \cdot 10^{-2}$ bis $1,3 \cdot 10^{-7}$ M stammen und in einer LIBD-Studie^[28] berechnet wurden, identifiziert werden. Allerdings konnten zudem unerwarteterweise auch Pentamere gefunden werden. Weiterhin zeigt die folgende Abbildung, dass in einem pH-Bereich von ~3,5, auf die sich die Analysen in dieser Arbeit beschränken, Monomerspezies einen relativen Anteil von ca. 60 % ausmachen, wohingegen Oligomere in Form von Di- und Tetrameren auch in einen beachtlichen Anteil von etwa 10 % vorliegen.

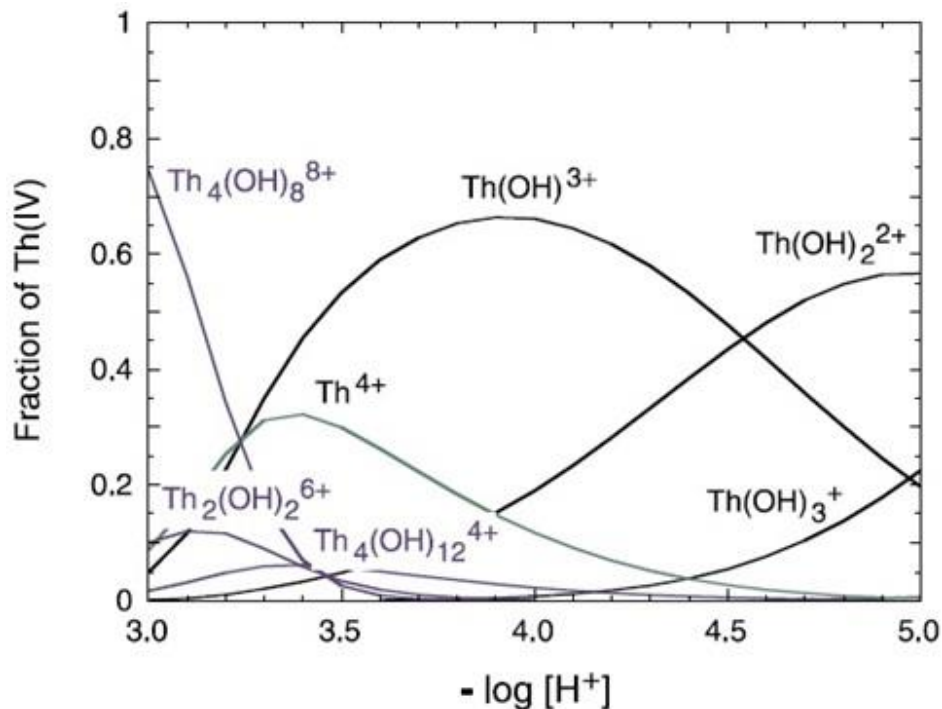


Abbildung 3: Gefittete Th(IV)-Speziesverteilung entlang der Löslichkeitskurve bei Th(IV)-Konzentrationen von $1,2 \cdot 10^{-2}$ bis $1,3 \cdot 10^{-7}$ M im Salzsäure-Medium ($I = 0,5$ M Cl) im pH-Bereich 3-5.^[28,bearbeitet]

Des Weiteren wurden Untersuchungen von Thoriumspezies im Nitratsystem durchgeführt. Dazu wurden die Proben, anders als bei den ersten Messungen, aus einer Thoriumnitrat-Stammlösung vorbereitet. Die Analysen ergaben hierbei, trotz sonst gleicher Bedingungen (Th(IV)-Konzentration und pH-Wert) eine völlig andere Speziesverteilung als bei den Messungen der $Th(OH)_4(am)$ Proben. Es konnten keine Oligomer-, sondern nur Monomerspezies identifiziert werden. Im Vergleich zu den, aufgrund der großen Wasserhülle von bis zu 50 Wassermolekülen um die Th(IV)-Spezies, wenig invasiven und sanften ESI-TOF Messungen, wurden zudem Messungen der Proben aus der Thoriumnitrat-Stammlösung an der Orbitrap durchgeführt. Allerdings konnten auch dort weder Di- noch Tetra- oder Pentamere gefunden werden. Um den Einfluss der Probenpräparation zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit erstmals Th(IV)-Spezies aus amorphen Thoriumhydroxid mittels der Orbitrap untersucht. Aus diesen Analysen soll der Einfluss der Probenpräparation bezüglich des amorphen Thoriumhydroxids untersucht und die Reproduzierbarkeit der verschiedenen Messsysteme überprüft werden. Außerdem wird der Einfluss des Nitrats auf die Bildung von oligomeren Hydrolyse-Spezies betrachtet.

2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist heutzutage, nicht nur in der chemischen Analytik, sondern auch in der Medizin, Pharmazie oder zahlreichen verwandten Fachgebieten, eine unverzichtbare Analysemethode. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, neben der Element- und Isotopenanalyse, auch Biomoleküle zu sequenzieren oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen beizutragen. Dabei beruht die Massenspektrometrie in allen Verfahren auf demselben grundlegenden Prinzip, der Trennung von Ionen nach ihrem spezifischen Masse-zu-Ladung-Verhältnis. Dazu ist es notwendig, aus den zu untersuchenden Analyten, welche anorganisch oder auch organisch sein können, in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen. Es existieren zahlreiche Ionisationsmethoden, welche sich je nach Aggregatzustand der Probe und den zu untersuchenden Inhaltsstoffen mehr oder weniger gut eignen. Dabei ist es beispielsweise möglich, sowohl einzelne Atome aus einer Oberfläche auszulösen, als auch intakte Biomoleküle schonend aus einer Lösung in die Gasphase zu überführen. Im weiteren Verlauf wird die in der Arbeit verwendete Methode zur Ionisation, die Elektrospray Ionisation (ESI), genauer erläutert.^[34]

Des Weiteren existieren nicht nur eine Vielzahl von Ionisationsmethoden, sondern auch mehrere Prinzipien der Massenseparation. Allgemein beruht die Trennung der erzeugten Ionen auf Prozessen, die beim Passieren von elektrostatischen und/oder magnetischen Feldern ablaufen. Auf die in der Arbeit verwendeten Massenseparatoren, speziell die Orbitrap, wird im Folgenden näher eingegangen.

2.2.1 Elektrospray Ionisation

Mit Hilfe der 1968 von DOLE et al.^[31] entwickelten sanften Ionisationstechnik der Elektrospray Ionisation (ESI) ist es nicht nur möglich große Makromoleküle, sondern auch in Lösung befindliche Ionen als isolierte Ionen in die Gasphase zu überführen. Des Weiteren lassen sich hoch molekulare Analyten wie Proteine oder Nucleinsäuren aber auch kleine polare Moleküle oder Metallkomplexe mit dieser Technik ionisieren. Dabei ist es möglich, nicht nur einfach, sondern auch mehrfach geladene Ionen zu erzeugen.^[35]

Das Prinzip der Elektrospray Ionisation beruht dabei auf einem bei Atmosphärendruck betriebenen Zerstäuber, welcher einen Sprühnebel über ein differenziell gepumptes *Interface* ins Hochvakuum des Massenseparators überführt.

Die in Lösung befindliche Probe wird durch eine Metallkapillare, an der eine Spannung von mehreren Kilovolt anliegt, geleitet. Durch das Anlegen der Spannung kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes zwischen der Kapillare und einer Gegenelektrode.

Aufgrund dessen durchdringt das elektrische Feld die Probenlösung, was dazu führt, dass sich die Ionen elektrophoretisch auf die Gegenelektrode zu bewegen. Dadurch kommt es an der Spitze der Kapillare zum Überschuss gleichgeladener Ionen, welche sich gegenseitig abstoßen und deshalb über Bildung eines sogenannten TAYLOR-Konus die Kapillare als feines Aerosol verlassen. Die Spitze dieses Konus bildet hierbei den Punkt der höchsten Ladungsdichte. Abbildung 4 zeigt hierbei schematisch die Bildung des TAYLOR-Konus. ^{[34],[36]}

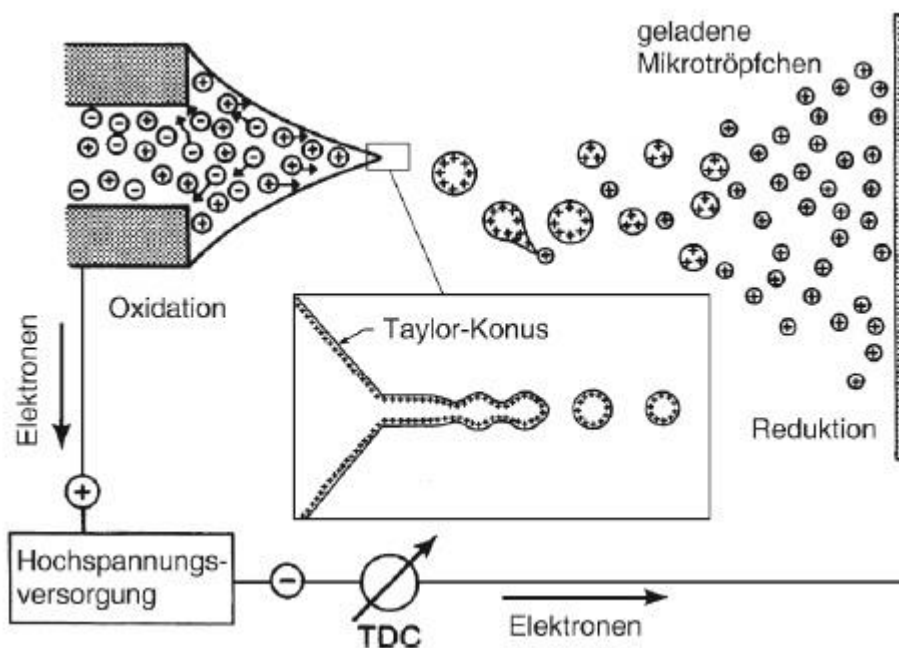


Abbildung 4: Schematische Darstellung der TAYLOR-Konus-Bildung mit anschließendem Zerfall. ^[34]

Die Verdampfung des Lösemittels führt dazu, dass sich die Tröpfchengröße verkleinert. Ab einem bestimmten Radius, dem Erreichen des RAYLEIGH-Limits, zerfallen die Tröpfchen, da die elektrostatische Abstoßung die Oberflächenspannung übersteigt. Während zunächst davon ausgegangen wurde, dass es sich hierbei um COULOMB-Explosionen handelt, konnten Blitzlicht-Mikrofotographien zeigen, dass bei dem *droplet jet fission*-Prinzip Emissionen von kleineren Tröpfchen aus dem schmalen Ende der durch den Flug verformten Mikrotröpfchen für den Zerfall verantwortlich sind. Die kleineren Tröpfchen tragen 10 bis 18 % der Ladung des Vorläufertröpfchens obwohl sie nur 1 bis 2 % der Masse tragen. ^{[34],[37],[38],[39]}

Die Freisetzung der Ionen in die Gasphase beruht auf zwei unterschiedlichen Modellen. Während bei dem CRM (*charged-residue model*) noch von einer Kaskade COULOMB-Explosionen ausgegangen wird, wobei die Ladungen des letzten Tropfens auf das Molekül

übertragen werden, postuliert das IEM (*ion evaporation model*) eine Ionenverdampfung, wobei angenommen wird, dass bereits aus größeren geladenen Tröpfchen freie Ionen in die Gasphase emittiert werden. Da Ionen bei 300 K thermischer Energie nur mit ca. 0,03 eV zur Freisetzung aus Lösungen beitragen können, wird des Weiteren davon ausgegangen, dass die Solvatationsenergie von ca. 3 bis 6 eV durch das elektrische Feld bereitgestellt wird. Eine Korrelation zwischen dem Anteil der Oberfläche des Tröpfchens und der Anzahl der Ladung stützt diese Theorie. In Abbildung 5 sind beide Modelle zur Veranschaulichung schematisch dargestellt.^{[39],[40],[41]}

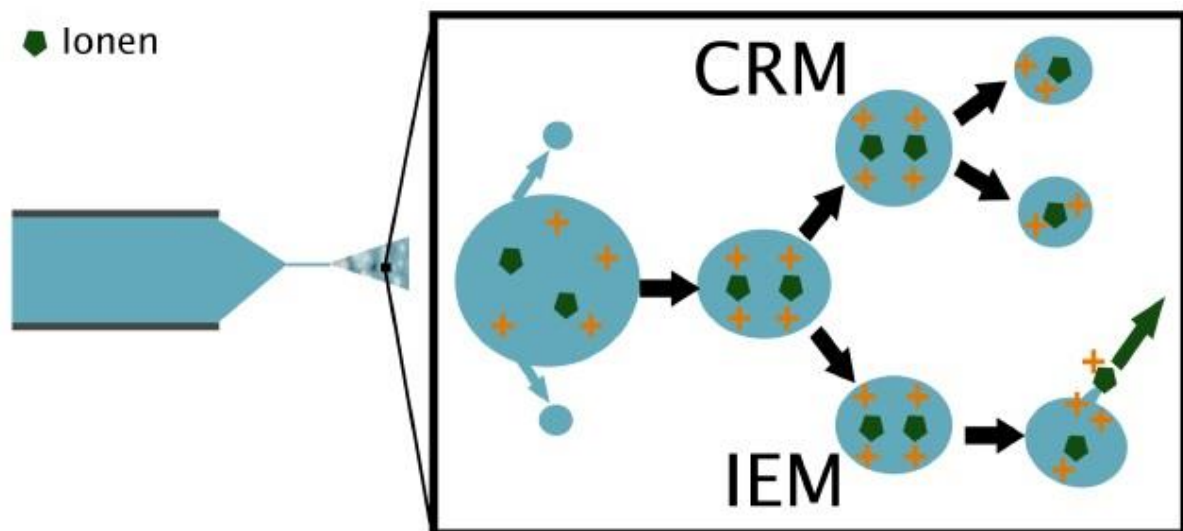


Abbildung 5: Schematische Darstellung und Vergleich der Modelle CRM und IEM.^[42]

Abschließend kann gesagt werden, dass keins der beiden Modelle alleine den ESI-Prozess vollständig beschreibt, sondern vielmehr eine Kombination der beiden Modelle vorliegt. Während das CRM eher zur Beschreibung für große Makromoleküle dient, trifft das IEM besser für Metallionen mit hoher Ladungsdichte zu.^{[34],[39]}

Wie eingangs bereits erwähnt, bietet die ESI eine breite Anwendungsmöglichkeit, besonders bei der Analytik von großen Biomolekülen. Bei hydrophilen Komponenten oder hohen Salzfrachten stößt sie dagegen schnell an ihre Grenzen. WILM und MANN^[36] konnten 1994 eine miniaturisierte ESI-Quelle konstruieren, welche als nano-ESI bezeichnet wird, da sie mit Fließgeschwindigkeiten im Bereich $\text{nL} \cdot \text{min}^{-1}$ arbeitet. Die Kapillaren, die diese geringen Flüsse verrichten können, bestehen hierbei aus metallbeschichtetem Borsilikat. Anfangs besitzen die, aus der 1 bis 4 μm Durchmesser großen Kapillaröffnung austretenden, Tröpfchen einen Durchmesser von 200 nm und weniger. Dies entspricht bis zu einem Tausendstel der Tröpfchengröße bei einer konventionellen Elektrospray

Ionisation. Da durch die kleinere Tropfengröße mehr Ionen in die Gasphase überführt werden können, ist die Sensitivität zu Beginn gesteigert. Des Weiteren lassen sich, aufgrund der geringeren Flussrate, Matrixeffekte und Probenverbrauch minimieren. Die einmalige Verwendung jedes einzelnen Emitters verhindert zudem das Auftreten von *Memory*-Effekten.^{[34],[43]}

2.2.2 Orbitrap

Im Jahr 2000 wurde von ALEXANDER MAKAROV^[44] mit der Orbitrap eine Weiterentwicklung der idealen KINGDON-Ionenfalle vorgestellt, welche sich durch ein hohes Auflösungsvermögen, die dem Vermögen von Ionenzyklotronresonanz-Massenanalytoren ähnelt, auszeichnet. Zudem sind exakte Massenbestimmungen möglich.

Die Orbitrap (Abbildung 6) ist als Kombination einer zweiteilig fassförmigen Außenelektrode und einer spindelförmigen Zentralelektrode aufgebaut, wodurch ein quadrologararithmisches Feld entsteht.^[34]

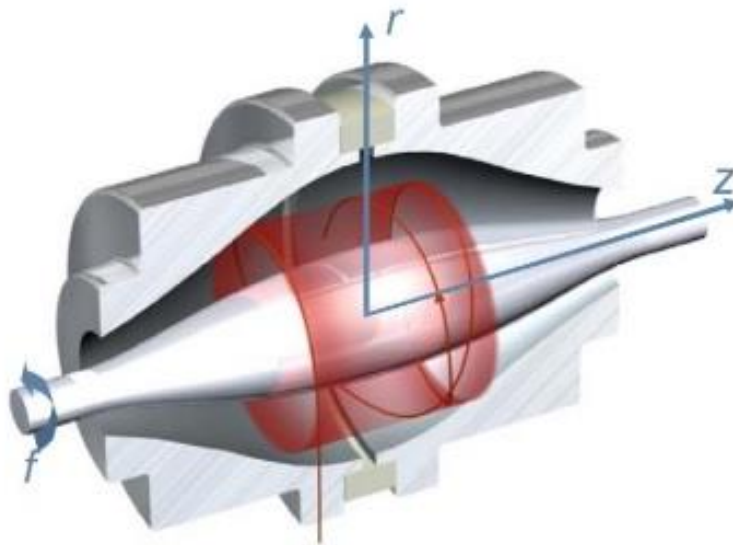


Abbildung 6: Querschnitt der Orbitrap als schematische Darstellung.^[45]

In diesem Feld werden die zu analysierenden Ionen auf eine spiralförmige Bahn um die Zentralelektrode gezwungen. Aus der Rotation um die z-Achse und einer axialen Schwingung entlang dieser ergeben sich stabile Ionentrajektorien. Die sich daraus ergebende Frequenz (ω_z) ist nur von Ladung (z) und Masse (m) der Ionen sowie der Feldkrümmung (k) abhängig. Die Feldkrümmung ist zudem unabhängig von

Tangentialgeschwindigkeit sowie der räumlichen Verteilung der Ionen. Deshalb kann mit (1) das Masse-zu-Ladung-Verhältnis aus der Frequenz bestimmt werden.

$$\omega_z = \sqrt{k \cdot \left(\frac{z}{m}\right)} \quad (1)$$

Ebenfalls kann durch Einsetzen von ω_z , in die allgemeine Formel der Massenauflösung R , sowie durch Umformen von (1), die Auflösung (2) definiert werden.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2\Delta\omega_z} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot z}{m}} \quad (2)$$

Die Bestimmung der Frequenz erfolgt dabei über Bildstromdetektion mittels eines Differenzverstärkers. Dies ist möglich, da sich die Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis auf einem Orbit bewegen, welcher einem Ring gleicht. Dieses Funktionsprinzip ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.^[34]

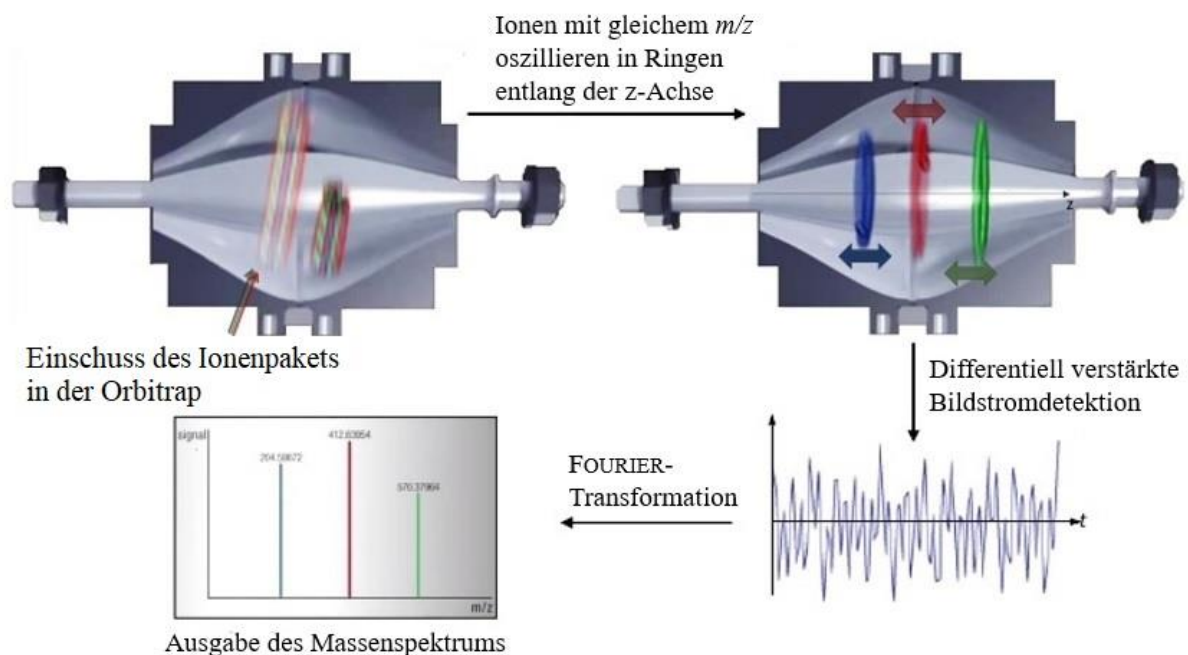


Abbildung 7: Zusammengefasste Darstellung des Funktionsprinzips der Orbitrap.^[45, bearbeitet]

