

Untersuchungen zur Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modellmineral für eine Endlagerstätte

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der
Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von
Dipl. Chem. Karsten Nowotka

-

Saarbrücken, 2007

Tag des Kolloquiums: 02.11.2007

Dekan: Prof. Dr. Uli Müller

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. Christian Huber

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Horst P. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Horst Wagner

akademischer Mitarbeiter: Dr. Markus Martin

Kurzzusammenfassung

Zielsetzung dieser Dissertation war die Bestimmung des Migrationsverhaltens der Lanthanoiden Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modell-Tonmineral. Dabei wurden Versuchsbedingungen wie Lanthanoid-Konzentration und pH-Wert variiert. Auch der Einfluss natürlich vorhandener Konkurrenzkatonen, wie Calcium oder Magnesium (Wasserhärte), und von Huminsäure wurde berücksichtigt. Es wurde eine leistungsfähige CE-ICP-MS Speziationsanalytik aufgebaut und optimiert, die in der Lage ist, sowohl freies Metall als auch Humatspezies in einem Analysenschritt zu erfassen. Um Huminsäure mit ICP-MS nachweisen zu können, wurde eine Iodierung am aromatischen Ringsystem erfolgreich durchgeführt. Mit Hilfe der CE-ICP-MS konnte die Heterogenität der Komplexbildungseigenschaften der Huminsäure aufgezeigt werden. Eu und Gd werden in „highly active sites“ der Huminsäure komplexiert, während Ca und Mg nur schwach gebunden sind. Zu den verschiedenen Einflüssen auf die Metallsorption an Kaolinit wurden neben Sorption- auch Desorptionsexperimente mit mehreren Gleichgewichtseinstellungen in Batchversuchen durchgeführt. So konnte eine stark erhöhte Lanthanoid-Freisetzung vor allem bei grundwasserüblichen Konzentrationen an Ca und Mg festgestellt werden. Im ternären System zeigte sich, dass die dramatische Migrationserhöhung in Anwesenheit von Ca und Mg durch Huminsäure relativiert wird. Der organische Komplexbildner kann als Vermittler zwischen Lanthanoiden und Kaolinit wirken.

Abstract

The main objective of this dissertation was to elucidate the migration behaviour of the lanthanides europium and gadolinium in kaolinite as a model clay mineral. Different experimental conditions were applied, like varying metal concentrations and pH-values. Furthermore, the influence of naturally occurring competing cations like calcium and magnesium (water hardness) was taken into account. An efficient CE-ICP-MS speciation analysis has been developed which is capable of measuring free metal and humate species in one single analysis step. To detect humic acid with ICP-MS, an iodination of the aromatic system has been performed successfully. With CE-ICP-MS, the heterogeneity of the complexing properties of humic acid could be pointed out. Eu and Gd are complexed at highly active sites of the humic acid while Ca and Mg are weakly bound. In addition to metal sorption experiments on kaolinite, desorption experiments with several equilibrium steps were conducted. High elutriation could be shown, especially for common groundwater concentrations of Ca and Mg. In the ternary system, it could be shown that the dramatic increase in migration in presence of Ca and Mg is relativized by humic acid. The organic complexing agent can act as a mediator between lanthanides and kaolinite.

1	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	8
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	11
2.1	Huminstoffe.....	11
2.2	Eu und Gd als Homologe zu Am und Cm	13
2.3	Kaolinit als eine Lagerstätte umgebende Geomatrix.....	15
2.4	Einflüsse auf die Wechselwirkungen der Lanthanoide mit Kaolinit.....	19
2.5	Die Komplexbildung zwischen Metall und Huminsäure	22
2.5.1	Das log K-Modell	23
2.5.2	Die Ladungskapazität.....	25
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	28
3.1	Apparative Analysemethoden	28
3.1.1	Kapillarelektrophorese.....	28
3.1.2	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	32
3.1.3	Kopplung von CE und ICP-MS	35
3.1.3.1	Modifizierung der CE.....	35
3.1.3.2	Aufbau des CE-ICP-MS-Interfaces	37
3.1.3.3	Anschluss an die ICP-MS.....	39
3.2	Methoden zur Phasentrennung	41
3.2.1	Fehlerquellen bei der Ultrafiltration	42
3.2.2	Zentrifugation	45
3.3	Durchführung von Batchexperimenten	46
3.3.1	Vorkonditionierung des Kaolinites.....	47
3.3.2	Einstellen von pH-Werten.....	49
3.3.3	Herstellung einer Huminsäure-Stammlösung	50