Ein weiterer Vorteil gegenüber den anfangs erwähnten Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenanalytoren ist die Platzersparnis, da im Vergleich zu diesen kein supraleitender Magnet benötigt wird, weil die Orbitrap als elektrostatische Falle fungiert. Ein Nachteil von Orbitrap-Massenspektrometern beruht auf dem nach EARNSHAW^[46] benannten Theorem welches besagt, dass Objekte nicht allein durch elektrostatische Wechselwirkung der Ladung in einem stabilen Gleichgewicht zu halten sind. Dadurch entstehen Probleme beim Einfangen der Ionen. Diese werden umgangen,

indem eine Spannungsrampe an der Zentralelektrode erzeugt wird, während die Ionen in die Orbitrap aus einer *C-Trap* (Abbildung 8), einem gekrümmten Quadrupol, eingeschlossen werden. Dies ist möglich, da es sich folglich nicht mehr um ein statisches Feld handelt. In der *C-Trap* werden die Ionen zunächst durch Stöße mit Stickstoff abgekühlt. Im Anschluss erfolgt ein radialer Auswurf, indem die C-Form der *Trap* die Ionen auf das Eintrittsfenster der Orbitrap fokussiert.^[34]

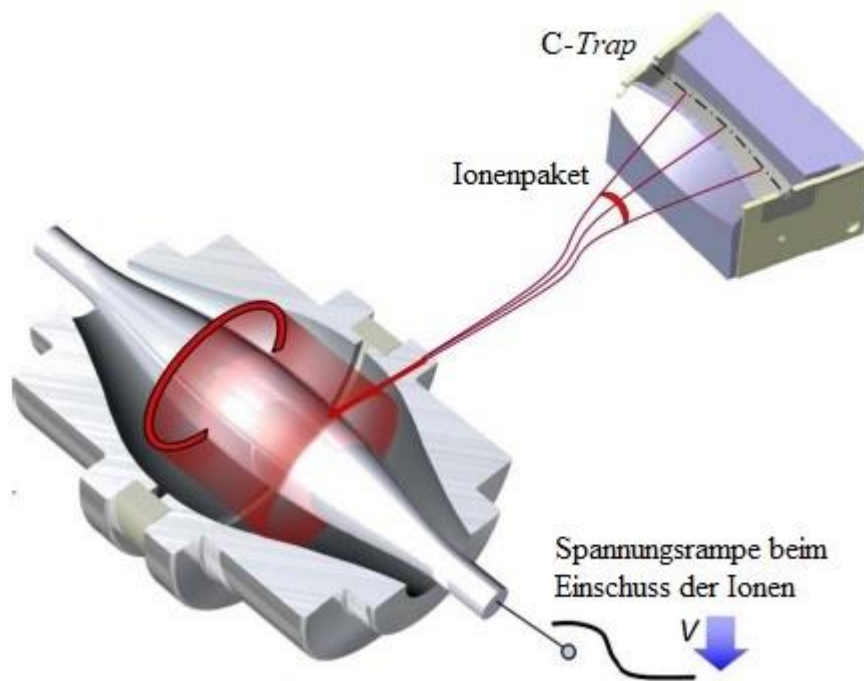


Abbildung 8: Darstellung des Einschusses eines Ionenpakets mittels *C-Trap*.^[45, bearbeitet]

2.2.3 Lineare Ionenfallen

Neben der bereits erläuterten Orbitrap existieren weitere Massenanalytoren in der Massenspektrometrie. Die linearen Ionenfallen (LIT, *linear ion trap*) fungieren dabei nicht nur als Analysator, sondern können durch ihr breites Anwendungsfeld auch als Ionentransferoptik oder zur Speicherung von Ionen eingesetzt werden. Allgemein werden bei der Trennung mittels LIT die Ionen durch ein Radiofrequenzfeld gelenkt. Gegenüber dreidimensionalen Fallen, wie beispielsweise PAUL-Fallen, besitzen lineare Ionenfallen eine höhere Ionenspeicherkapazität sowie höhere Injektionswahrscheinlichkeiten. Aufgebaut sind die LITs aus $2N$ parallel angeordneten Stabelektroden. N gibt dabei die Ordnung des Multipols an und es gilt ausnahmslos $N \geq 2$. Ist $N = 2$, handelt es sich um einen Quadrupol, bei welchem die gegenüberliegenden Elektroden dasselbe Potential ϕ_0 und die benachbarten Elektroden das gleiche Potential mit umgekehrten Vorzeichen

besitzen. Dies ist schematisch in Abbildung 9 gezeigt. Das Potential (3) ergibt sich hierbei aus der angelegten Gleichspannung U und der überlagerten Wechselspannung V mit der Frequenz ω .

$$\phi_0 = U + V \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (3)$$

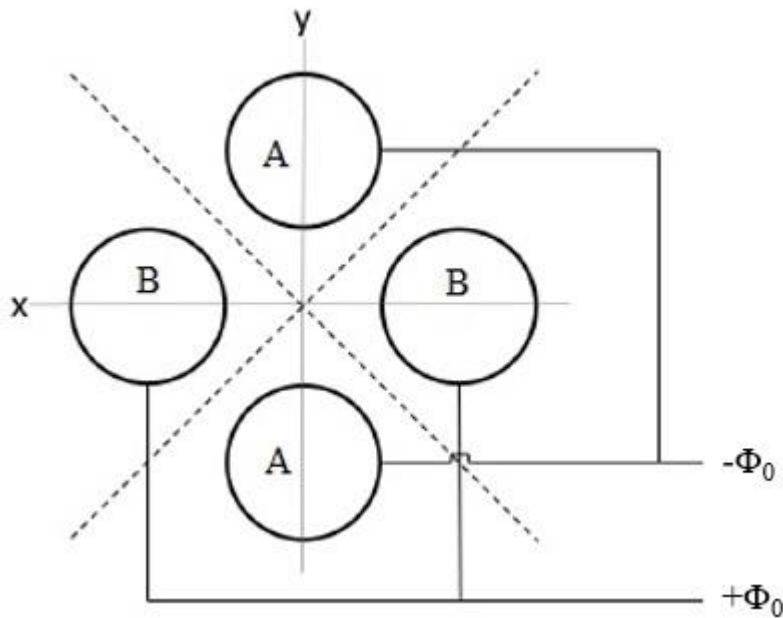


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Quadrupols.^[34, bearbeitet]

Das Prinzip der Trennung mittels des Quadrupols basiert auf der ständigen Abwechslung zwischen Anziehung und Abstoßung der Ionen aufgrund der sich periodisch ändernden Polarität der Potentiale an den Stäben. Werden entsprechende Parameter a und q , welche sich aus der MATHIEU-Gleichung ableiten und proportional zu U/m und V/m sind, gewählt, ergeben sich für die Ionen stabile Trajektorien zwischen den Stäben und sie können den Quadrupol passieren. Dies kann mit Hilfe des Stabilitätsdiagramms (Abbildung 10) für Ionen unterschiedlicher Masse erklärt werden.^[34]

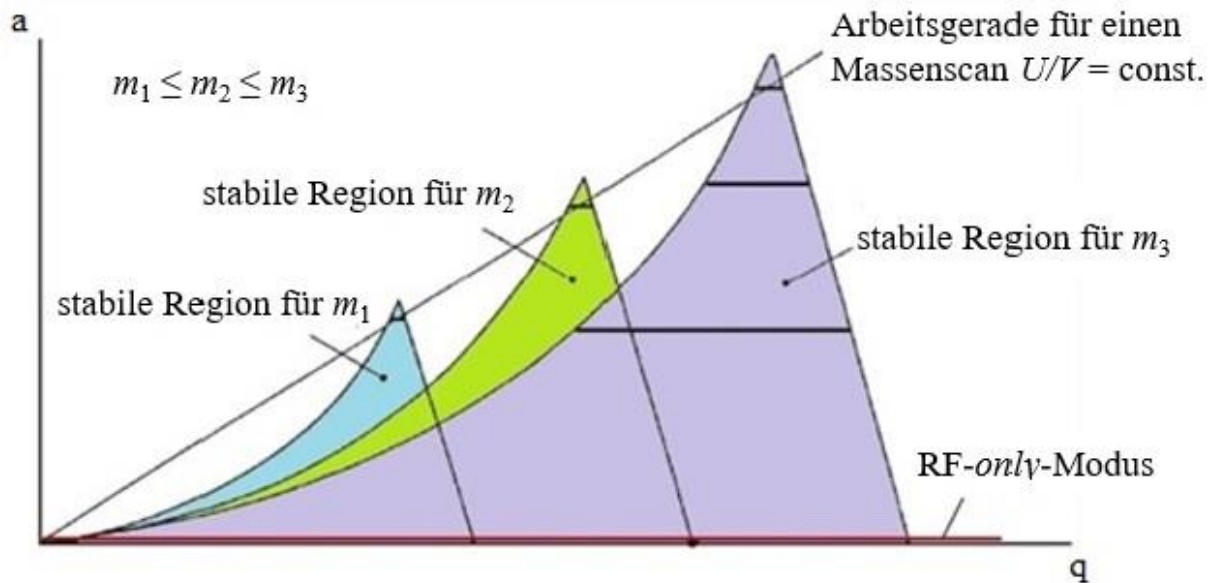


Abbildung 10: Stabilitätsdiagramm für drei Ionen unterschiedlicher Masse.^[34, bearbeitet]

Wird ein konstantes Verhältnis von a/q gewählt, ergibt sich eine Arbeitsgerade entlang derer ein Massenscan erfolgen kann. Ab einer bestimmten Größe von a ist die Steilheit der Gerade so groß, dass bei vorliegendem a/q -Verhältnis nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis den Quadrupol durchlaufen können.^[34]

Soll der Quadrupol als Ionenferroptik genutzt werden, um die Ionen zu leiten, akkumulieren oder thermalisieren, kann der Quadrupol im *RF-only-Modus* betrieben werden. Dazu wird keine Gleichspannung U , sondern nur eine Wechselspannung V angelegt, die so gewählt wird, dass auch Ionen mit dem kleinsten oder größten m/z -Verhältnis den Quadrupol passieren können, da keine Massenfilterung stattfindet. Für diesen speziellen Fall werden aber eher Multipole höherer Ordnungen eingesetzt, da diese aufgrund von steilen Potentialtöpfen eine bessere Ionenübertragung vorweisen.^[47]

Zur Speicherung von Ionen in LITs gibt es verschiedene Möglichkeiten. Eine Möglichkeit ist, wie in Abbildung 11 gezeigt, das Begrenzen des Multipols mittels zweier *Trapping-Platten* am Ein- und Auslass. Weiterhin ist es möglich, den Multipol in drei Segmente zu unterteilen, wobei das mittlere Teilstück länger ist als die beiden Äußeren (Abbildung 12).^[34]

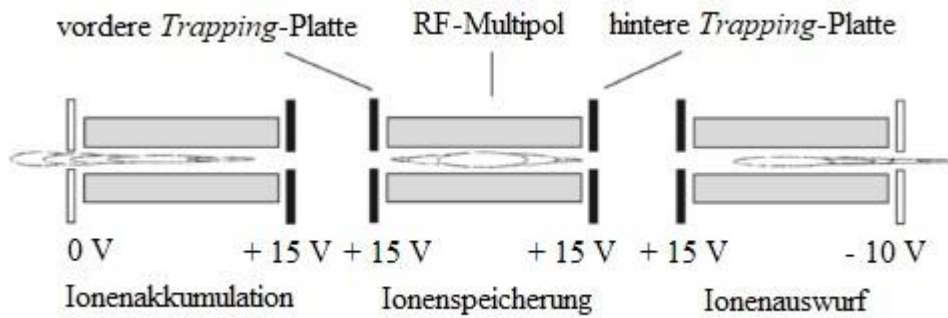


Abbildung 11: Funktionsweise einer LIT mit begrenzenden *Trapping-Platten*.^[34, bearbeitet]

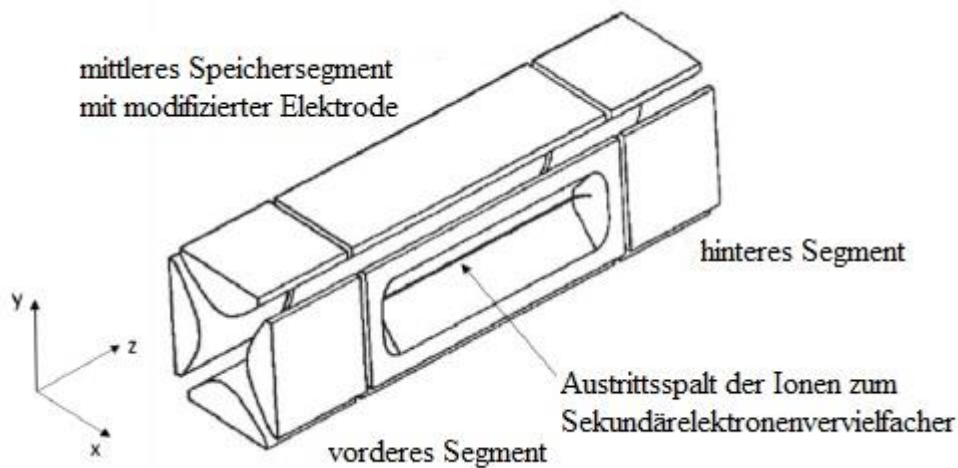


Abbildung 12: Segmentierte LIT für massenselektiven radialen Auswurf der Ionen.^[48, bearbeitet]

Das Prinzip beider Varianten ist dasselbe. Zur Speicherung der Ionen wird an die hintere *Trapping-Platte* ein Potential angelegt, was dazu führt, dass der eintretende Ionenstrahl an dieser Stelle reflektiert wird. Eine begrenzte Akkumulationszeit sowie das Anlegen eines weiteren Potentials an der vorderen *Trapping-Platte* verhindern das Austreten der reflektierten Ionen durch die Einlassöffnung. Bevor die fokussierten Ionen durch Anlegen eines entgegengesetzten Potentials axial aus der LIT ausgeworfen werden, sind diese mit Hilfe eines inerten Stoßgases wie Argon oder Helium bei 10^{-3} bis 10^{-2} mbar thermalisiert. Zudem findet in Richtung der z-Achse eine Stoßfokussierung statt. Eine weitere Möglichkeit neben dem axialen, ist der radiale Auswurf. Dazu werden segmentunterteilte Quadrupole verwendet, da diese keine Streufelder in der *Trapping-Zone* aufweisen. Des Weiteren können die radial angeregten Ionen das mittlere Segment über einen Austrittsspalt verlassen und mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) detektiert werden. Eine radiale Anregung der Ionen lässt sich durch eine additional, an den x-Stäben angelegte, Zweiphasen-Wechselspannung erreichen. Der anschließend folgende Ionenauswurf ist massenselektiv, was den Quadrupol somit zu einem eigenständigen

Massenanalysator macht. Allerdings werden Quadrupole oft mit der Orbitrap oder anderen Massenseparatoren zu einem Hybridmassenspektrometer gekoppelt. Damit lassen sich Ionen massenselektiv fragmentieren, bevor sie hochaufgelöst detektiert werden. Weiterhin können Ionenfallen auch als Zellen fungieren, in denen Kollisionen durchgeführt werden, weshalb im folgenden Kapitel näher darauf eingegangen wird.^[34]

2.2.4 Stoßinduzierte Dissoziation

Sanfte Ionisationsmethoden, wie beispielsweise die Elektrospray Ionisation, ermöglichen es, den Molekülionenpeak in einem Massenspektrum eindeutig zu bestimmen. Allerdings lassen sich aufgrund der fehlenden Fragmentierungen keine Aussagen über die strukturellen Eigenschaften treffen. Dazu können Fragmentierungstechniken wie die stoßinduzierte Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) dienen, um das Verhalten von Ionen in der Gasphase zu untersuchen.^[34] Mit Hilfe der CID, bei der ein Ionenstrahl in eine, bei hohem Druck mit inertem Gas wie Helium oder Stickstoff gefüllte, Stoßkammer geleitet wird, lassen sich Fragmentierungswege sowie Energie und Reaktivität der Ionen bestimmen. Die Kinetik der Stoßprozesse lässt sich dabei mit der Quasi-Gleichgewichtstheorie (*quasi-equilibrium theory*, QET) beschreiben. Für eine detaillierte Erklärung dieser Theorie wird auf die Literatur verwiesen.^{[49],[50],[51]} Allgemein kann gesagt werden, dass sich die innere Energie der aktivierten Spezies E_{AB+^*} aus der inneren Energie vor dem Stoß (E_{AB+}) und einer Translationsenergie, welche während des Stoßes in die innere Energie umgewandelt wird, zusammensetzt (4).

$$E_{AB+^*} = E_{AB+} + E_{\text{int}} \quad (4)$$

Da allgemein gilt, dass $E_{\text{int}} > E_{AB+}$, ist die innere Energie vor dem Stoß, bezogen auf das Verhalten der aktivierten Spezies, von geringfügiger Bedeutung. In einem Schwerpunktsystem mit einer Stoßenergie E_{CM} lässt sich eine Obergrenze für die übertragende Energie bei einem Stoß beschreiben (5). Die Stoßenergie ist dabei abhängig von der Masse eines neutralen Stoßpartners (m_{N}) sowie der Masse (m_{AB+}) und der kinetischen Energie des Ions (E_{LAB}) im Laborsystem, die sich mit Hilfe der Potentialdifferenz (U) und der Ladung (z) bestimmen lässt (6).

$$E_{\text{CM}} = E_{\text{LAB}} \cdot \frac{m_{\text{N}}}{m_{\text{N}} + m_{AB+}} \quad (5)$$

$$E_{\text{LAB}} = E_{\text{kin}} = z \cdot U \quad (6)$$

Um eine Bindung zu spalten, sind Energien im eV-Bereich erforderlich. Da der Energieübertrag der Stöße bei niederenergetischen CID-Experimenten mit

Beschleunigungsspannungen von < 400 eV jedoch deutlich geringer ist, sind mehrere Stöße für die Dissoziation eines Moleküls notwendig. Eine Beschreibung des Energieübertrags bei Mehrfachstößen kann mittels der *impulsive collision theory* (ICT) nach UGGERUD et al.^[52] erfolgen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich nur ein Atom, das Atom B mit der Masse m_B des Moleküls AB^+ , mit dem Neutralteilchen (m_N) stößt. Die anderen Atome mit der Masse m_A bewegen sich währenddessen unverändert mit ihrer Initialgeschwindigkeit weiter. Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung der ICT.

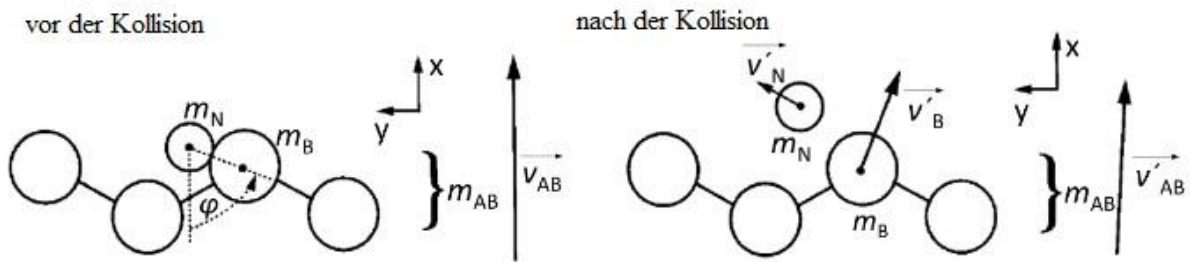


Abbildung 13: Schematische Darstellung der *impulsive collision theory* (ICT).^[51, bearbeitet]

Die Umwandlung in die innere Energie Q_{ICT} (7) erfolgt mit Hilfe der Differenz der kinetischen Energie des Moleküls vor dem Stoß sowie den kinetischen Energien des Moleküls (E'_{kin}) und des Gases nach dem Stoß ($E'_{kin,N}$). Zudem ist der Energietransfer abhängig vom Kollisionswinkel φ beider Stoßpartner. Jedoch sind das Verhältnis von Q_{ICT} sowie die Differenz der kinetischen Energie ($\Delta E_{kin} = E_{kin} - E'_{kin}$) nicht mehr winkelabhängig (8).

$$Q_{ICT,max} = E_{kin} - E'_{kin} - E'_{kin,N} = 4 \cdot E_{kin} \cdot \frac{m_B \cdot m_N}{(m_n + m_B)^2} \cdot \frac{m_N}{m_{AB+}} \cdot \frac{m_B}{m_{AB+}} \cdot \cos^2 \varphi \quad (7)$$

$$\frac{Q_{ICT}}{\Delta E_{kin}} = E_{kin} \cdot \frac{m_N \cdot m_A}{m_N \cdot m_A \cdot m_{AB} \cdot m_B} \quad (8)$$

Bei einer ausreichenden Anzahl an Stößen hat das Ion seine gesamte kinetische Energie verloren und ΔE_{kin} kann durch E_{kin} ersetzt werden, so dass sich für die umgewandelte Translationsenergie folgender Ausdruck (9) ergibt:

$$Q_{ICT,max} = E_{kin} \cdot \frac{m_N \cdot m_A}{m_N \cdot m_A \cdot m_{AB} \cdot m_B} \quad (9)$$

Die in der ICT getroffenen Annahme, dass übrige Atome des Ions vom Stoß unbeeinträchtigt bleiben, führt allerdings zu einer Überschätzung der Kollisionsenergien. Dennoch werden im Folgenden mit Hilfe von (9) die Kollisionsenergien bestimmt, die in der Arbeit zur Dissoziation der Pentamere verwendet wurden.^{[51],[52]}

3. Experimentelle Arbeit

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die durchgeführten Tätigkeiten aufgeführt werden, welche zum Anfertigen dieser Arbeit benötigt wurden. Anschließend wird ebenfalls auf die Methoden eingegangen, die für die Untersuchungen der Proben maßgeblich waren.

3.1 Herstellung des Thoriumhydroxids (Th(OH)₄(am))

Um die Untersuchungen von Thoriumspezies in Lösung durchführen und einen Einfluss auf die Probenpräparation analysieren zu können, musste zunächst amorphes Thoriumhydroxid hergestellt werden. Da es diesbezüglich keine detaillierte Versuchsvorschrift gab, wurde anhand von Literatur^[4] und Erfahrungsberichten eine Methodenentwicklung realisiert.

Dazu wurde eine 0,1 M Th(IV)-Stammlösung aus analysereinem Thorium(IV)-nitrat-Pentahydrat (Th(NO₃)₄·5H₂O (p.a.)) hergestellt. Ausgehend von dieser Stammlösung wurden drei Synthesen durchgeführt, wobei jede Synthese eine andere Ausgangskonzentration des Thoriums besaß. Zur besseren Übersicht sind diese in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen Thoriumhydroxid-Synthesen.

	V1	V2	V3
Th(IV)-Konzentration	1·10 ⁻³ M	1·10 ⁻² M	2·10 ⁻² M
Ausbeute an Th(OH) ₄ (am)	49 mg	0,63 g	1,29 g
Prozentuale Ausbeute	66,48 %	85,47 %	87,51 %

Für die Herstellung des Th(OH)₄(am) wurden jeweils bestimmte Mengen der Stammlösung mit Milli-Q[®](MQ)-Wasser (*Advantage A10*, MERCK) hergestellt und auf 100 mL verdünnt. Die Lösungen wurden im Anschluss unter Rühren zunächst, mit Hilfe des Titrators *TitroLine easy* der Firma SCHOTT INSTRUMENTS, mit einer carbonatfreien 0,1 M Natriumhydroxid-Maßlösung (NaOH-Maßlösung) bis zum Beginn einer sichtbaren Fällung titriert. Daraufhin wurde auf eine geringer konzentrierte, 0,01 M NaOH-Lösung, gewechselt und langsam über mehrere Stunden bis in den schwach alkalischen Bereich weiter titriert. Abbildung 14 zeigt den Versuchsaufbau der Thoriumhydroxid-Fällung.



Abbildung 14: Versuchsaufbau der Thoriumhydroxid-Fällung.

Im Anschluss an die Titration wurde das ausgefallene $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ mit MQ-Wasser gewaschen um vorhandene Nitratreste zu entfernen. Dazu wurde der Bodenkörper mit Hilfe der Zentrifuge von der Lösung getrennt und dieser sechsmal so gut wie möglich suspendiert. Die Abnahme des Nitratgehalts wurde kolorimetrisch mit Nitratteststäben verfolgt und ist in Abbildung 15 dargestellt. Abschließend wurde das Thoriumhydroxid in Petrischalen im Exsikkator über mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

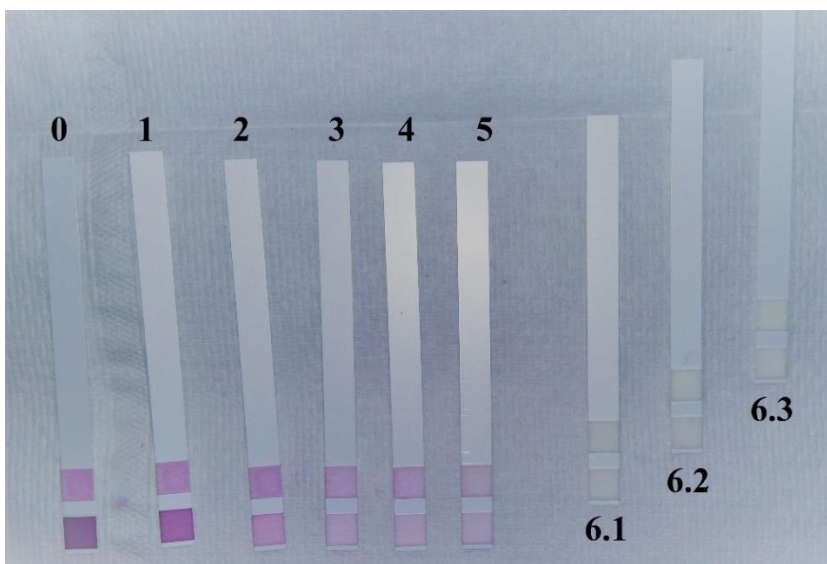


Abbildung 15: Nitratteststäbe, in Reihe von links nach rechts: vor dem ersten Waschen (0) bis nach dem fünften Waschen (5) sowie versetzt: Test nach dem sechsten Waschen in allen drei Gefäßen (6.1 bis 6.3) in denen sich das $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ befand.

3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

3.2.1 Probenvorbereitung

Für die Durchführung von massenspektrometrischen Analysen bezüglich der Lösungsspezies des Thoriums musste das synthetisierte Thoriumhydroxids zunächst in Lösung gebracht werden. Um die unterschiedliche Speziation, welche bei Analysen von nitrathaltigen Stammlösungen festgestellt wurde, zu vergleichen und zu untersuchen, wurden möglichst nitratfreie Proben mit einer Th(IV)-Konzentration von 10^{-3} M und 10^{-4} M sowie anschließend 10^{-5} M und 10^{-6} M und dem pH-Wert von $\sim 3,5$, nach WALTHER et al.^[4], hergestellt. Dazu wurde zunächst eine 0,3 M Th(IV)-Stammlösung hergestellt, indem das synthetisierte $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ mit ca. 1,5 M Salzsäure (HCl) unter Rühren gelöst wurde. Dabei wurde beobachtet, dass nicht der gesamte Feststoff gelöst werden konnte. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von NECK et al.^[28]. Auch DZIMITROWICZ et al.^[53] synthetisierten das Thoriumhydroxid auf ähnliche Weise und konnten mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie feststellen, dass es sich hierbei um 3 bis 8 nm große ThO_2 -Kristallite handelt. Diese bestehen wahrscheinlich aus einem nicht eindeutig hydratisierten Hydroxidoxid ($\text{ThO}_n(\text{OH})_{4-2n} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) mit einer Hydroxid-Oberflächenschicht. Die Stammlösung mit einem pH-Wert von $\sim 3,1$ wurde im Anschluss vom Feststoff abpipettiert. Des Weiteren wurde die Stammlösung zur einfacheren Handhabung mit verdünnter Salzsäure ($8 \cdot 10^{-4}$ M) auf eine Stocklösung der Th(IV)-Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-3-x}$ ($x = 0$ bis 3) M verdünnt und abschließend mit MQ-Wasser langsam ($10 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$), damit Kolloidbildung aufgrund lokaler pH-Gradienten verhindert wird, auf die gewünschten Konzentrationen titriert. Tabelle 3 zeigt zusammengefasst die durchgeführte Probenvorbereitung, welche für die Thoriumhydroxid-Synthesen V2 und V3 (vgl. Tabelle 2), nicht aber, aufgrund der geringen Menge des synthetisierten $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$, für V1 gilt. Für das Thoriumhydroxid aus V1 wurden die Angaben aus Tabelle 3 gedrittelt und nur Proben der Th(IV)-Konzentrationen 10^{-3} M und 10^{-4} M vorbereitet.

Tabelle 3: Übersicht der Probenvorbereitung für die Orbitrap-Messungen.

Th(IV)-Konzentration / M	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Menge $2,5 \cdot 10^{-3}$ M Th(IV)-Stocklösung / μL	1000	100	10	1
Menge $8 \cdot 10^{-4}$ M HCl (pH = 3,1) / μL	-	900	990	999
Menge MQ-Wasser / mL	1,5	1,5	1,5	1,5
Gesamtmenge / mL	2,5	2,5	2,5	2,5

Des Weiteren wurden für den Vergleich zwei weitere Proben mit Th(IV)-Konzentrationen von 10^{-3} M und 10^{-4} M, gelöst in Salpetersäure (HNO_3) statt Salzsäure, vorbereitet. Die Durchführung erfolgte analog zu den Proben gelöst in Salzsäure.

3.2.2 Orbitrap-Messung

Die massenspektrometrischen Analysen der präparierten Proben erfolgten mit Hilfe der *Orbitrap Elite* der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC. Abbildung 16 zeigt schematisch den Aufbau des verwendeten Massenspektrometers. Neben der *Velos Pro MS* besteht das Gerät aus einer Orbitrap-Einheit, mit welcher alle in der Arbeit gezeigten Spektren aufgenommen wurden. Bei Bedarf kann auch die *Velos Pro MS*-Einheit als eigenständiges Massenspektrometer verwendet werden, da sie samt seiner LIT mit radialem Auswurf in der Niederdruckzelle auch über zwei SEV-Detektoren verfügt. Die Orbitrap-Einheit besitzt außerdem eine HCD-Stoßzelle (*higher-energy collisional induced dissociation*), welche mit Stickstoff betrieben wird. In der HCD-Zelle können höher energetische Stöße (40 bis 100 eV) zur Fragmentierung realisiert werden.^[45]

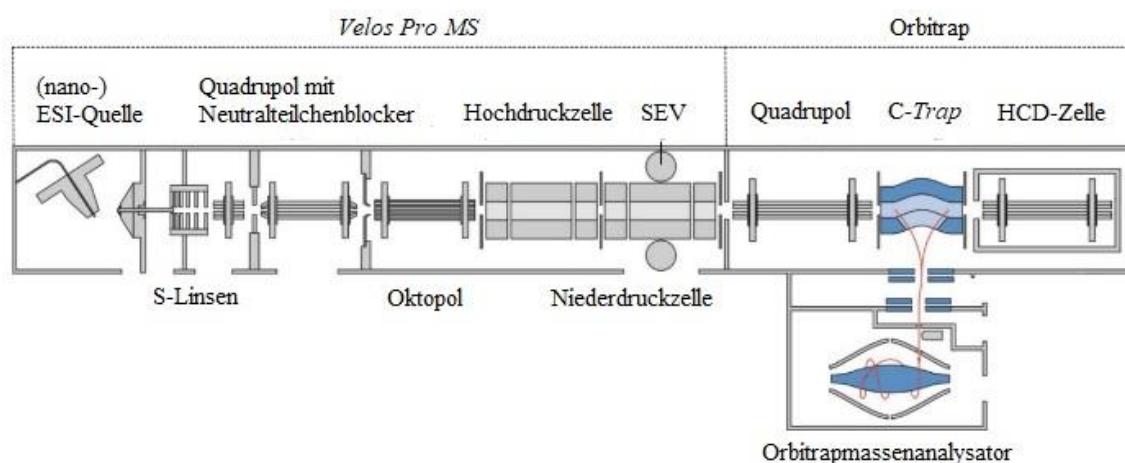


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des verwendeten Orbitrap Elite Gerätes der Firma Thermo Fisher Scientific.^[45, bearbeitet]

Die in 2.2.1 beschriebenen Vorteile der nano-ESI-Quelle bezüglich polaren Probelösungen mit hoher Salzfracht waren ausschlaggebend für ihre Verwendung. Der Emitter, welcher ab Werk an der Spitze verschlossen ist, wurde durch das Abbrechen der Spitze an der Überführungskapillare des Spektrometers geöffnet. Abschließend wird der geöffnete Emitter ca. einen Zentimeter vor der Ionenüberführungskapillare platziert. Falls trotz des Öffnens kein Signal zu erkennen war, konnte ein leichter Stickstoffstrom von hinten auf die Kapillare gegeben werden. Abbildung 17 zeigt den Emitter vor und nach dem Öffnen an seiner Position während der Messung.



Abbildung 17: Nano-ESI Emitter, links: verschlossen; rechts: geöffnet.^[42, bearbeitet]

Gründe für die Verwendung der Orbitrap-Einheit waren einerseits das bessere Auflösungsvermögen im Vergleich zur *Velos Pro MS* und andererseits die Möglichkeit einer internen Kalibrierung mittels Lockmassen während der Messung. Die verwendeten Lockmassen entsprechen den m/z -Verhältnissen von Bestandteilen der Raumluft. Diese Bestandteile können aufgrund des hohen elektrischen Feldes an der Spitze der Sprühkapillare ionisiert werden und so in den Massenanalysator gelangen. Aufgrund von vorausgegangenen Arbeiten sind die gängigen Lockmassen bekannt und in Tabelle 4 für den Positivmodus aufgelistet.

Tabelle 4: Verwendete Lockmassen des Positivmodus zur internen Kalibrierung.

Verbindung	Summenformel	Exakte Masse / <i>u</i>
<i>N</i> -Butylbenzolsulfonamid	[C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ S]H ⁺	214,0896260
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	[C ₂₄ H ₃₈ O ₄]H ⁺	391,2842862
Polydimethylsiloxan, mit n = 6	[[Si(CH ₃)O] ₆]H ⁺	445,1200243
Polydimethylsiloxan, mit n = 7	[[Si(CH ₃)O] ₇]H ⁺	519,13881566
Polydimethylsiloxan, mit n = 8	[[Si(CH ₃)O] ₈]H ⁺	593,1576069
Polydimethylsiloxan, mit n = 9	[[Si(CH ₃)O] ₉]H ⁺	667,1763982

Die exakten Massen können in die Gerätesoftware eingetragen werden, so dass während der Messung die *m/z*-Verhältnisse der Lockmassen mit einer gewissen Toleranz erkannt werden und das Spektrum um die Verschiebung, meist nur wenige ppm, der exakten Masse korrigiert. Bei einer zu hohen Abweichung werden keine Lockmassen mehr vom Gerät erkannt und es muss eine externe Kalibrierung stattfinden, welche in der Regel alle zwei Wochen durchgeführt wird.

Alle für diese Arbeit aufgenommen Spektren wurden im Positivmodus bei einer Kapillarspannung von 1,8 kV und einer Messzeit von fünf Minuten durchgeführt. Des Weiteren wurde für die Transferkapillare eine Temperatur von 240 °C eingestellt. Die Messungen wurden anschließend mit der Software *Freestyle*TM 1.5 bzw. *Xcalibur*TM von THERMO FISHER SCIENTIFIC ausgewertet. Mit Hilfe von *Origin 2019* wurden die Spektren für diese Arbeit erstellt.

Für die Fragmentierungsexperimente in der CID-Zelle wurden, aufgrund der ersten Vermutung, dass Pentamer-Komplexe in Mono- und Dimere zerfallen sein konnten, vier Pentamere mit der höchsten Intensität ausgewählt. Es wurden jeweils Beschleunigungsspannungen von $U_{Acc} = 17$ V und $U_{Acc} = 60$ V gewählt.

Tabelle 5 zeigt zusammenfassend dargestellt alle analysierten Proben. Die Benennung der Proben erfolgte bezüglich der Th(IV)-Ausgangskonzentration der Synthese (vgl. Tabelle 2) sowie nach dem Th(IV)-Gehalt in der Probe. Beispielsweise repräsentiert die Probenbezeichnung „**V1.1**“ die Probe aus der ersten Thoriumhydroxid-Synthese (Ausgangskonzentration 10⁻³ M) mit einer Th(IV)-Konzentration von ~10⁻³ M.

„V.1.2“ entspricht einer Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-4}$ M. Die genauen Konzentrationen der jeweiligen Proben wurden mittels ICP-MS Messungen bestimmt und sind im Ergebnisteil 4.1 aufgeführt.

Tabelle 5: Zusammenfassende Darstellung der analysierten Proben.

Probenbezeichnung	Th(IV)-Angangskonzentration in der Synthese / M	Berechnete Th(IV)-Konzentration in der Probe / M
V1.1	10^{-3}	10^{-3}
V1.2	10^{-3}	10^{-4}
V2.1 (HNO₃)	10^{-2}	10^{-3}
V2.2 (HNO₃)	10^{-2}	10^{-4}
V3.1	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}
V3.2	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}
V3.3	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}
V3.4	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-6}
Fragmentierungsproben	Summenformel des Pentamers	<i>m/z</i> -Verhältnis des Pentamers
V.3.1.1	$[\text{Th}_5(\text{OH})_{17}]^{3+}$	483,078
V.3.1.2+3	$[\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	489,081
	$[\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}]^{3+}$	489,067
V.3.1.4	$[\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	495,078

4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der jeweiligen Messungen dargestellt. Neben den ermittelten Konzentrationen der einzelnen Proben mit Hilfe von ICP-MS Analysen, werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Orbitrap-Messungen aufgeführt.

4.1 ICP-MS Messungen der einzelnen Proben

Um die Ergebnisse bezüglich der Th(IV)-Konzentration besser interpretieren zu können, wurden für die meisten Proben ICP-MS-Messungen zur Konzentrationsbestimmung durchgeführt. Exemplarisch werden im Folgenden die Ergebnisse für die in Salzsäure gelösten Proben aufgeführt. Die Konzentrationsbestimmung der Th(IV)-Proben in Salpetersäure erfolgten analog und sind im Anhang aufgeführt. Zur Herstellung der Standard-Lösungen wurde ein Thorium ICP Standard der Konzentration $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ gelöst in 2-3 % HNO_3 verwendet. Tabelle 6 zeigt die Konzentrationen sowie die Ergebnisse der Standardreihen-Messung. Die sich daraus ergebende Kalibrationsgerade ist in Abbildung 18 dargestellt.

Tabelle 6: Standardreihe zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.

	Th(IV)-Konzentraion / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Counts
Standard 1	0,027	771
Standard 2	0,13	2777
Standard 3	1,31	28729
Standard 4	2,61	58427

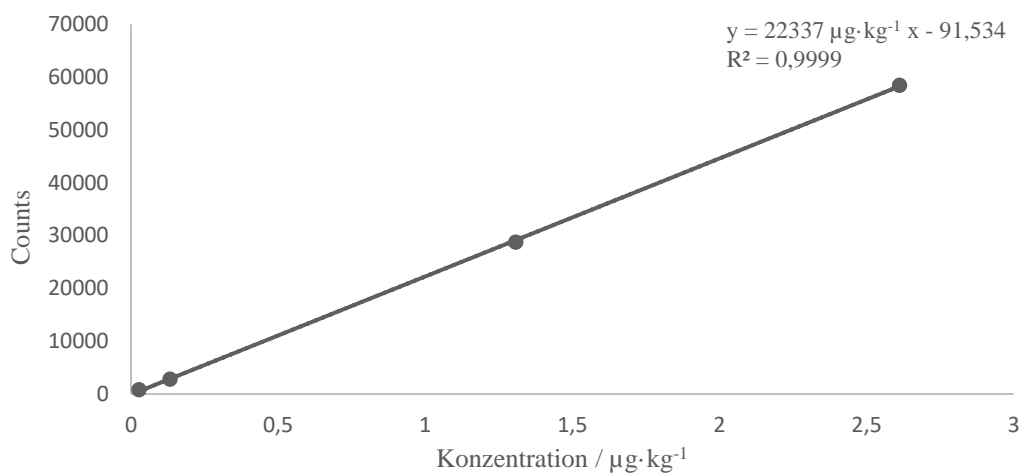


Abbildung 18: Kalibrationsgerade zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.

Mit Hilfe der DIN 32645 wurden die Nachweis-, Bestimmungs- sowie Erfassungsgrenze der Kalibrationsreihe bestimmt, welche in Tabelle 7 zusammengefasst sind. Abschließend sind in Tabelle 8 die berechneten Konzentrationen samt Vertrauensbereich nach Umrechnung mittels eines sich für die Verdünnungen ergebenden Verdünnungsfaktor aufgeführt.

Tabelle 7: Bestimmte Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze nach DIN 32645.

	X_{NWG}	X_{EG}	X_{BG}
^{232}Th in HCl / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,037	0,072	0,15

Tabelle 8: Bestimmte Konzentration und pH-Werte der Proben gelöst in Salzsäure.

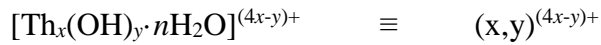
	Th(IV)-Konzentration / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Th(IV)-Konzentration / M	pH-Wert
Probe V1.1	$0,419 \pm 0,035$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ M	3,45
Probe V1.2	$0,492 \pm 0,034$	$9,6 \cdot 10^{-5}$ M	3,52
Probe V3.1	$0,293 \pm 0,035$	$6,7 \cdot 10^{-4}$ M	3,39
Probe V3.2	$3,49 \pm 0,059$	$7,9 \cdot 10^{-5}$ M	3,41

Die bestimmten Konzentrationen zeigen, dass die Werte knapp unter den angedachten Konzentrationen von 10^{-3} M und 10^{-4} M liegen. Gründe dafür sind die in Kapitel 3.2.1 aufgeführten Beobachtungen, dass nicht die gesamte eingewogene Probe gelöst werden konnte.

4.2 Orbitrap-Messungen

Die in Kapitel 3.1 (Tabelle 5) aufgeführten Proben wurden allesamt mittels der Orbitrap gemessen und sollen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten analysiert werden. Zum einen soll die zeitliche Stabilität der vorliegenden Spezies betrachtet werden. Dazu wurde dieselbe Probe zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Probenvorbereitung gemessen (Abschnitt 4.2.1). Zum anderen sollen Proben unterschiedlicher Th(IV)-Konzentration miteinander verglichen werden (Kapitel 4.2.2). In Kapitel 4.2.3 soll der Einfluss der Th(IV)-Ausgangskonzentration während der Synthese auf die Speziesbildung betrachtet werden. Des Weiteren wird in Kapitel 4.2.4 das Nitratsystem als Lösungsmittel betrachtet anstelle der durchweg verwendeten Salzsäure. Abschließend wird in Abschnitt 4.2.5 auf die anfänglich während der Auswertung aufgekommene Vermutung eingegangen, dass Pentamerspezies in Mono- und Dimerspezies zerfallen könnten.

Die Kennzeichnung der einzelnen Spezies erfolgt zur Vereinfachung und besseren Überschaubarkeit nach WALTHER et al.^[4]. Hierbei wird für die unterschiedlichen Thoriumhydroxid-Spezies folgende Bezeichnung eingeführt:



4.2.1 Zeitlicher Einfluss der Stabilität von Thoriumspezies

Um den zeitlichen Einfluss der Stabilität der Thoriumspezies zu bestimmen, wurde dieselbe Probe zu unterschiedlichen Zeitpunkten analysiert. Die folgenden Abbildungen 19 und 20 zeigen die aufgenommenen Spektren drei Tage bzw. drei Wochen nach der Probenvorbereitung.

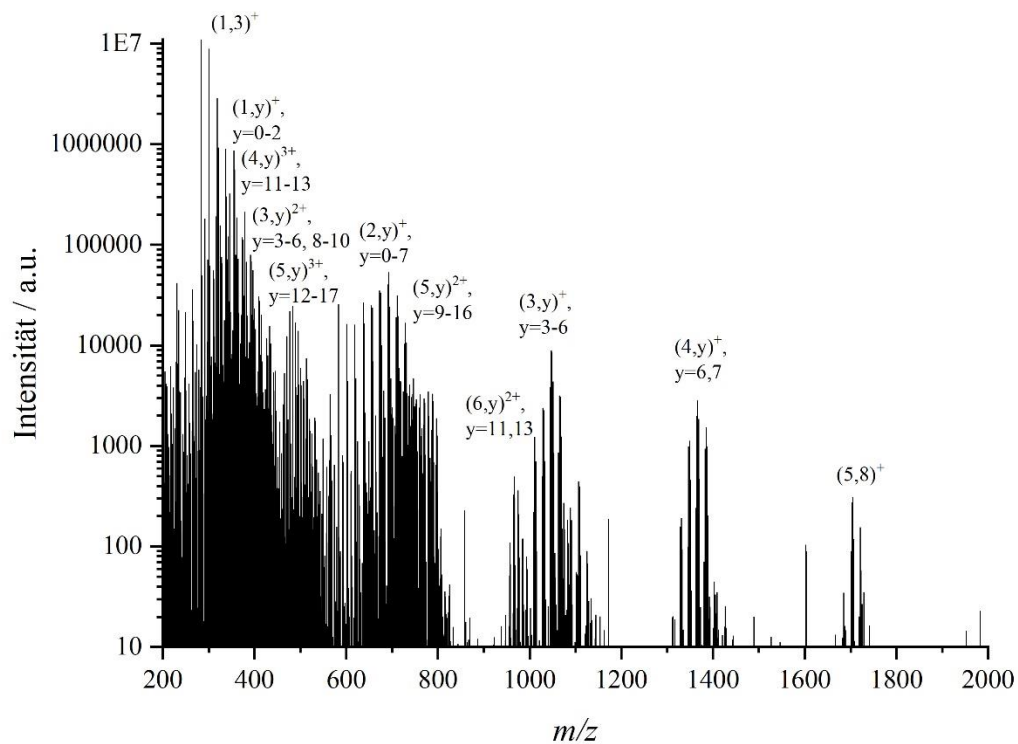


Abbildung 19: Massenspektrum der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung.

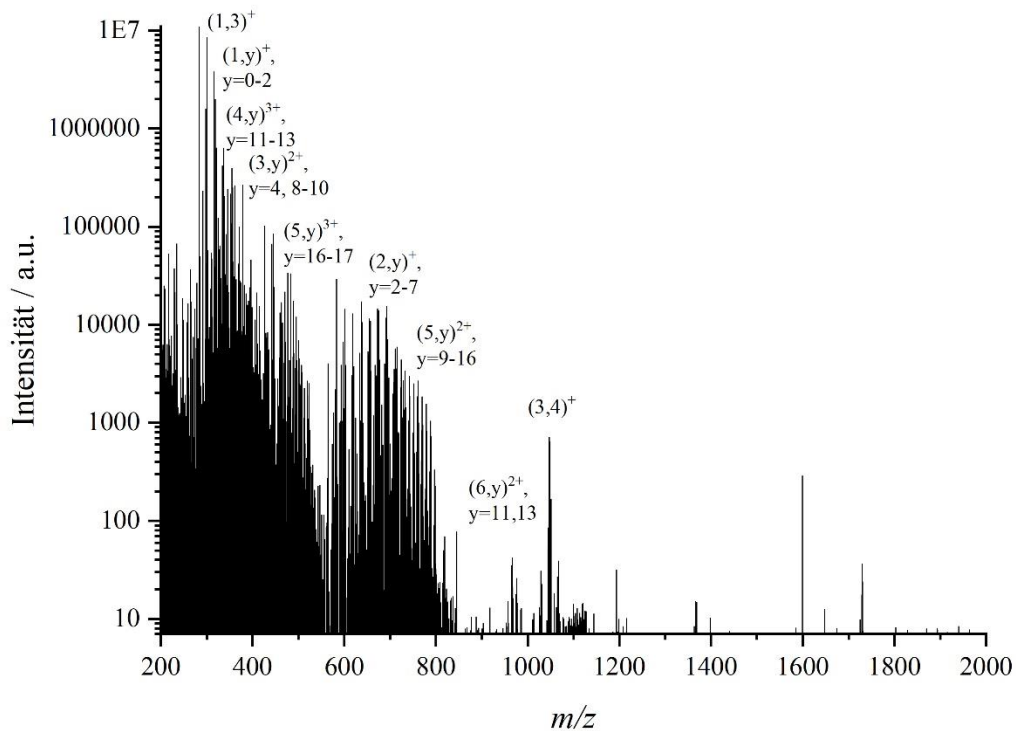


Abbildung 20: Massenspektrum der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Wochen nach Herstellung der Stock-Lösung.

Wie bereits auf dem ersten Blick gut zu erkennen ist, unterschieden sich beide Spektren besonders ab einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von etwa 1000 stark. Während in der Lösung die drei Tage nach der Probenvorbereitung analysiert wurde noch die Tetramer-Spezies $(4,6)^+$ und $(4,7)^+$ sowie die Pentamer-Spezies $(5,8)^+$ nachgewiesen werden konnten, fehlen diese in der drei Wochen alten Probelösung. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass die Trimer-Spezies $(3,3)^+$, $(3,5)^+$ und $(3,6)^+$ nach drei Wochen nicht mehr nachgewiesen werden können, wohingegen die Spezies $(3,4)^+$ sehr wohl noch vorhanden ist.

Im Bereich des m/z -Verhältnisses von 200 bis 1000 sind optisch nur wenig Unterschiede zu erkennen. Allerdings lässt sich anhand der Auswertung mittels *Freestyle*TM 1.5 zeigen, dass in der gealterten Lösung die Pentamer-Spezies $(5,13)^{3+}$, $(5,14)^{3+}$ und $(5,15)^{3+}$ sowie die Dimer-Spezies $(2,0)^+$ und $(2,1)^+$ nicht nachweisbar sind.

Ein weiterer Unterschied ist die allgemein höhere Intensität der Spezies in Abbildung 19. Dies hängt allerdings mit der Platzierung des Emitters vor der Überführungskapillare zusammen.

Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 21 eine vergrößerte sowie nach einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 800 abgeschnittene Darstellung des Spektrums von Probe V1.1, analysiert drei Tage nach der Probenvorbereitung, gezeigt.

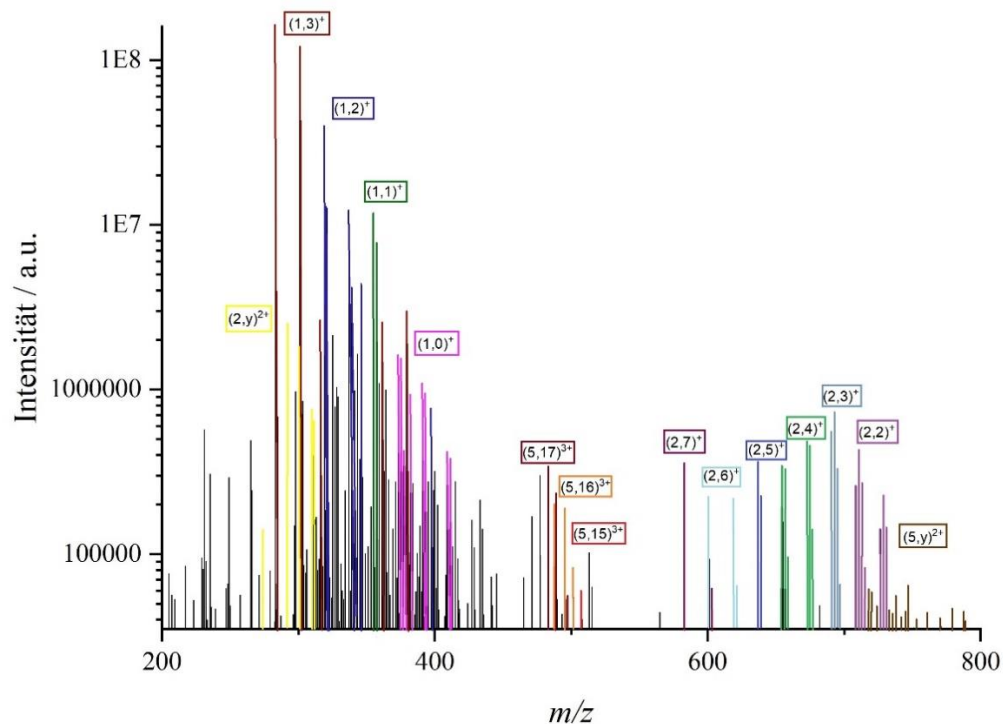


Abbildung 21: Vergrößerung des Massenspektrums der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung sowie Zuordnung der Spezies einzelner Peaks.

Im Vergleich zur Abbildung 19 sind in Abbildung 21 viele der unterschiedlichen Spezies klar zu erkennen und farblich gekennzeichnet. Weitere im Spektrum vorhandene, aber nicht gekennzeichnete Spezies sind $(3,y)^{2+}$ und $(4,y)^{3+}$, da sie im Bereich der Spezies $(1,0)^+$ und $(1,1)^+$ liegen und eine geringere Intensität aufweisen.

Für den Vergleich des zeitlichen Einflusses auf die Probe ist zu erwähnen, dass die in der gealterten Probe nicht nachweisbaren Spezies auch nicht im vergrößerten Spektrum (Abbildung 21) zu finden sind, da ihre Intensitäten zu gering sind.

Um die unterschiedlichen Messungen noch weiter zu vergleichen, wurden die relativen Anteile im Vergleich zur Gesamtintensität bestimmt. Im Folgenden wurde dabei nicht berücksichtigt, dass die Polymere mehrere Th-Atome enthalten, so dass keine x-fache Gewichtung bezüglich des Übergangs von Ionenzahl zu Konzentrationsanteil stattfand. Für den Vergleich ist weiter zu erwähnen, dass dies nur unter der Annahme gilt, dass die

Nachweiswahrscheinlichkeit für alle Spezies gleich ist. Zudem darf der Anteil der ungeladenen Spezies keine Rolle spielen. Auch für den Fall, dass der Anteil der ungeladenen Spezies derselbe ist, kann keine klare Aussage über die absoluten Mengen gemacht werden. Dennoch wurden die Konzentrationen, bezogen auf die mittels ICP-MS bestimmte Konzentration, berechnet. Dies ist in Tabelle 9 und Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 9: Vergleich der bestimmten Konzentrationen (bezogen auf die mittels ICP-MS bestimmte Konzentration) in derselben Probe unterschiedlichen Alters mit dem pH = 3,45.

Spezies	Konzentration in Probe V1.1 nach drei Tagen / M	Konzentration in Probe V1.1 nach drei Wochen / M
Monomere	$8,67 \cdot 10^{-4}$	$8,71 \cdot 10^{-4}$
Dimere	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$
Trimere	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$4,52 \cdot 10^{-7}$
Tetramere	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$
Pentamere	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$
Hexamere	$7,24 \cdot 10^{-8}$	-

Tabelle 10: Vergleich der relativen Anteile in derselben Probe mit dem pH = 3,45 unterschiedlichen Alters.

Spezies	relativer Anteil Probe V1.1 nach drei Tagen / %	relativer Anteil Probe V1.1 nach drei Wochen / %
Monomere	95,81	96,27
Dimere	2,89	2,38
Trimere	0,19	0,05
Tetramere	0,16	0,14
Pentamere	0,95	1,16
Hexamere	0,008	-

Wie anhand der Tabellen 9 und 10 zu erkennen ist, spielt das Alter der Lösung für einige Spezies eine wichtige Rolle. Dies kann nicht nur durch die optisch auffallende Unterscheidung der beiden Spektren, sondern auch durch die bestimmten Konzentrationen und Anteile der jeweiligen Proben gezeigt werden. Besonders stark ist die Abweichung bei den Trimeren. Während Trimer-Spezies in der frischen Lösung noch einen Anteil von 0,19 % ausmachten, hat sich ihr Anteil in der drei Wochen alten Lösung auf 0,05 % fast geviertelt. Die in den Spektren ebenfalls auffallende Differenz bei den Tetrameren ist in relativen Zahlen, aufgrund der geringen Intensität, nicht zu unterscheiden.

4.2.2 Analyse von Thoriumspezies bei unterschiedlichen Th(IV)-Konzentrationen

Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, konnten bei einer Th(IV)-Konzentration von 10^{-3} M viele Polymerspezies identifiziert werden. Die Abbildungen 22 a bis d zeigen Spektren von Proben mit Th(IV)-Konzentrationen von 10^{-3} M bis 10^{-6} M.

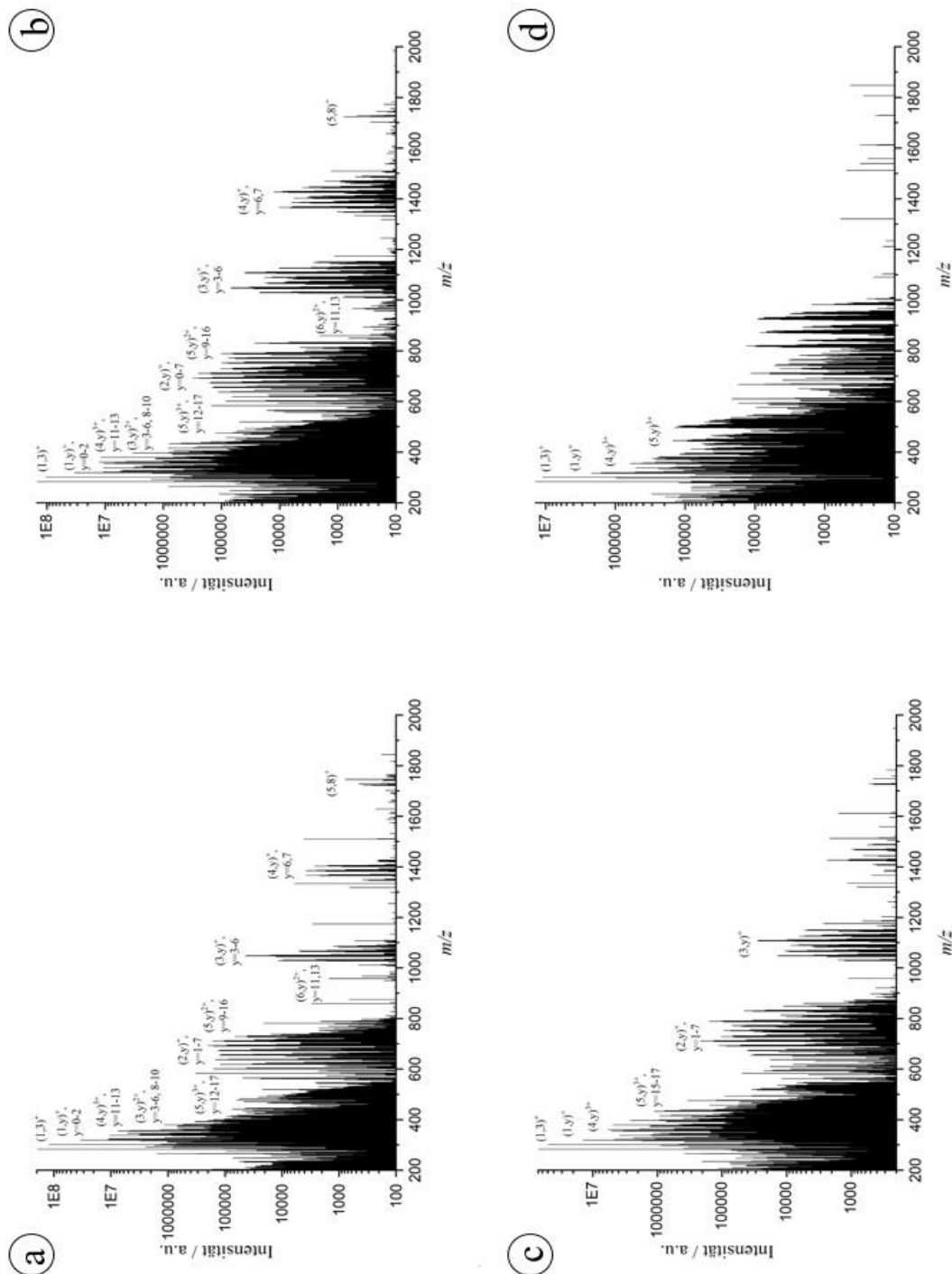


Abbildung 22: Massenspektren unterschiedlich konzentrierter Proben, zwei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung: a: Probe V3.1, Th(IV) = 10^{-3} M, pH = 3,39 ; b: Probe V3.2, Th(IV) = 10^{-4} M, pH = 3,41 ; c: Probe V3.3, Th(IV) = 10^{-5} M, pH = 3,44 ; d: Probe V3.4, Th(IV) = 10^{-6} M, pH = 3,45.

Die Analyse der mittels Orbitrap analysierten Proben des Th(IV)-Konzentrationsbereiches von 10^{-3} M bis 10^{-6} M soll Aufschluss über den Einfluss des Vorhandenseins von Polymerspezies bei unterschiedlichen Thorium(IV)-Konzentrationen geben. Bei Betrachtung der Spektren fällt allgemein auf, dass bei abnehmender Th(IV)-Konzentration der relative Anteil der polynuklearen Spezies ebenfalls sinkt. Während bei einer Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-3}$ M (Abbildung 22 a) noch Spezies von Di- bis Hexamer identifiziert werden konnten, sind bei einer Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-6}$ M (Abbildung 22d) gerade noch Tetra- und Pentamere zu finden. Einfach geladene Trimer-Spezies sind bis zu einer Th(IV)-Konzentration von ca. 10^{-5} M zu finden. Auffallend ist, dass bei der Probe mit der geringsten Th(IV)-Konzentration eine Vielzahl Peaks auftauchen, die nicht zu den bereits identifizierten Spezies passen. Zudem dominiert in allen vier Spektren die mononukleare Spezies. Da anhand der optischen Betrachtung der Spektren eine Abschätzung der relativen Anteile schwer fällt, wurden mittels der Intensitäten der identifizierten Spezies die ungefähren relativen Anteile bestimmt und in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Vergleich relativer Anteile der Thoriumspezies unterschiedlicher Konzentration.

Spezies	relativer Anteil Probe V3.1 / %, pH = 3,39	relativer Anteil Probe V3.2/ %, pH = 3,41	relativer Anteil Probe V3.3/ %, pH = 3,44	relativer Anteil Probe V3.4/ %, pH = 3,45
Monomere	98,12	98,15	98,47	99,83
Dimere	1,64	1,51	1,33	-
Trimere	0,07	0,15	0,05	-
Tetramere	0,06	0,08	0,14	0,168
Pentamere	0,11	0,03	0,01	0,002
Hexamere	0,0003	0,0006	-	-

Die Tabelle zeigt hierbei eine Abnahme der Polymerspezies. Besonders beim relativen Anteil der Pentamere kann eine kontinuierliche Abnahme festgestellt werden. Di- und Trimere können in der $\sim 10^{-6}$ M konzentrierten Probe nicht mehr identifiziert werden. Auffallend ist, dass der Anteil an Tetrameren mit fallender Konzentrationen steigt.

4.2.3 Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Th(IV)-Ausgangskonzentrationen während der Synthese

Um den Einfluss der Th(IV)-Ausgangskonzentration während der Thoriumhydroxid-Synthese auf das Vorkommen der Thoriumhydroxid-Polymerspezies zu untersuchen, wurde das $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ wie bereits Kapitel in 3.2.1 beschrieben aus Lösungen unterschiedlicher Th(IV)-Konzentrationen hergestellt. Die Abbildungen 19 und 22 aus den vorherigen Abschnitten zeigen bereits zwei Spektren ähnlicher Th(IV)-Konzentration ($\sim 10^{-3}$ M) aus unterschiedlich konzentrierten Synthese-Lösungen. Rein optisch lassen sich nur wenige Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren feststellen. Der Vergleich der bestimmten relativen Anteile in den jeweiligen Proben (vgl. Tabelle 7 und Tabelle 8) liefert jedoch einige Unterschiede, insbesondere die Anzahl der Pentamer-Spezies ist in der höher konzentrierten Th(IV)-Syntheselösung deutlich erhöht.

Als weiteren Vergleich sollen die Untersuchungen der geringer konzentrierten Proben ($\sim 10^{-4}$ M) herangezogen werden. Abbildung 22 b aus dem vorausgegangen Abschnitt und Abbildung 23 zeigen die Spektren dieser Proben.

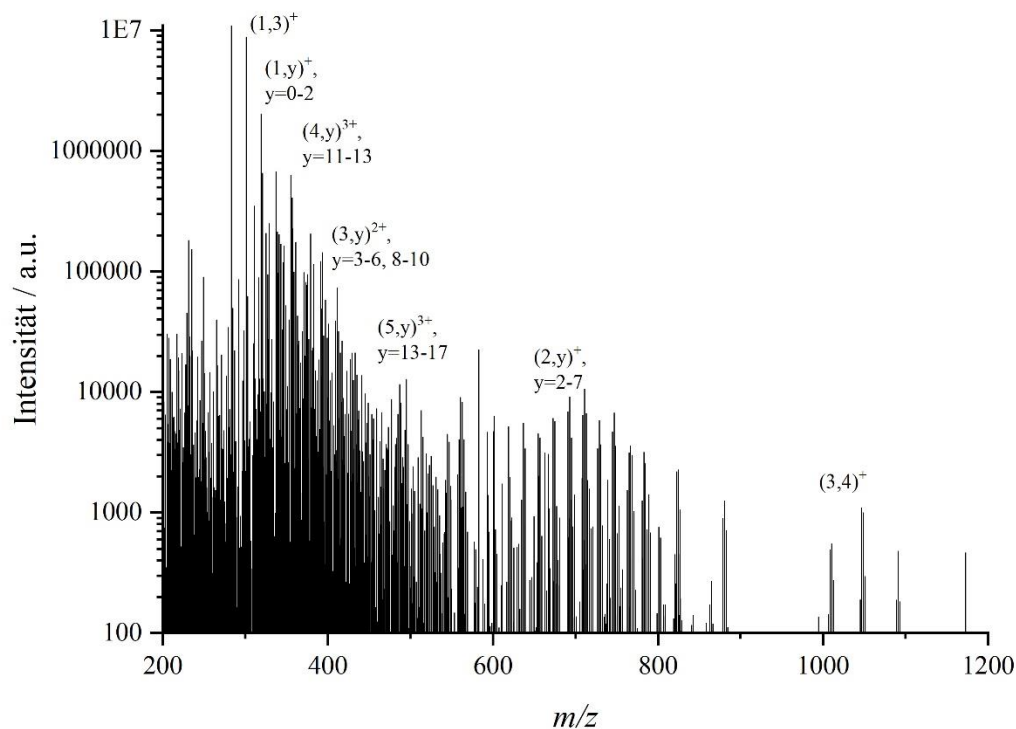


Abbildung 23: Massenspektrum der Probe V1.2, Th(IV) = $\sim 10^{-4}$ M, pH = 3,52, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung.

Beim Vergleich der beiden Spektren fällt als erstes auf, dass das Spektrum der Probe V1.2 nach einem m/z -Verhältnis von 1200 abgeschnitten ist, da nachfolgend keine weiteren Signale mehr zu erkennen waren. Dies steht im direkten Gegensatz zum Spektrum der Probe V3.2. Dort sind Signale der Spezies $(4,y)^+$ und $(5,8)^+$ zu erkennen. Zum weiteren Vergleich zeigt Tabelle 12 die bestimmten relativen Anteile.

Tabelle 12: Relative Anteile der Thoriumspezies aus $\sim 10^{-4}$ M Thoriumlösungen unterschiedlicher Synthese-Ausgangskonzentration.

Spezies	relativer Anteil Probe V3.2 / %, pH = 3,41	relativer Anteil Probe V1.2 / %, pH = 3,52
Monomere	98,15	98,47
Dimere	1,51	1,16
Trimere	0,15	0,07
Tetramere	0,08	0,25
Pentamere	0,03	0,05
Hexamere	0,001	-

Der Vergleich der identifizierten Spezies in den geringer konzentrierten Proben zeigt, konträr zu den höher konzentrierten Proben bei denen sich der Anteil der Pentamere stark voneinander unterscheidet, Abweichungen beim Vorkommen von Trimeren und Tetrameren. Polymerspezies kommen aufgrund von Hydroxidverbrückungen des tetravalenten Thoriumions zustande. Des Weiteren wird erwartet, dass elektrostatische Kräfte einen Anteil bei der Bildung von Oligomeren haben. Bei einer zu geringeren Th(IV)-Konzentration kann eine Verbrückung über die Hydroxide erfolgen. Hierbei spielt der Grad der Übersättigung, welcher aus dem Quotienten der gelösten Thoriumkonzentration sowie der maximal löslichen Thoriumkonzentration bei einem bestimmten pH-Wert gebildet wird, eine wichtige Rolle. Dieser ist in folgender Tabelle 13 für die in Tabelle 8 aufgeführten vier Proben ausgerechnet und aufgeführt. Je höher dabei die eigentliche Thoriumkonzentration der Lösung ist, desto höher ist auch der Grad der Übersättigung.

Tabelle 13: Grad der Übersättigung der vier in Tabelle 8 aufgeführten Proben.

Probe	Grad der Übersättigung
V1.1, pH = 3,45	0,46
V1.2, pH = 3,52	0,076
V3.1, pH = 3,39	0,22
V3.2, pH = 3,41	0,031

4.2.4 Analyse von Thoriumspezies in Salpetersäure (HNO₃)

Neben den in Salzsäure gelösten Thoriumhydroxidproben wurden zum Vergleich auch Lösungen des synthetisierten Th(OH)₄(am), gelöst in Salpetersäure, mit Th(IV)-Konzentrationen von 10⁻³ M und 10⁻⁴ M hergestellt. Anschließend wurden in beiden Spektren ebenfalls die identifizierten Spezies gekennzeichnet. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die Spektren der Messungen.

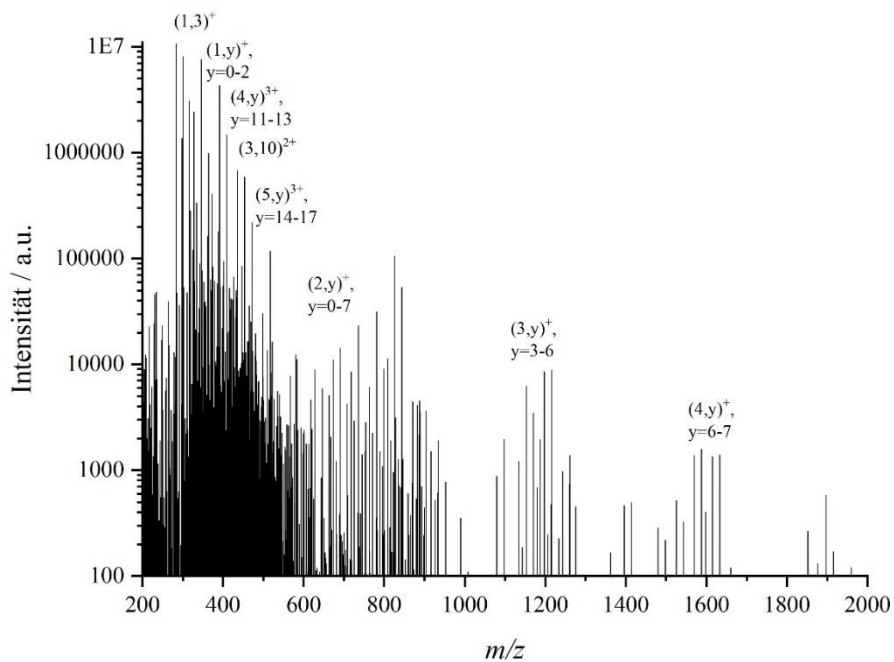


Abbildung 24: Massenspektrum der Probe V2.1(HNO₃), Th(IV) = ~10⁻³ M, pH = 3,38.

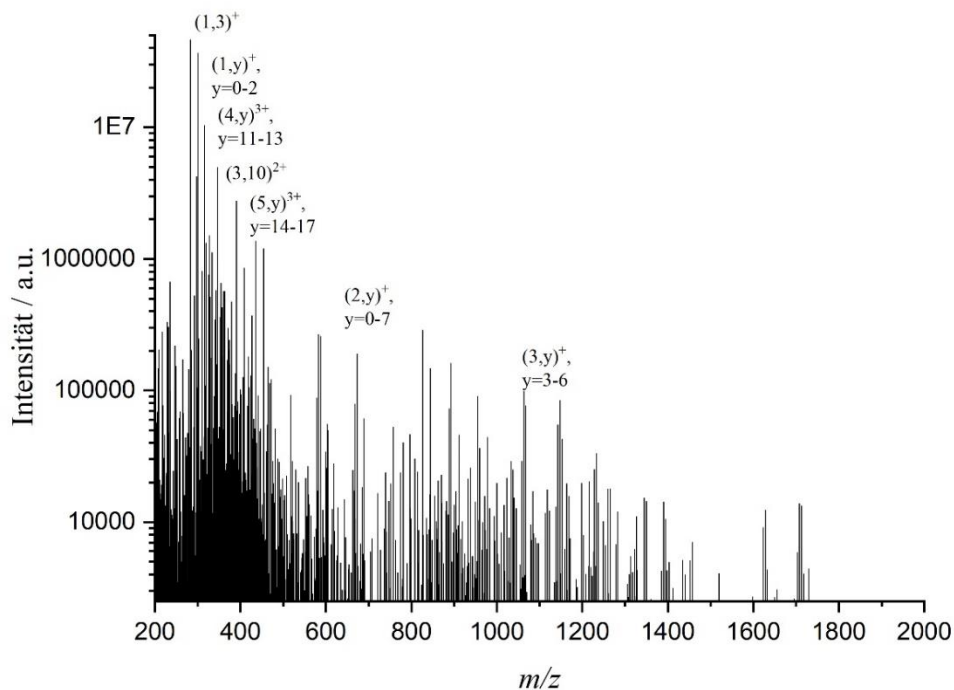


Abbildung 25: Massenspektrum der Probe V2.2(HNO₃), Th(IV) = ~10⁻⁴M, pH = 3,41.

Im Vergleich zum Salzsäure-Medium sind in beiden Spektren einige Unterschiede zu erkennen. Allerdings konnten durch Zuordnung der Signale viele der Spezies auch im Salpetersäure-Medium identifiziert werden. Feststellbar ist eine Verschiebung zu höheren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen, da die Nitrationen eine höhere Masse als die Chloridionen vorweisen. Im Spektrum der geringer konzentrierten Thoriumprobe (Abbildung 25) lässt sich im m/z -Bereich von 700 bis 1300 eine Vielfalt von Signalen feststellen, die bis auf Trimer-Spezies nicht weiter identifiziert werden konnte. Allerdings weist das Spektrum allgemein eine Fülle von Untergrundsignalen auf, weshalb die Ordinatenachse des Spektrums bei einem viel höheren Wert (2500) beginnt als bei allen vorausgegangenen Spektren. Eine Beispielabbildung ist im Anhang (Abb. A2) dargestellt. Des Weiteren konnten keine einfach geladenen Pentramer-Spezies gefunden werden, welche in der gleich konzentrierten Salzsäure identifiziert wurden. Außerdem sind im Vergleich zur höher konzentrierten Probe weniger Dimer-Spezies in der geringer konzentrierten Probe zu finden. Ein Vergleich der relativen Anteile zwischen den jeweiligen Medien kann aufgrund der Vielfalt der unvollständig identifizierten Nitratkomplexe nicht erfolgen. Allerdings ist in Tabelle 14 der Vergleich der jeweiligen Monomer-Anteile, bezogen auf die jeweiligen Gesamtintensitäten, aufgeführt.

Tabelle 14: Vergleich der absoluten Anteile an Monomerspezies im HCl- und HNO₃-System.

Spezies / %	Probe V1.1 (HCl), pH = 3,45	Probe V2.1 (HNO ₃), pH = 3,38
(1,3) ⁺	68,84	39,56
(1,2) ⁺	18,52	22,77
(1,1) ⁺	6,77	12,02
(1,0) ⁺ / Th ⁴⁺	1,68	2,66

Dabei fällt auf, dass der Anteil der (1,3)⁺-Spezies im Nitratsystem deutlich geringer ist, als in der Salzsäure-Probenlösung. Daraus folgt, dass die Anteile der (1,2)⁺- und (1,1)⁺-Spezies deutlich erhöht sind. Auch der Anteil des hydratisierten Th⁴⁺-Ions, der in diesem Fall als [Th(NO₃)₃·nH₂O]⁺ vorliegt, ist im Vergleich zum Salzsäure-System fast doppelt so groß. Da im Nitratsystem viele Spezies nicht identifiziert werden konnten und sich der prozentuale Anteil der einzelnen Monomere hier auf die Gesamtintensität bezieht, weisen die fehlenden Anteile zu den 100 % nicht nur auf polynukleare Spezies hin. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass eventuell vorliegende neutrale Th(NO₃)₄-Komplexe nicht detektiert werden können und so zu einer Abweichung der Verhältnisse führen könnten.

4.2.5 Dissoziationsexperimente mit Pentamer-Spezies

Da nach Auswertung der ersten Messungen die Vermutung nahe lag, dass in der Lösung befindliche Pentamere in Mono- und Dimere zerfallen sein könnten, wurden Dissoziationsexperimente mit Helium von vier Pentameren durchgeführt. Dazu wurden vor den jeweiligen Messungen unterschiedliche Beschleunigungsspannungen U_{Acc} getestet. Dabei hat sich herausgestellt, dass sichtbare Veränderungen in den Spektren jeweils bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 17 \text{ V}$ zu erkennen waren. Ab einer Spannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$ waren keine Veränderungen in den Spektren mehr zu erkennen, weshalb auch Spektren bei dieser Beschleunigungsspannung aufgenommen wurden. Die mittels (9) berechneten Kollisionsenergien sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Berechnete Kollisionsenergien $Q_{\text{ICT,max}}$ bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen.

$U_{\text{Acc}} / \text{V}$	$Q_{\text{ICT,max}} / \text{eV}$
17	1,5
60	5,4

Die folgenden Abbildungen 26 und 27 zeigen die Fragmentierungsspektren des zunächst in der LIT isolierten und dann dissoziierten Pentamers $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$.

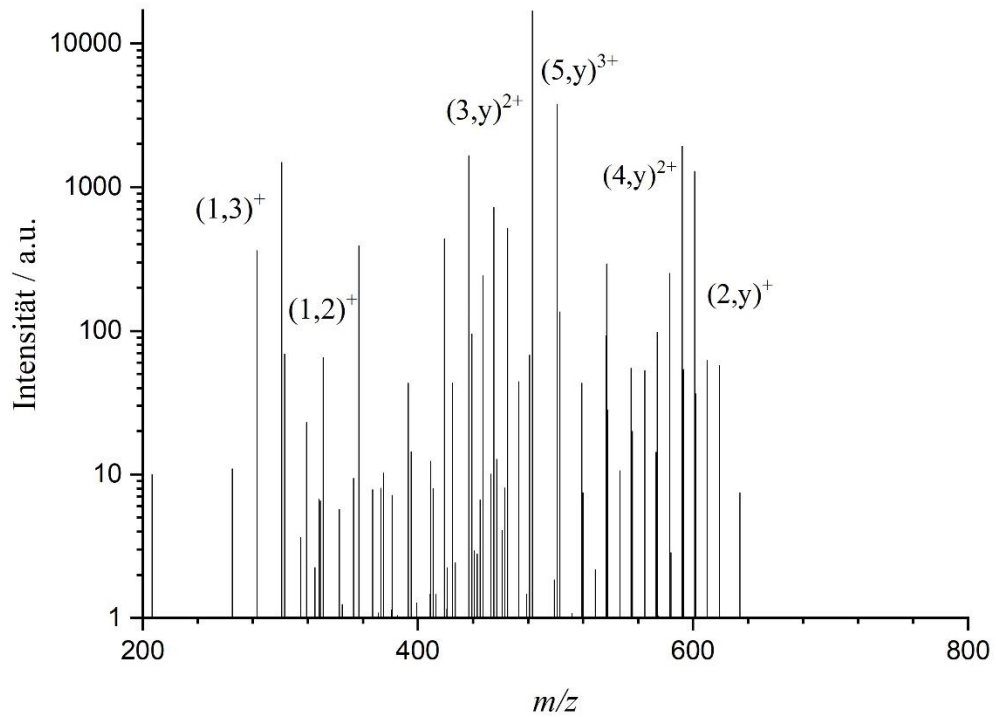


Abbildung 26: Massenspektrum von $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$ in der Probe V3.1.1, pH = 3,39 nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 17 \text{ V}$.

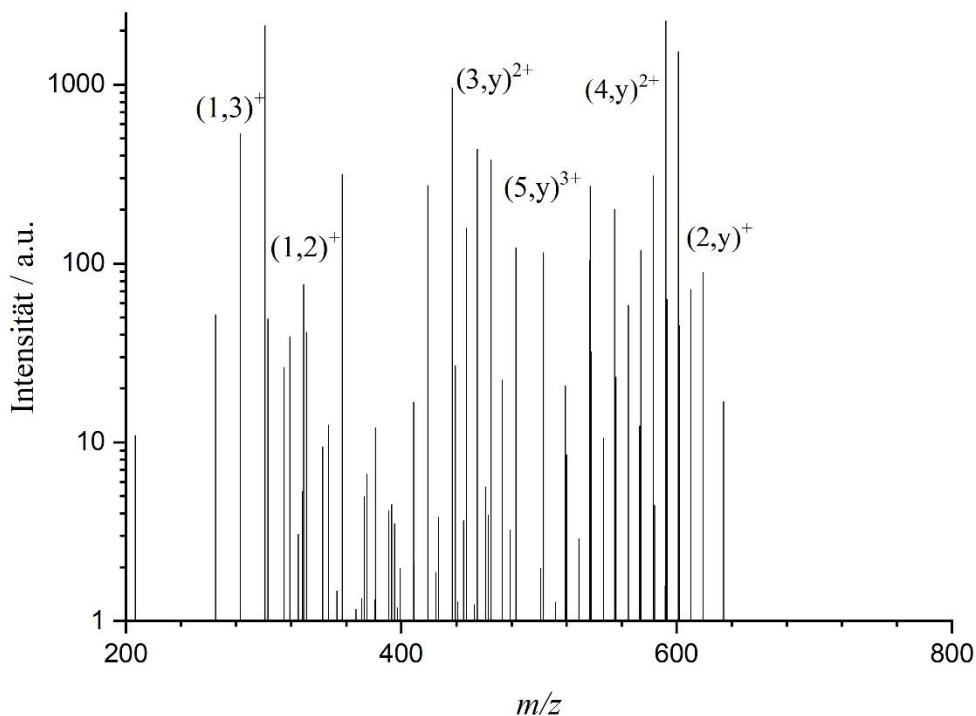


Abbildung 27: Massenspektrum von $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$ in der Probe V3.1.1, $\text{pH} = 3,39$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$.

Bei Betrachtung der Spektren lässt sich die formulierte Vermutung zum Teil bestätigen. Zwar sind im Anschluss an die Fragmentierung einfach geladene Dimere zu erkennen und auch die Intensität der Dimere und Monomere steigt bei erhöhter Beschleunigungsspannung bzw. Dissoziationsenergie an. Allerdings lassen sich auch immer noch eine Vielzahl von Pentameren identifizieren, die selbst bei den höchsten Kollisionsenergien nicht zerfallen. Daher könnte, wenn überhaupt, nur ein kleiner Teil an Pentameren irrtümlich als Mono- oder Dimerspezies identifiziert werden. Zudem ist fraglich, ob so hohe Energien die zur Fragmentierung benötigt werden ohne CID in der Orbitrap vorkommen. Des Weiteren ist es schwer, zwischen den Di- und Tetrameren zu unterscheiden, da viele der erhaltenen Peaks nicht den zuvor identifizierten Masse-zu-Ladung-Verhältnissen zugeordnet werden konnten. Dies liegt an einer Verschiebung sowie dem Auftreten zusätzlicher Signale bei $+0,1 - 0,2 \text{ m/z}$ nach Isolierung der Ionen. Bereits in einer vorausgegangenen Arbeit ist dieses Beobachtung aufgetreten und konnte weder durch den Anwender noch den Gerätehersteller erklärt werden.^[54]

Auch in den folgenden Spektren der Pentamere $(\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$,
Abbildungen 28 a und 28 b) sowie $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$, Abbildung 28 c und 28 d sind
Verschiebungen und zusätzliche Peaks zu erkennen.

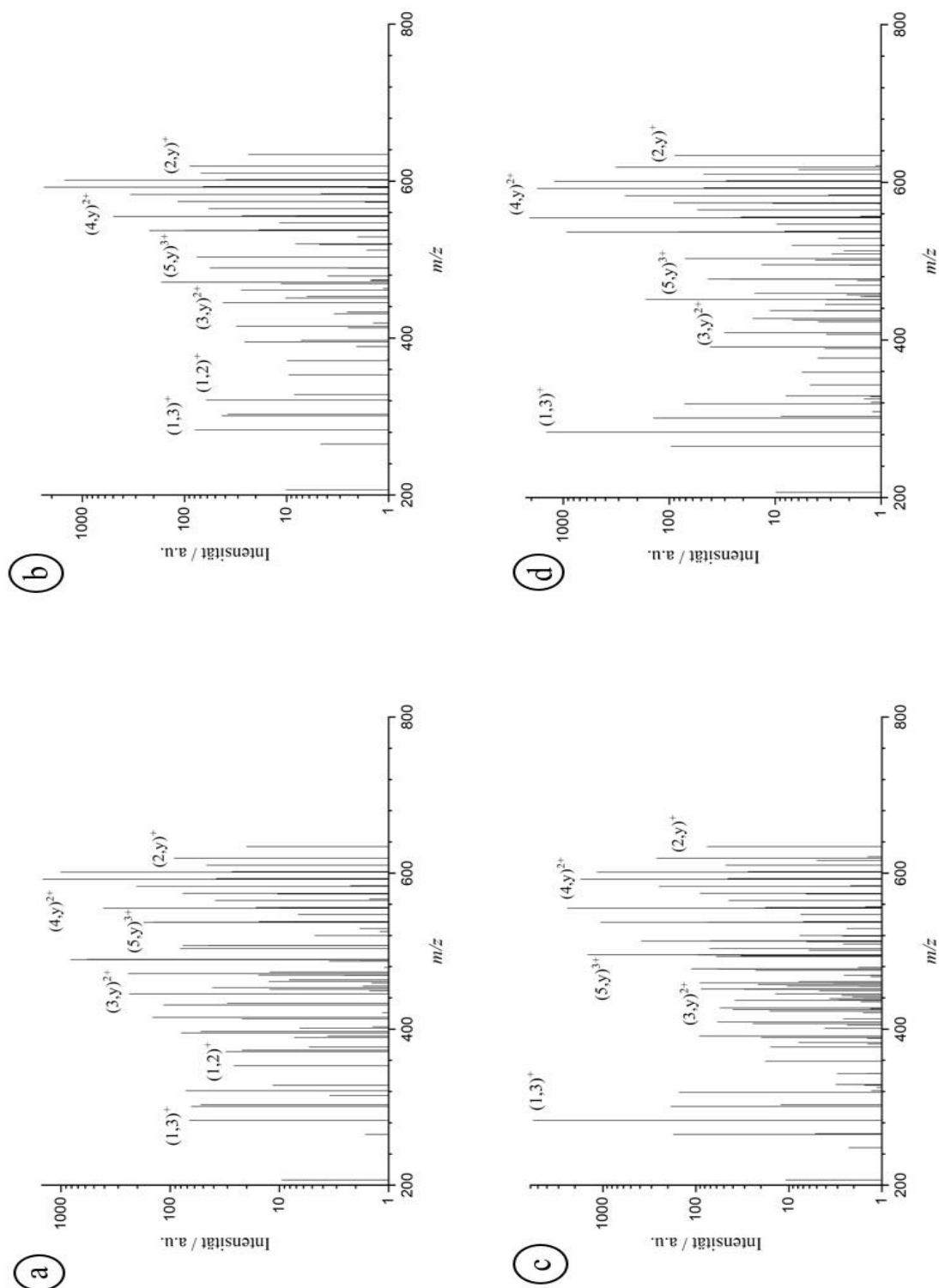


Abbildung 28: Massenspektren der Proben V3.1.2 und V3.1.3, pH = 3,39 nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID:

- a: $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 17 \text{ V}$,
- b: $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$,
- c: $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 17 \text{ V}$,
- d: $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$.

Bei einzelner Betrachtung der Spektren kann festgestellt werden, dass bei allen untersuchten Pentameren, höhere Dissoziationsenergien zur Abnahme der Intensität der Spezies führen. Im Gegensatz dazu steigt der Anteil an Di- und Tetrameren. Allerdings lässt sich ebenfalls feststellen, dass selbst bei der höchsten Beschleunigungsspannung immer noch eine Vielzahl Pentamere vorhanden ist. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass der Anteil an Trimeren, welche auch bei geringen Kollisionsenergien gebildet werden, bei hohen Beschleunigungsspannungen abnimmt.

Für eine zusammengefasste Darstellung wurden die zuvor einzeln isolierten vier Pentamere zusammen bei den jeweiligen Beschleunigungsspannungen fragmentiert und in einem Spektrum dargestellt. Dazu wurden zunächst alle vier Pentamere durch Einstellung ihres jeweiligen Masse-zu-Ladung-Verhältnisses in der Linearen Ionenfalle isoliert. Anschließend erfolgte die Fragmentierung in der CID. Die sich daraus ergebenden Spektren sind in den Abbildungen 29 und 30 dargestellt.

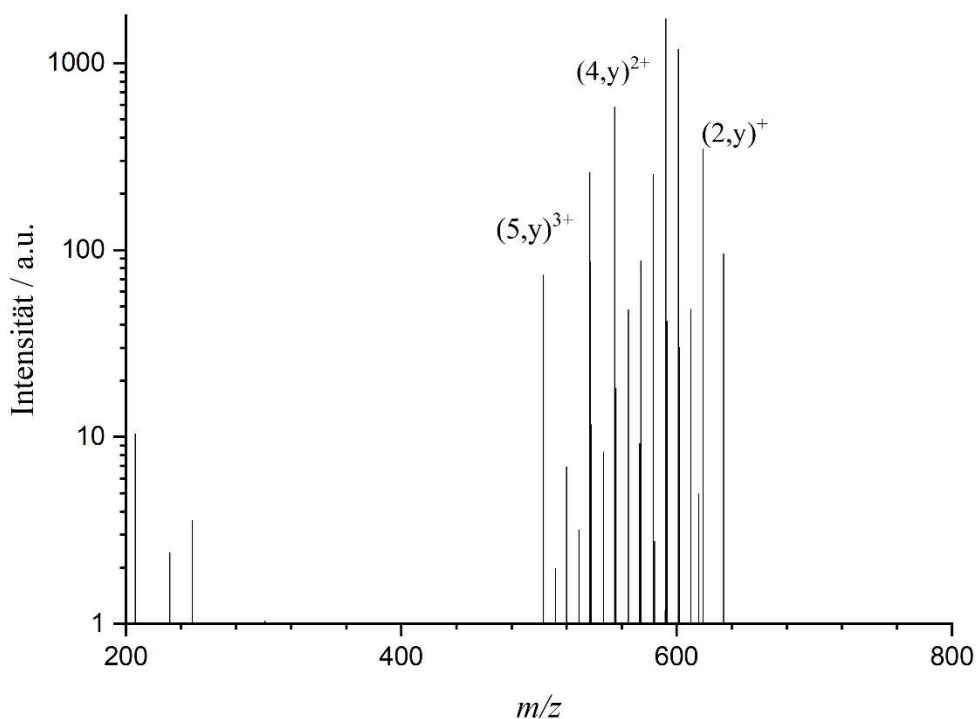


Abbildung 29: Massenspektrum der Probe V3.1.1-4, pH = 3,39, von $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$, $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$ sowie $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 17 \text{ V}$.

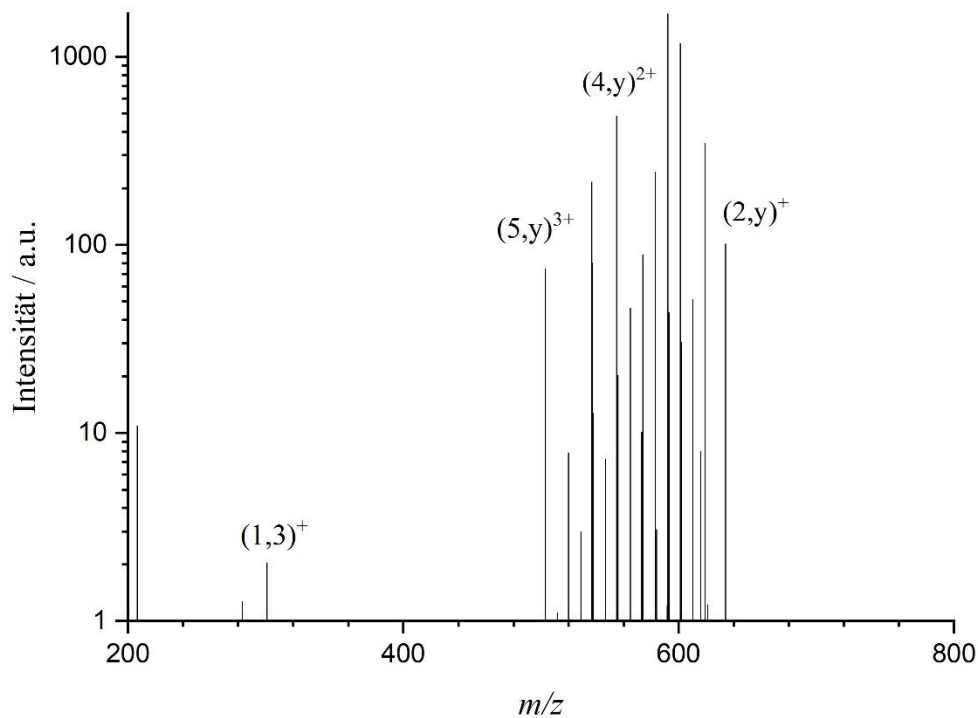


Abbildung 30: Massenspektrum der Probe V3.1.1-4, pH = 3,39, von $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$, $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$ sowie $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$.

Bei der zusammengefassten Darstellung der fragmentierten Pentamere fällt sofort auf, dass nur ein geringer Teil Monomere entstehen. Zudem treten diese nur bei hohen Kollisionsenergien auf. Auch die bei den einzelnen Spektren in hohem Anteil auftretenden Trimere sind in dem kombinierten Fragmentierungsspektrum nicht mehr zu erkennen. Des Weiteren lassen sich auch sonst zwischen den verschiedenen Beschleunigungsspannungen keine weiteren Unterschiede feststellen. Da zudem auch ein Großteil Tetramere entsteht, kann der Vermutung, dass Pentamere nur zu Mono- und Dimere zerfallen, zunächst widersprochen werden. Zumal jedoch auch hier ungeladene Fragmente vorhanden sein könnten, welche nicht detektiert werden können, wäre eine andere Speziesverteilung nach der Fragmentierung möglich. Allerdings müssten in dem Fall dreifachgeladene Tri- und Tetramere beobachtet werden, was nicht der Fall ist. Dennoch könnten nicht genauso viele einfach geladene Monomere wie doppelt geladene Tetramere gefunden werden.

5. Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel interpretiert und diskutiert werden. Da bisher noch keine veröffentlichten Untersuchungen für mittels Orbitrap analysierte Thoriumspezies existieren, wird ein Großteil der Ergebnisse mit den in WALTHER et al.^[4] veröffentlichten Daten verglichen. Dort wurde die Bildung sowie die Hydrolyse von polynuklearen Th(IV)-Komplexen mittels nano-ESI-TOF untersucht. Bei der TOF-Methode findet die Bestimmung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses durch Messung der Flugzeit im feldfreien Raum statt.

Bevor die in der Arbeit entstandenen Spektren aber mit der Literatur verglichen werden, soll zunächst ein Vergleich untereinander erfolgen. Die Abbildungen 22 bis 25 zeigen die Massenspektren der Thoriumkonzentrationen von $\sim 10^{-3}$ M bis $\sim 10^{-6}$ M. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Anteil an polynuklearen Komplexen bei höheren Thoriumkonzentrationen größer ist, als bei geringer konzentrierten Proben. Diese Beobachtungen decken sich mit Berechnungen aus potentiometrischen Titrations. Allerdings wurden die polynuklearen Spezies nicht direkt durch potentiometrische Studien beobachtet, sondern nur ergänzend eingefügt. Dabei wird der beobachtete Verbrauch von Hydroxidionen während der Hydrolyse betrachtet. Durch Messungen bei unterschiedlichen Thoriumkonzentrationen können Informationen über den Polymerisationsgrad und die Anzahl der Hydroxidliganden gewonnen werden. Zudem ist bekannt, dass Hydrolysereaktionen bei höheren Metallionkonzentrationen begünstigt werden.

Die folgende Abbildung 31 zeigt das ESI-TOF-Spektrum einer Probe aus WALTHER et al.^[4] mit einer Th(IV)-Konzentration = $1,5 \cdot 10^{-3}$ M bei einem pH-Wert von 3,65.

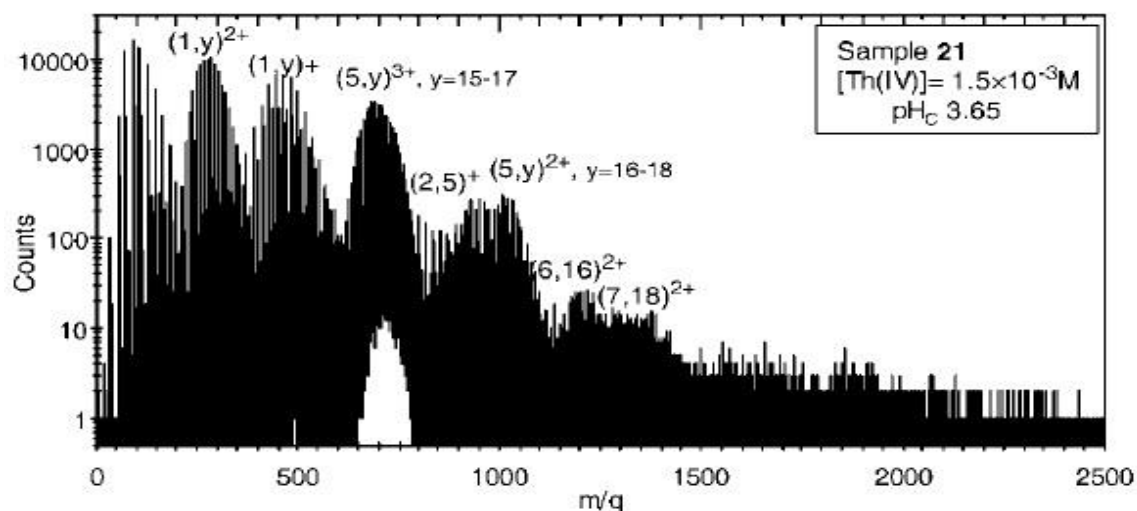


Abbildung 31: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit Th(IV) = $1,5 \cdot 10^{-3}$ M bei einem pH-Wert von 3,65.^[4]

Verglichen mit Abbildung 19, in dem das Massenspektrum der untersuchten Probe V1.1 dargestellt ist, sind einige Gemeinsamkeiten zu finden. Beide Spektren werden durch die monomeren Spezies dominiert. Allerdings sind auch polynukleare Komplexe, wie Di- und vor allem Pentamere gut zu erkennen. Auch zweifach geladene Hexamere konnten im Orbitrap-Spektrum identifiziert werden. Heptamer-Spezies dagegen nicht. Die einzig großen Unterschiede zwischen beiden Spektren sind die m/z -Verschiebung zu höheren Werten im ESI-TOF-Spektrum und das Vorkommen von Trimeren im Orbitrap-Spektrum. Die m/z -Verschiebung kann anhand der Anzahl der Wassermoleküle erklärt werden. Während im Orbitrap-Spektrum Thoriumspezies mit maximal vier Wassermolekülen detektiert werden konnten, variiert die Anzahl der Wassermoleküle im ESI-TOF-Spektrum zwischen 10 und 50.^[4] Verglichen mit Abbildung 19 sind in Abbildung 20 deutliche Unterschiede zu erkennen. Neben dem Fehlen der Tetramer-Spezies $(4,6)^+$ und $(4,7)^+$ sowie der Pentamer-Spezies $(5,8)^+$ sind in der älteren Probe auch keine Trimer-Spezies $(3,3)^+$, $(3,5)^+$ und $(3,6)^+$ zu beobachten. Dies kommt aufgrund von Alterungseffekten zustande, wie sie ebenfalls in WALTHER et al.^[4] beschrieben sind. In den Abbildungen 22 a bis d sind die analysierten Orbitrap-Spektren mit abnehmender Konzentration von $\text{Th(IV)} = 10^{-3} \text{ M}$ bis $\text{Th(IV)} = 10^{-6} \text{ M}$ dargestellt. Wie bereits beschrieben, sind einige Unterschiede zwischen den einzelnen Proben zu erkennen. Verglichen mit weiteren Spektren aus WALTHER et al.^[4], welche in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt sind, können auch hier viele Übereinstimmungen gefunden werden.

Die optische Betrachtung des Spektrums in Abbildung 31 täuscht allerdings über die realen relativen Anteile der einzelnen Spezies hinweg. In Tabelle 16 sind die relativen Anteile, bei denen im Gegensatz zur eigenen Auswertung die polymere Spezies jeweils x -fach gegenüber dem Monomer der gewichtet sind, der Proben aus WALTHER et al.^[4] mit den Th(IV) -Konzentrationen $\sim 10^{-3} \text{ M}$ und $\sim 10^{-4} \text{ M}$ aufgeführt.

Tabelle 16: Relative Anteile der mittels ESI-TOF analysierten Proben der Th(IV)-Konzentrationen 10^{-3} M und 10^{-4} M aus WALTHER et al.^[4]

Spezies	Probe $\sim 10^{-3}$ M / %,	Probe $\sim 10^{-4}$ M / %,
	pH = 3,75	pH = 3,61
Monomere	15,15	71,76
Dimere	9,35	3,53
Trimere	-	3,01
Tetramere	-	2,28
Pentamere	74,28	19,42
Hexamere	0,61	-

Der Vergleich mit den eigenen Proben ähnlicher pH-Werten zeigt, dass keine Reproduzierbarkeit zu den ESI-TOF Messungen gegeben ist. Allerdings haben geringe Unterschiede der pH-Werte in Nähe der Löslichkeitskurve einen großen Einfluss auf die Speziesverteilung. Während bei der geringer konzentrierten Probe zwar die Monomerspezies dominiert, ist der Anteil an Pentameren dennoch über zwei Größenordnungen höher als in der eigenen Probe. Bei der höher konzentrierten Probe machen die Pentamere mit ca. 75 % sogar die dominante Spezies aus.

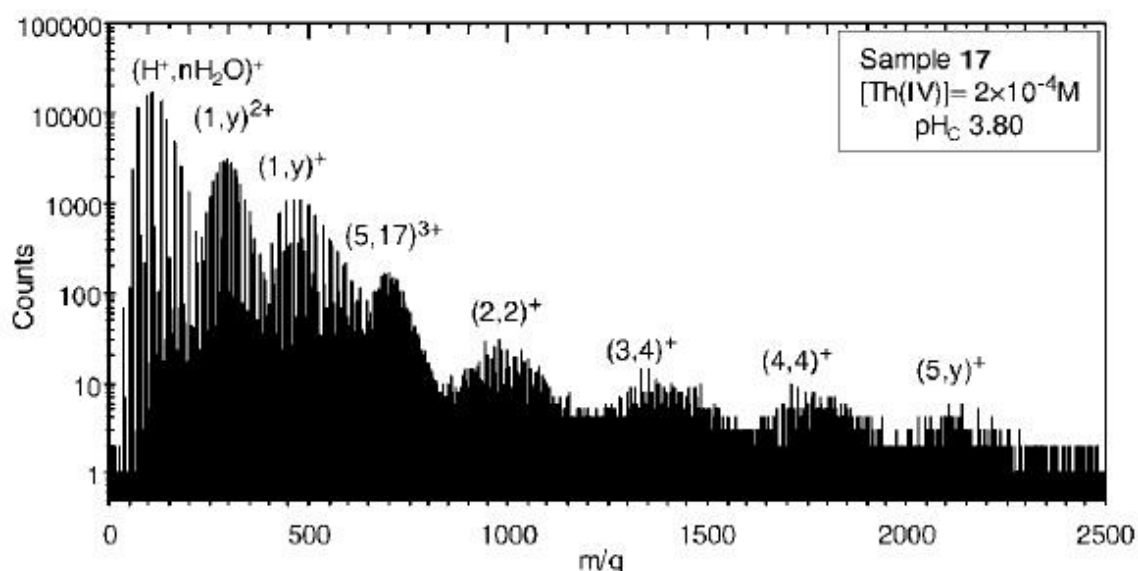


Abbildung 32: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit $\text{Th(IV)} = 2 \cdot 10^{-4}$ M bei einem pH-Wert von 3,8.^[4]

Auch bei einer geringeren Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-4}$ M kann eine ausgeprägte Polymerisation festgestellt werden. Das in Abbildung 32 gezeigte Spektrum wurde nahe der Löslichkeitsgrenze bei einem pH-Wert von 3,8 aufgenommen. Verglichen mit dem

Spektrum der höher konzentrierten Probe (Abbildung 31) ist nun auch die Trimer-Spezies in Form von $(3,4)^+$ zu erkennen.

Beim Vergleich mit der eigenen Probe (Abbildung 22 a), in der zwar bereits Trimere in der höher konzentrierten Probe identifiziert wurden, verdoppelte sich der Anteil der Trimere allerdings in der Probe mit der Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-4}$ M (vgl. Tabelle 11).

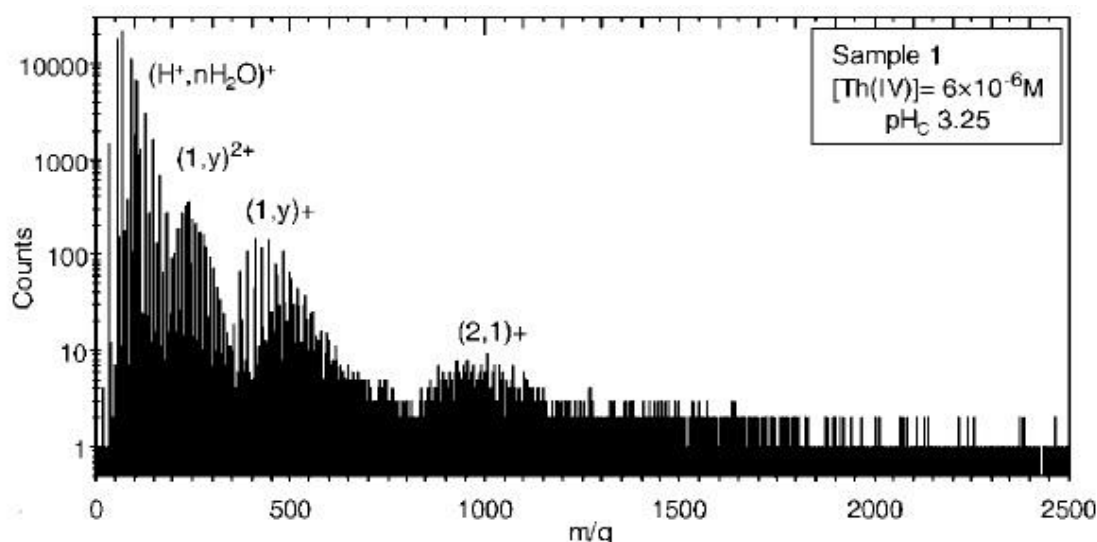


Abbildung 33: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit $\text{Th(IV)} = 6 \cdot 10^{-6}$ M bei einem pH-Wert von 3,25.^[4]

Auch bezüglich der Spektren mit den Thorium-Konzentrationen von $\sim 10^{-5}$ M und 10^{-6} M gibt es einige Unterschiede zur Literatur. Während in Abbildung 22 c polynukleare Spezies von Di- bis Pentamer zu erkennen sind, konnten WALTHER et al.^[4] bei geringen Konzentrationen nur mononukleare Spezies sowie maximal Dimere identifizieren. Dabei ist der relative Anteil an Dimeren so klein, dass er in der Literatur nicht angegeben wird. Allerdings zeigen Daten aus potentiometrischen Berechnungen von EKBERG et al.^[22] mögliche Di-, Tetra- und sogar Hexamere an. Des Weiteren ist das Auftreten von Trimeren eine interessante Beobachtung, da diese in den meisten Literaturwerken keine Beachtung fanden, obwohl HIETANEN et al.^[55] schon 1968 Trimere in ihrer potentiometrischen Studie betrachteten. Ähnlich wie bei den Trimeren fanden Pentamere bei potentiometrischen Titrationen wenig Beachtung, obwohl sie in dieser Arbeit in fast allen Messungen zu identifizieren sind. Dagegen sind Tetra- und Hexamere in fast allen potentiometrischen Daten postuliert. Hexamere konnten in dieser Arbeit in den Proben mit Th(IV)-Konzentrationen von 10^{-3} M und 10^{-4} M identifiziert werden. Interessant bezüglich der Tetramere ist das Vorkommen der dreifach geladenen Spezies in allen untersuchten Spektren, so wie die Identifizierung einfach geladener Tetramer-Spezies bis zu einer

Th(IV)-Konzentration von $\sim 10^{-5}$ M. Diese Beobachtungen decken sich ebenfalls mit den von HIETANEN et al.^[56] veröffentlichten Berechnungen.

Bezüglich der Thoriumhydroxidsynthese bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen lässt sich feststellen, dass zwar geringe Unterschiede in den Spektren der unterschiedlichen Chargen gefunden wurden, diese aber kritisch betrachtet werden sollten. Um eine zuverlässige Aussage treffen zu können, müssen weitere Synthesen (größerer Konzentrationsbereich) und Messungen (z.B. alle im selben zeitlichen Abstand) durchgeführt werden. Bei der Synthese wäre zudem zu beachten, dass diese, abgesehen von den Th-Konzentrationen, identisch ablaufen. Dazu wäre beispielsweise ein Titrator notwendig, der automatisch minimale Mengen im selben zeitlichen Abstand titriert um Einschlüsse in das synthetisierte Th(OH)₄(am) zu vermeiden.

Die Analysen im Nitratsystem sind besonders interessant, da es in der Literatur bisher keine massenspektrometrischen Untersuchungen bezüglich polynuklearer Spezies gibt. Existierende Daten beruhen meist auf Berechnungen nach potentiometrischen Titrationsen. Mit Hilfe von diesen wird die Existenz von Dimeren^{[56],[57]}, Tetrameren^{[57],[58]} und Hexameren^{[58],[59],[60]} postuliert. Während bei dieser Arbeit vorausgegangenen Messungen, von Proben aus einer Thoriumnitrat-Stammlösung in Natriumperchlorat (NaClO₄), mittels ESI-TOF-MS keine polynuklearen Spezies festgestellt werden konnten (s. Abbildung 34 und Abbildung 35), weisen Messungen des synthetisierten Thoriumhydroxids im Nitratsystem auf polynukleare Spezies hin (s. Abbildung 24 und Abbildung 25). Neben den bereits erwähnten Spezies konnten zudem, wie im Salzsäure-System, auch Tri- und Pentamere identifiziert werden. Mögliche Gründe für die großen Unterschiede könnte das ionische Medium sein, da hier viele verschiedene chemische Modelle existieren.^[16] Des Weiteren gibt es viele chemische Modelle in denen u.a. auch Trimer-^[59] sowie Pentamer-Spezies^[60] vorausgesagt worden sind. Diese Daten wurden aber im Anschluss vom Autor selbst für unsicher gehalten. Allerdings unterstreicht dies die Schwierigkeit, mit chemischen Modellen die Hydrolyse von Th(IV) im Nitratsystem zu beschreiben.

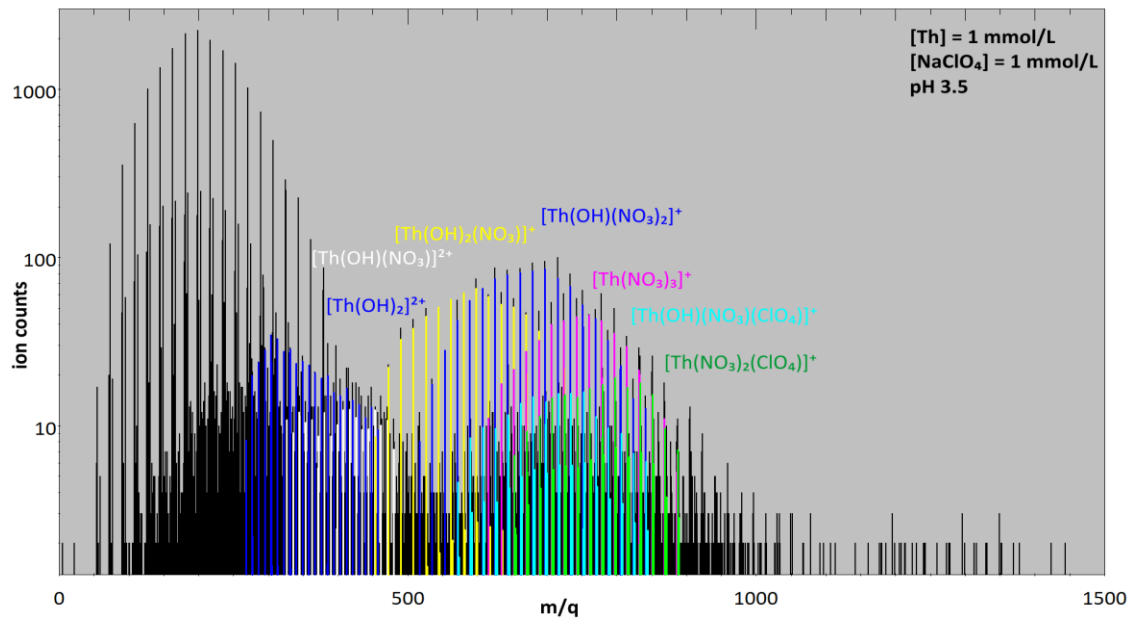


Abbildung 34: Der Arbeit vorausgegangene Aufnahme eines ESI-TOF Massenspektrums im Nitratsystem mit einer Th(IV)-Konzentration von 10^{-3} M, einem pH-Wert von 3,5 und $I = 10^{-3}$ (ClO₄⁻).

Anhand von ESI-TOF Messungen war es erstmals möglich, durch Untersuchungen von amorphem Thoriumhydroxid in Lösung, unterschiedliche Th-Spezies zu identifizieren.^[4] Dagegen konnten in Analysen von Proben aus einer Thoriumnitrat-Stammlösung keine Oligomere, sondern nur Monomere festgestellt werden. Dies führt zur Vermutung, dass Nitrat-Ionen einen Einfluss auf die Thoriumspeziation haben könnten. In den in dieser Arbeit untersuchten Proben im Nitratsystem konnten zwar Polymere identifiziert werden, allerdings wurden diese Proben nicht aus einer Nitrat-Stammlösung, sondern aus dem synthetisierten Th(OH)₄(am) hergestellt. Da die Literatur^{[56],[57],[58],[59],[60]} Polymerspezies im Nitratsystem postuliert, wären weitere Untersuchungen des Einflusses des amorphen Thoriumhydroxids bezüglich der Polymerbildung interessant. Beispielsweise könnten Proben im Salzsäuremedium aus einer Thoriumnitrat-Stammlösung hergestellt und mit den in der Arbeit erhaltenen Ergebnissen des untersuchten Th(OH)₄(am) verglichen werden.

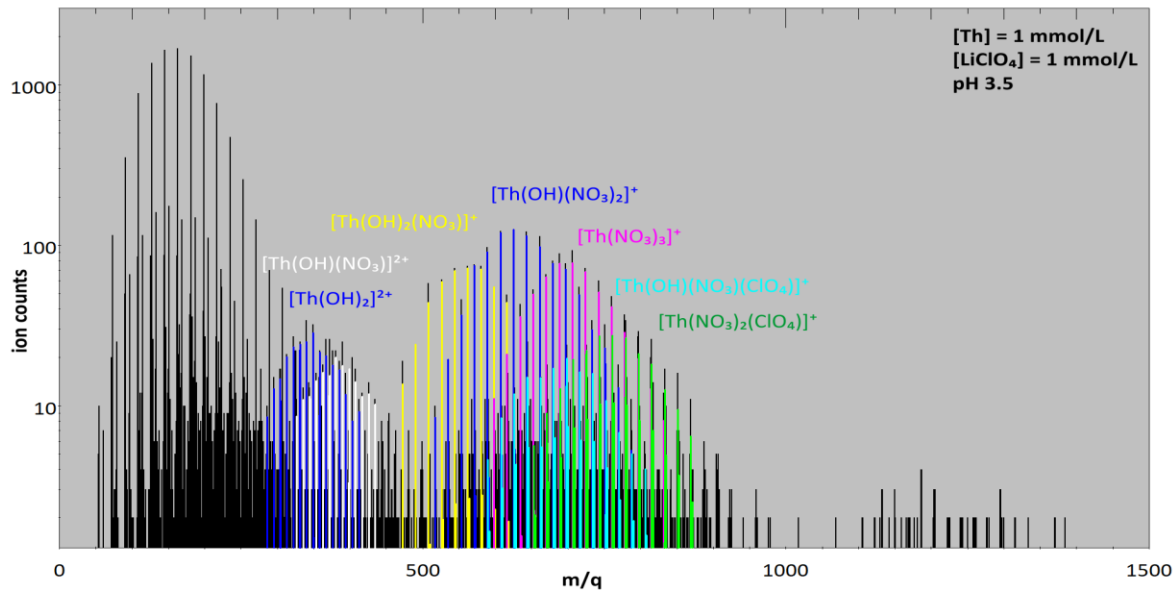


Abbildung 35: Der Arbeit vorausgegangene Aufnahme eines ESI-TOF Massenspektrums im Nitratsystem mit einer Th(IV)-Konzentration von 10^{-3} M, einem pH-Wert von 3,5 und $I = 10^{-3}$ (ClO_4^-).

Mittels der Dissoziationsexperimente sollte die Vermutung, dass Pentamere in Mono- und Dimere zerfallen geprüft werden. Während bei den ersten Thorium ESI-MS Messungen von MOULIN et al.^[61] aufgrund harscher Bedingungen beim Übergang von der Atmosphäre in das Vakuum noch keine polymere Komplexe gefunden werden konnten, wurden unter milderer Bedingungen Di- und Pentamere nachgewiesen.^{[4],[62]} WALTHER et al.^[62] untersuchten daraufhin die Struktur des Th(IV)-Pentamers in Lösung mittels XAFS und HEXS (*high energy x-ray scattering*) Messungen. Dabei konnte gezeigt werden, dass Pentamere aus zwei Dimeren gebildet werden, welche über ein zentrales Th(IV)-Kation über Hydroxidbrücken verbunden sind. Aus diesem Grund könnte es theoretisch möglich sein, dass die aufgestellte Vermutung zutreffend ist. Allerdings zeigen die Kollisionsexperimente in der CID, dass der hohe Anteil an Monomeren im Allgemeinen nicht durch dissoziierte Pentamere verursacht wird. Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen keinen bzw. nur einen geringen Anteil an bei der Kollision entstehenden Monomeren. Zwar können nach der Kollision auch Neutralteilchen entstehen, die nicht im Massenspektrometer detektiert werden können, was aufgrund der dreifachen Ladung der dissoziierten Pentamere zu einfach geladenen Dimeren und doppelt geladenen Trimeren führen müsste. Zudem könnten auch zweifach geladene Monomere entstehen, die aufgrund der Einstellung der Detektion ab einem m/z -Verhältnis von 200 nicht erfasst werden. Dennoch kann der ersten Vermutung durch die erhaltenden Ergebnisse zum Teil widersprochen werden. Für Kollisionen mit höheren Dissoziationsenergien könnten Versuche mit Hilfe der HCD-Zelle durchgeführt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Charakterisierung von Thoriumspezies in Lösung mittels Elektrospray Ionisations Massenspektrometrie konnte einige interessante Ergebnisse liefern. Während im Allgemeinen gezeigt werden konnte, dass die Stabilität von polynuklearen Komplexen in höher konzentrierten Th(IV)-Lösungen ausgeprägter ist, konnten auch in geringer konzentrierten Proben (Th(IV) $\sim 10^{-6}$ M) Polymere, insbesondere Pentamere, identifiziert werden. Bei den Messungen fiel allerdings auf, dass der Anteil an Monomer-Spezies in allen untersuchten Proben stark ausgeprägt war. Dies steht in höher konzentrierten Th(IV)-Lösungen im Gegensatz zu vorausgegangen Analysen. Auch wurde anhand von Dissoziationsexperimenten gezeigt, dass der hohe Anteil an Monomeren nicht allein durch dissoziierte Pentamere begründet liegt, obwohl Th(IV)-Pentamere in Lösung aus zwei Dimeren bestehen, welche über ein zentrales Th(IV)-Kation über Hydroxidbrücken miteinander verbunden sind.

Des Weiteren konnten beim Vergleich mit bereits existierenden Spektren nicht nur Gemeinsamkeiten, sondern auch Unterschiede festgestellt werden. Neben den dreifach positiv geladenen Tetrameren sind besonders die identifizierten Tetramere interessant, da sie weder in potentiometrischen Berechnungen Beachtung fanden, noch in vorherigen ESI-TOF-MS Messungen in diesem Maße auftraten. Im Vergleich zu diesen konnten in dieser Arbeit mittels der Orbitrap auch polynukleare Spezies im Nitratsystem gefunden werden. Um die Ergebnisse alles in Allem besser interpretieren zu können, wären weitere Messungen erforderlich. Besonders für den Vergleich zwischen den ESI-TOF und Orbitrap Ergebnissen wären Analysen der selben Probe interessant. Auch Proben unterschiedlicher Th(IV)-Konzentrationen im Salzsäuremedium, welche aus einer Thoriumnitrat-Stammlösung hergestellt werden, könnten durch Vergleich mit den in der Arbeit erhaltenen Ergebnisse den Einfluss des amorphen Thoriumhydroxids auf die Polymerspeziation erklären. Für klar erkennbare Unterschiede bezüglich des ebenfalls bei dieser Arbeit untersuchten Einflusses der Ausgangskonzentration des Thoriums während der Thoriumhydroxidsynthese, wären Analysen über einen weiteren Konzentrationsbereich nötig. Weiterhin könnte damit auch der Vermutung, dass Nitrat-Ionen einen Einfluss auf die Speziation von Thorium(IV) in Lösung haben, nachgegangen werden. Denn trotz Auswaschens des synthetisierten Thoriumhydroxids sowie anschließender Prüfung mittels Nitrat-Teststäben, konnten geringe Anteile von Thoriumnitrat-Spezies im Salzsäure-Medium identifiziert werden. Auch die Probenvorbereitung könnte in einigen Punkten

optimiert werden. Um Kolloidbildung während der Verdünnung der Proben zu vermeiden, sollte mit einer geringen Geschwindigkeit von maximal $10 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ gearbeitet werden. Die kleinste Menge, die vom verwendeten Titrator zugegeben werden konnte, betrug zwar $10 \mu\text{l}$, allerdings konnte es vorkommen, dass sich in der verwendeten Pipettenspitze mehrere Tropfen sammelten. Des Weiteren wäre es hilfreicher, durchgängig ein konstantes Volumen zuzuführen, welches die $10 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ nicht überschreitet, als jede Minute direkt vollständige $10 \mu\text{l}$ zu titrieren. Dazu wäre die Verwendung eines anderen Titrators notwendig.

Für die in der Einleitung definierte Relevanz des Thoriums wäre es interessant, weitere Untersuchungen bezüglich der Hydrolyse und Polymerisierung durchzuführen. Besonders das Auftreten von bisher kaum postulierten Trimeren bietet viel Raum für weitere Analysen. Auch die unterschiedlichen Ergebnisse im Nitratsystem sollten nicht unbeachtet gelassen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Y.-J. Huang et al., *Natural radioactivity and radiological hazards assessment of bone-coal from a vanadium mine in cenral China*, Radiat. Phys. Chem., **107**, 82-88, **2015**.
- [2] S. A. Abubakar et al., *Health and ecological hazards due to natural radioactivity in soil from mining areas of Nasarawa State, Nigeria*, Isot. Environ. Health Stud., **51**, 448-468, **2015**.
- [3] T. Chen et al., *Integrated comparisons of thorium(IV) adsorption onto alkali-treated duckweed biomass and duckweed-derived hydrothermal and pyrolytic biochar*, Environ. Sci. Pollut. Res., **26**, 2523-2530, **2018**.
- [4] C. Walther et al., *Formation and hydrolysis of polynuclear Th(IV) complexes – a nano-electrospray mass-spectrometry study*, Radiochim. Acta, **96**, 411-425, **2008**.
- [5] <https://www.newscientist.com/article/2145535-thorium-could-power-the-next-generation-of-nuclear-reactors/>, Abrufdatum: 06.03.2019.
- [6] H. Sicius, *Radioaktive Elemente: Actinoide – Eine Reise durch das Periodensystem*, Springer, Wiesbaden, **2015**.
- [7] G. L. Johnson et al., *Plutonium(IV) and thorium(IV) hydrous polymer chemistry*, Technical Report TM-6365, Oak Ridge National Laboratory, **1978**.
- [8] J. J. Berzelius, *Untersuchung eines neuen Minerals und einer darin enthaltenen zuvor unbekanntten Erde*, Annalen der Physik, **92**, 385-415, **1829**.
- [9] <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html/>, Abrufdatum: 23.03.2019.
- [10] J. Kratz et al., *Nuclear and Radiochemistry – Fundamentals and Applications Volume 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [11] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2015**.
- [12] A.-C. Winkelmann, *Gammaskopmetrische Untersuchungen von Glühstrümpfen und Auernetzen*, Leibniz Universität, Hannover, **2017**.
- [13] B. Merkel et al., *Untersuchungen zur radiologischen Emission des Uran-Tailings Schneckenstein*, Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung, Dresden, **1998**.
- [14] T. M. Klapötke et al., *The First Observation of a Th³⁺ ion in a Aqueous Solution*, Polyhedron, **16**, 989-991, **1997**.

- [15] G. Ionova et al., *About the existence of Th(III) in aqueous solution*, Polyhedron, **17**, 1991-1995, **1998**.
- [16] J. J. Katz et al., *The chemistry of the actinide and transactinide elements – Volume I*, Springer, Dordrecht, **2006**.
- [17] H. Moll et al., *Structure of the Aqua Ions and Fluoride Complexes of Uranium(IV) and Thorium(IV) in Aqueous Solution an EXAFS Study*, Inorg. Chem., **38**, 1795-1799, **1999**.
- [18] M. H. Rand et al., *Chemical Thermodynamics of Thorium*, Chemical Thermodynamics, **11**, **2007**.
- [19] J. Rothe et al., *XAFS investigation of the structure of aqueous Th(IV) species, colloids and solid Th(IV) oxide/hydroxide*, Inorg. Chem., **41**, 249, **2002**.
- [20] V. Neck et al., *Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides*, Radiochim. Acta, **89**, 1, **2001**.
- [21] C. F. Baes et al., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, **1976**.
- [22] C. Ekberg et al., *Studies on the Complexation Behavior of Thorium(IV). 1. Hydrolysis Equilibria*, J. Solution of Chem., **29**, 63-86, **2000**.
- [23] G. Johansson, *The structure of the dinuclear complex of thorium*, Acta Chem. Scand., **22**, 389, **1968**.
- [24] G. Johansson, *On the structure of the hydrolysis products of thorium*, Acta Chem. Scand., **22**, 399, **1968**.
- [25] R. E. Wilson et al., *Structures of Dimeric Hydrolysis Products of Thorium*, Inorg. Chem., **46**, 2368, **2007**.
- [26] M. Wickleder et al., *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements – Chapter 3: Thorium*, Vol. **1**, 117-129, **2006**.
- [27] V. Neck et al., *Solubility of crystalline thorium dioxide*, Radiochim. Acta, **91**, 253, **2003**.
- [28] V. Neck et al., *Solubility of amorphous Th(IV) hydroxide – application of LIBD to determine the solubility product and EXAFS for aqueous speciation*, Radiochim. Acta, **90**, 485 **2002**.
- [29] C. Walther, *Comparison of colloid investigations by single particle analytical techniques – a case study on thoriumoxyhydroxides*, Colloid. Surf. A, **217**, 81 **2003**.
- [30] P.W. Schindler, *Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxide carbonates*, Adv. Chem. Ser., **67**, 196, **1967**.
- [31] M. Dole et al., *Molecular beams of macroions*, J. Chem. Phys., **49**, 2240, **1968**.

- [32] R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, John Wiley and Sons, New York, **1997**.
- [33] C. Moulin et al., *Electrospray mass spectrometry for actinides and lanthanide speciation*, *J. Alloys Compd.*, **408**, 1242, **2006**.
- [34] J. H. Gross, *Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch*, Springer, Heidelberg **2013**.
- [35] W. Henderson, et al., *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds: Tools -Techniques -Tips*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [36] M. S. Wilm et al., *Electrospray and Taylor-Cone theory, Dole's beam of macromolecules at last?*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **136**, 167-180, **1994**.
- [37] Lord Rayleigh, *On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity*, *Philos. Mag.*, **14**, 184-186, **1882**.
- [38] A. Gomez et al., *Charge and fission of droplets in electrostatic sprays*, *Phys. Fluids*, **6**, 404-414, **1994**.
- [39] R. B. Cole, *Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry*, *J. Mass Spectrom.*, **35**, 763-772, **2000**.
- [40] B. A. Thomson et al., *Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure*, *J. Chem. Phys.*, **71**, 4451-4463, **1979**.
- [41] J. A. Loo et al., *Effect of reducing disulfide-containing proteins on electrospray ionization mass spectra*, *Anal. Chem.*, **62**, 693-698, **1990**.
- [42] M. Raiwa, *Modifikation der Orbitrap Ionenoptik zur Unterdrückung von Messartefakten*, Leibniz Universität, Hannover, **2017**.
- [43] A. Schmidt et al., *Effect of different solution flow rates on analyte ion signals in nano-ESI MS, or: when does ESI turn into nano-ESI?*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **14**, 492-500, **2003**.
- [44] A. Makarov, *Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis*, *Anal. Chem.*, **72**, 1156-1162, **2000**.
- [45] Thermo Fisher Scientific, **2012**.
- [46] S. Earnshaw, *On the nature of the molecular forces which regulate the constitution of the luminiferous ether*, *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, **7**, 97-112, **1842**.
- [47] D. J. Douglas et al., *Linear ion traps in mass spectrometry*, *Mass Spectrom. Rev.*, **24**, 1-29, **2005**.

- [48] J. C. Schwartz et al., *High amplitude short time excitation: A method to form and detect low mass product ions in a quadrupole ion trap mass spectrometer*, J. Am. Soc. Mass Spectrom., **13**, 659-669, **2002**.
- [49] J.-C. Lorquet, *Landmarks in the theory of mass spectra*, Int. J. Mass Spectrom., **200**, 43-56, **2000**.
- [50] R. Guevremont et al., *Are Derrick shifts real? An investigation by tandem mass spectrometry*, Rapid Commun. Mass Spectrom., **2**, 1-5, **1988**.
- [51] S. Krückeberg et al., *Multiple-collision induced dissociation of trapped silver clusters Ag_n^+ ($2 \leq n \leq 25$)*, J. Chem. Phys., **110**, 7216-7227, **1999**.
- [52] E. Uggerud et al., *Theory of collisional activation of macromolecules. Impulsive collisions of organic ions*, J. Phys. Chem., **95**, 1430-1436, **1991**.
- [53] D. Dzimitrowicz et al., *An electron microscope study of hydrous thorium dioxide $ThO_2 \cdot nH_2O$* , J. Colloid. Interf. Sci. **103**, 170, **1985**.
- [54] V. Schulte, *Untersuchung der Struktur von Molybdän-Lösungsspezies mit modernsten massenspektrometrischen Methoden*, Leibniz Universität, Hannover, **2017**.
- [55] C. Walther et al., *Thorium nanochemistry: the solution structure of the Th(IV)-hydroxo pentamer*, Dalton Trans., **41**, 10941, **2012**.
- [56] S. Hietanen et al., *Studies on the hydrolysis of the thorium(IV) ion in 3M (Na)Cl medium*. Acta Chem. Scand., **22**, 265, **1968**.
- [57] P.R. Danesi et al., *Hydrolytic behaviour of concentrated thorium nitrate and perchlorate solutions*, Energ. Nucl., **15**, 335, **1968**.
- [58] P.L. Brown et al., *The hydrolysis of metal ions: part 5. Thorium(IV)*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 31, **1983**.
- [59] N. Milic, *Studies of the hydrolysis of metal ions. 61. Hydrolysis of the thorium(IV) ion in lithium, potassium, and magnesium nitrate media*, Acta Chem. Scand., **25**, 2487, **1971**.
- [60] N. Milic et al., *Hydrolysis of the thorium(IV) ion in sodium nitrate medium*, Can. J. Chem., 50, 1298, **1982**.
- [61] C. Moulin et al., *Study of thorium hydrolysis species by electrospray-ionization mass spectrometry*, Anal. Chem. Acta, **441**, 269-279, **2001**.
- [62] C. Walther et al., *Stability of Th(IV) polymers measured by electrospray massspectrometry and laser-induced breakdown detection*, J. Radioanal. Nucl. Chem., **282**, 1003-1008, **2009**.

Anhang

Liste der verwendeten Chemikalien

Thorium(IV)-nitrat-Pentahydrat (Th(NO ₃) ₄ ·5H ₂ O)	MERCK, zur Analyse
Thorium ICP Standard Th(NO ₃) ₄ in HNO ₃ 2-3% ; 10 mg·l ⁻¹ Th	MERCK, Certipur®
Natronlauge (NaOH-Lösung) 0,1 M	MERCK, Titrisol®
Natronlauge (NaOH-Lösung) 0,01 M	MERCK, Titrisol®
Salzsäure (HCl) 30%	MERCK, Suprapur®
Salpetersäure (HNO ₃) 65%	MERCK, p.a.

In Tabelle A1 sind die Einwaagen zur Erstellung der Thoriumstandards für die ICP-MS Messungen im Salzsäuremedium dargestellt. Verwendet wurde ein Thoriumnitrat-Standard der Konzentration 10 mg·l⁻¹ gelöst in 2-3 % HNO₃. Die weiteren Verdünnungen wurden dabei jeweils aus der vorherigen Verdünnung hergestellt.

Tabelle A1: Einwaagen der Standardlösungen im Salzsäuremedium für ICP-MS Messungen.

	<i>m</i> (Th(IV)) / g	<i>m</i> (Ges) / g
Verdünnung 1	2,0802	100,194
Verdünnung 2	1,98987	39,5948
Verdünnung 3	20,0656	40,109
Standard 4	20,0718	40,1206
Standard 3	20,04837	40,0594
Verdünnung 4	20,0373	40,0701
Standard 2	2,0382	10,0845
Standard 1	2,0286	10,04678

Die Tabellen A2 bis A5 zeigen die Einwaagen der mittels ICP-MS untersuchten Proben im Salzsäuremedium (vgl. Tabelle 8)

Tabelle A2: Einwaagen der Probe V1.1.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,19476	19,91752
Verdünnung 2	0,20445	19,9555
Verdünnung 3	0,39569	19,86406

Tabelle A3: Einwaagen der Probe V1.2.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,19724	9,65914
Verdünnung 2	0,19856	9,59357
Verdünnung 3	0,77204	14,84757

Tabelle A4: Einwaagen der Probe V3.1.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,09933	5,04702
Verdünnung 2	0,09987	5,0469
Verdünnung 3	0,62508	12,68953

Tabelle A5: Einwaagen der Probe V3.2.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,1856	19,8938
Verdünnung 2	0,18762	18,56061
Verdünnung 3	0,3972	19,9497

Zur Erstellung der Kalibrationsreihe für die Messungen in HNO_3 wurden analog zum Salzsäuremedium Standards angesetzt. Die Einwaagen sind in Tabelle A6 aufgelistet. Tabelle A7 zeigt die dazugehörigen Konzentrationen mit den gemessenen Counts.

Tabelle A6: Einwaagen der Standardlösungen im Salpetersäuremedium für ICP-MS Messungen.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	2,0696	99,343
Verdünnung 2	2,03526	38,2811
Verdünnung 3	20,0656	40,0617
Standard 4	20,05842	40,09733
Standard 3	19,46713	38,25121
Standard 2	18,81737	37,5697
Verdünnung 4	2,03583	10,10695
Standard 1	2,03346	10,1109

Tabelle A7: Standardreihe zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.

	Th(IV)-Konzentraion / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Counts
Standard 1	0,028	800
Standard 2	0,69	22755
Standard 3	1,38	47666
Standard 4	2,70	100690

Abbildung A1 zeigt die sich daraus ergebende Kalibrationsgerade.

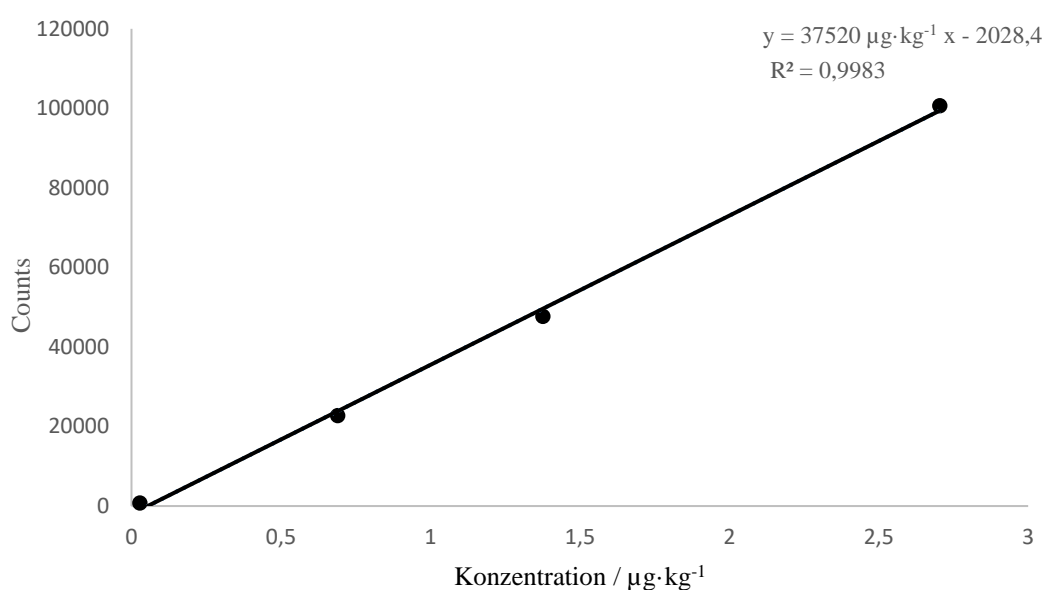


Abbildung A1: Kalibrationsgerade zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HNO₃.

Die ermittelten Nachweis-, Bestimmungs- sowie Erfassungsgrenzen sowie die berechneten Konzentrationen samt Vertrauensbereich sind in den Tabellen A8 und A9 aufgeführt. In den Tabellen A10 und A11 sind die Einwaagen der HNO₃-Proben gezeigt.

Tabelle A8: Bestimmte Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze nach DIN 32645.

	X_{NWG}	X_{EG}	X_{BG}
²³² Th in HCl / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,141	0,275	0,532

Tabelle A9: Bestimmte Konzentration der Proben gelöst in Salpetersäure.

	Th(IV)-Konzentration / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Th(IV)-Konzentration / M
Probe V2.1	$0,787 \pm 0,126$	$1,67 \cdot 10^{-3}$ M
Probe V2.2	$1,488 \pm 0,124$	$3,48 \cdot 10^{-4}$ M

Tabelle A10: Einwaagen der Probe V2.1.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,19548	19,7505
Verdünnung 2	0,20094	19,70366
Verdünnung 3	0,39943	20,26049

Tabelle A11: Einwaagen der Probe V2.2.

	$m(\text{Th(IV)}) / \text{g}$	$m(\text{Ges}) / \text{g}$
Verdünnung 1	0,19722	10,08474
Verdünnung 2	0,19695	10,11187
Verdünnung 3	0,77989	16,22957

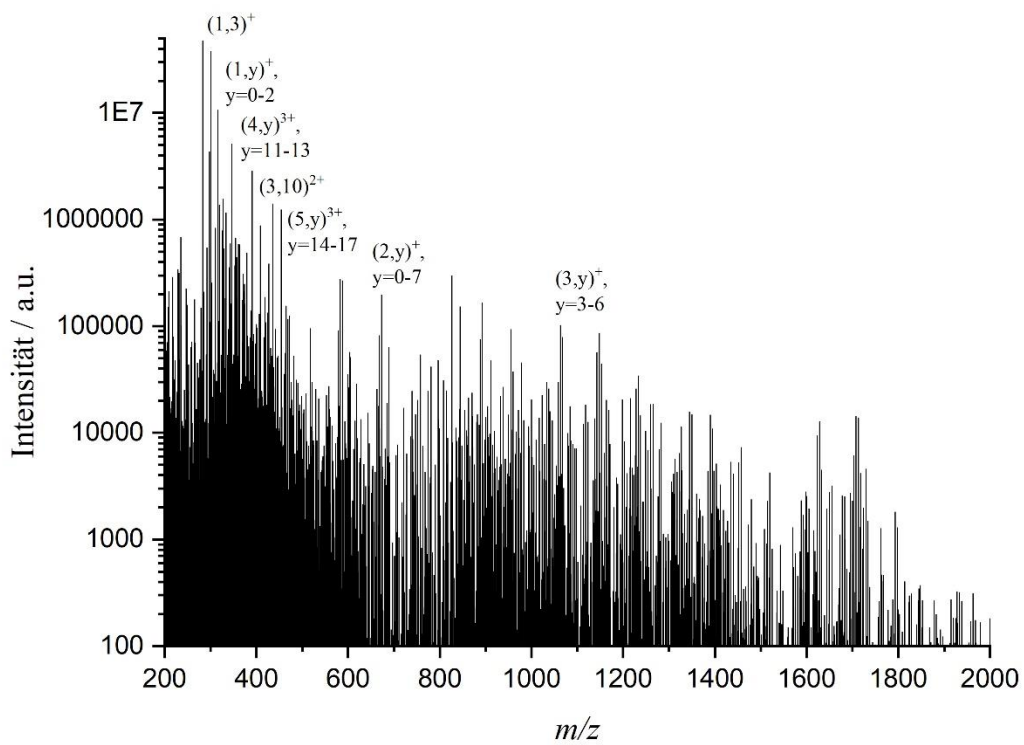


Abbildung A2: Massenspektrum der Probe V2.2(HNO₃), Th(IV) = $\sim 10^{-4}$ M mit erhöhtem Untergrund.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Thoriumspeziationsdiagramm in nicht-komplexierender wässriger Lösung, mit einer Ionenstärke von $I = 0,1 \text{ M NaCl}$ und einer Th(IV)-Konzentration von $0,1 \text{ M}$ unter Berücksichtigung der möglichen Bildung von nur drei polynuklearen Spezies ($\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ und $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$). ^[16]	6
Abbildung 2: Speziation durch EXAFS-Spektren an der Th-L ₃ -Kante von unterschiedlichen Thorium-Proben. A: $\text{Th}^{4+} (\text{aq})$ in $1,5 \text{ M}$ Perchlorsäure (HClO_4); B1, B2, C1 und C2: wässrige Proben bei unterschiedlichen Th^{4+} -Konzentrationen und pH-Werten (siehe oberer Teil der Abb.); D: amorphes $\text{Th}(\text{OH})_4$ (feste Probe). ^[20, bearbeitet]	7
Abbildung 3: Gefittete Th(IV)-Speziesverteilung entlang der Löslichkeitskurve bei Th(IV)-Konzentrationen von $1,2 \cdot 10^{-2}$ bis $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ im Salzsäure-Medium ($I = 0,5 \text{ M Cl}^-$) im pH-Bereich 3-5. ^[28, bearbeitet]	9
Abbildung 4: Schematische Darstellung der TAYLOR-Konus-Bildung mit anschließendem Zerfall. ^[34]	11
Abbildung 5: Schematische Darstellung und Vergleich der Modelle CRM und IEM. ^[42]	12
Abbildung 6: Querschnitt der Orbitrap als schematische Darstellung. ^[45]	13
Abbildung 7: Zusammengefasste Darstellung des Funktionsprinzips der Orbitrap. ^[45, bearbeitet]	14
Abbildung 8: Darstellung des Einschusses eines Ionenpakets mittels <i>C-Trap</i> . ^[45, bearbeitet]	15
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Quadrupols. ^[34, bearbeitet]	16
Abbildung 10: Stabilitätsdiagramm für drei Ionen unterschiedlicher Masse. ^[34, bearbeitet]	17
Abbildung 11: Funktionsweise einer LIT mit begrenzenden <i>Trapping-Platten</i> . ^[34, bearbeitet]	18
Abbildung 12: Segmentierte LIT für massenselektiven radialen Auswurf der Ionen. ^[48, bearbeitet]	18
Abbildung 13: Schematische Darstellung der <i>impulsive collision theory</i> (ICT). ^[51, bearbeitet]	20
Abbildung 14: Versuchsaufbau der Thoriumhydroxid-Fällung.	22
Abbildung 15: Nitratteststäbe, in Reihe von links nach rechts: vor dem ersten Waschen (0) bis nach dem fünften Waschen (5) sowie versetzt: Test nach dem sechsten Waschen in allen drei Gefäßen (6.1 bis 6.3) in denen sich das $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ befand.	22

Abbildung 16: Schematischer Aufbau des verwendeten Orbitrap Elite Gerätes der Firma Thermo Fisher Scientific. ^[45, bearbeitet]	24
Abbildung 17: Nano-ESI Emitter, links: verschlossen; rechts: geöffnet. ^[42, bearbeitet]	25
Abbildung 18: Kalibrationsgerade zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.	28
Abbildung 19: Massenspektrum der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung.	30
Abbildung 20: Massenspektrum der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Wochen nach Herstellung der Stock-Lösung.	31
Abbildung 21: Vergrößerung des Massenspektrums der Probe V1.1, Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,45, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung sowie Zuordnung der Spezies einzelner Peaks.	32
Abbildung 22: Massenspektren unterschiedlich konzentrierter Proben, zwei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung: a: Probe V3.1, Th(IV) = 10^{-3} M, pH = 3,39 ; b: Probe V3.2, Th(IV) = 10^{-4} M, pH = 3,41 ;	34
Abbildung 23: Massenspektrum der Probe V1.2, Th(IV) = $\sim 10^{-4}$ M, pH = 3,52, drei Tage nach Herstellung der Stock-Lösung.	36
Abbildung 24: Massenspektrum der Probe V2.1(HNO ₃), Th(IV) = $\sim 10^{-3}$ M, pH = 3,38.	38
Abbildung 25: Massenspektrum der Probe V2.2(HNO ₃), Th(IV) = $\sim 10^{-4}$ M, pH = 3,41.	39
Abbildung 26: Massenspektrum von Th ₅ (OH) ₁₇ ³⁺ in der Probe V3.1.1, pH = 3,39 nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 17$ V.	41
Abbildung 27: Massenspektrum von Th ₅ (OH) ₁₇ ³⁺ in der Probe V3.1.1, pH = 3,39 nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 60$ V.	42
Abbildung 28: Massenspektren der Proben V3.1.2 und V3.1.3, pH = 3,39 nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID:	
a: Th ₅ (OH) ₁₇ (H ₂ O) ³⁺ /Th ₅ (OH) ₁₆ Cl ³⁺ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 17$ V, b: Th ₅ (OH) ₁₇ (H ₂ O) ³⁺ /Th ₅ (OH) ₁₆ Cl ³⁺ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 60$ V,	
c: Th ₅ (OH) ₁₆ Cl(H ₂ O) ³⁺ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 17$ V, d: Th ₅ (OH) ₁₆ Cl(H ₂ O) ³⁺ bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 60$ V.	43
Abbildung 29: Massenspektrum der Probe V3.1.1-4, pH = 3,39, von Th ₅ (OH) ₁₇ ³⁺ , Th ₅ (OH) ₁₇ (H ₂ O) ³⁺ /Th ₅ (OH) ₁₆ Cl ³⁺ sowie Th ₅ (OH) ₁₆ Cl(H ₂ O) ³⁺ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{Acc} = 17$ V.	44

Abbildung 30: Massenspektrum der Probe V3.1.1-4, pH = 3,39, von $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}^{3+}$, $\text{Th}_5(\text{OH})_{17}(\text{H}_2\text{O})^{3+}/\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}^{3+}$ sowie $\text{Th}_5(\text{OH})_{16}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ nach Isolierung in der LIT und Fragmentierung in der CID bei einer Beschleunigungsspannung von $U_{\text{Acc}} = 60 \text{ V}$.	45
Abbildung 31: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit $\text{Th}(\text{IV}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ bei einem pH-Wert von 3,65. ^[4]	46
Abbildung 32: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit $\text{Th}(\text{IV}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bei einem pH-Wert von 3,8. ^[4]	48
Abbildung 33: ESI-TOF-Spektrum einer Probe mit $\text{Th}(\text{IV}) = 6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ bei einem pH-Wert von 3,25. ^[4]	49
Abbildung 34: Der Arbeit vorausgegangene Aufnahme eines ESI-TOF Massenspektrums im Nitratsystem mit einer $\text{Th}(\text{IV})$ -Konzentration von 10^{-3} M , einem pH-Wert von 3,5 und $I = 10^{-3} (\text{ClO}_4^-)$.	51
Abbildung 35: Der Arbeit vorausgegangene Aufnahme eines ESI-TOF Massenspektrums im Nitratsystem mit einer $\text{Th}(\text{IV})$ -Konzentration von 10^{-3} M , einem pH-Wert von 3,5 und $I = 10^{-3} (\text{ClO}_4^-)$.	52
Abbildung A1: Kalibrationsgerade zur $\text{Th}(\text{IV})$ -Konzentrationsbestimmung in HNO_3 .	61
Abbildung A2: Massenspektrum der Probe V2.2(HNO_3), $\text{Th}(\text{IV}) = \sim 10^{-4} \text{ M}$ mit erhöhtem Untergrund.	63

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Löslichkeitsprodukte von ThO ₂ und Th(OH) ₄ (am).	7
Tabelle 2: Übersicht der verschiedenen Thoriumhydroxid-Synthesen.	21
Tabelle 3: Übersicht der Probenvorbereitung für die Orbitrap-Messungen.	24
Tabelle 4: Verwendete Lockmassen des Postivmodus zur internen Kalibrierung.	26
Tabelle 5: Zusammenfassende Darstellung der analysierten Proben.	27
Tabelle 6: Standardreihe zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.	28
Tabelle 7: Bestimmte Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze nach DIN 32645.	29
Tabelle 8: Bestimmte Konzentration und pH-Werte der Proben gelöst in Salzsäure.	29
Tabelle 9: Vergleich der bestimmten Konzentrationen (bezogen auf die mittels ICP-MS bestimmte Konzentration) in derselben Probe mit dem pH = 3,45 unterschiedlichen Alters.	33
Tabelle 10: Vergleich der relativen Anteile in derselben Probe mit dem pH = 3,45 unterschiedlichen Alters.	33
Tabelle 11: Vergleich relativer Anteile der Thoriumspezies unterschiedlicher Konzentration.	35
Tabelle 12: Relative Anteile der Thoriumspezies aus ~10 ⁻⁴ M Thoriumlösungen unterschiedlicher Synthese-Ausgangskonzentration.	37
Tabelle 13: Grad der Übersättigung der vier in Tabelle 8 aufgeführten Proben.	37
Tabelle 14: Vergleich der absoluten Anteile an Monomerspezies im HCl- und HNO ₃ -System.	40
Tabelle 15: Berechnete Kollisionsenergien Q _{ICT,max} bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen.	40
Tabelle 16: Relative Anteile der mittels ESI-TOF analysierten Proben der Th(IV)-Konzentrationen 10 ⁻³ M und 10 ⁻⁴ M aus WALTHER et al. ^[4]	48
Tabelle A1: Einwaagen der Standardlösungen im Salzsäuremedium für ICP-MS Messungen.	59
Tabelle A2: Einwaagen der Probe V1.1.	60
Tabelle A3: Einwaagen der Probe V1.2.	60
Tabelle A4: Einwaagen der Probe V3.1.	60

Tabelle A5: Einwaagen der Probe V3.2.	60
Tabelle A6: Einwaagen der Standardlösungen im Salpetersäuremedium für ICP-MS Messungen.	61
Tabelle A7: Standardreihe zur Th(IV)-Konzentrationsbestimmung in HCl.	61
Tabelle A8: Bestimmte Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenze nach DIN 32645.	62
Tabelle A9: Bestimmte Konzentration der Proben gelöst in Salpetersäure.	62
Tabelle A10: Einwaagen der Probe V2.1.	62
Tabelle A11: Einwaagen der Probe V2.2.	62

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Des Weiteren versichere ich, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe. Auch ist die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen.

Hannover, 15.04.2019

(Steven Mijat)