3.3.4	Probenaufbereitung für ICP-MS-Messungen.....	51
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	55
4.1	Realisierung der CE-ICP-MS-Kopplung	55
4.1.1	Aufbau des Interfaces	55
4.1.1.1	Temperaturabhängigkeit des Zerstäubers.....	55
4.1.2	Nachweisgrenzen und Validierung.....	57
4.1.2.1	Europium.....	57
4.1.2.2	Gadolinium.....	60
4.1.3	Cäsium als Flussmarker.....	61
4.1.4	Optimierung der Trennung	63
4.1.4.1	Druckabhängigkeit	63
4.1.4.2	Wahl der Laufmittelkonzentration.....	65
4.1.4.3	Injektionszeit	69
4.1.5	Trennprogramm	72
4.1.6	Bestimmung des Neutralpunktes	74
4.1.7	Iodierung der Aldrich-Huminsäure.....	76
4.2	Metallspeziation in Gegenwart von Huminsäure.....	79
4.2.1	Einfluss der Metallkonzentration.....	82
4.2.1.1	Modell-„Komplexbildungsisotherme“.....	90
4.2.1.2	Labilität der Huminsäurekomplexe und Vergleich der Komplexbildung von Eu und Gd.....	92
4.2.2	Einfluss des pH-Werts	93
4.2.2.1	pH-Reihen	94
4.2.2.2	Vergleich zwischen Eu und Gd	97
4.2.3	Speziation in Gegenwart von Konkurrenzkationen	98
4.2.3.1	Ca und Mg stellvertretend zur Wasserhärte.....	99
4.2.3.2	Al als Konkurrenz.....	103
4.2.4	Huminsäure als anionisches Tensid.....	106
4.2.5	Bedeutung der Ergebnisse der Speziationsanalysen für Metallmigration und Endlagersicherheit.....	108
4.3	Kinetik und Gleichgewichte im System HS/Kaolinit	109
4.4	Metallsorption an Kaolinit	112
4.4.1	Adsorptionsisothermen	114
4.4.1.1	Desorption	116
4.4.2	pH-Reihen.....	118
4.4.2.1	Desorption	120
4.4.3	Einfluss der Wasserhärte und von Aluminium	122

4.4.3.1 Desorption	126
4.4.4 Bewertung der Ergebnisse aus dem binären System Metall/Kaolinit in Hinblick auf Metallmigration und Endlagersicherheit.....	128
4.5 Huminsäureeinfluss auf die Metallsorption (ternäres System)	129
4.5.1 Einfluss der Huminsäure bei unterschiedlicher Metallkonzentration	130
4.5.2 pH-Reihen mit Huminsäureeinfluss.....	133
4.5.3 Einfluss von Konkurrenzkationen im ternären System.....	136
4.6 Abschließende Bewertung der Metallmigration.....	139
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	140
6 ANHANG	143
7 LITERATURVERZEICHNIS.....	146

1 Motivation und Zielsetzung

Die Erkundung eines geeigneten Standortes für eine in Deutschland errichtete Endlagerstätte für bei Kernspaltungsprozessen anfallenden, radioaktiven Abfall stellt seit geraumer Zeit ein kontrovers diskutiertes Problem dar. Aufgabe der beteiligten wissenschaftlichen Einrichtungen ist es, herauszufinden unter welchen Rahmenbedingungen ein solches Lager errichtet werden kann, so dass eine möglichst gute Langzeitsicherheit gewährleistet ist. Es gilt eine Vielzahl potentieller Einflussfaktoren auf die Wanderung schädlicher Stoffe durch die eine Lagerstätte umgebende Geobarrieren, die zu berücksichtigen sind. Die analytische Chemie kann sich diesbezüglich verschiedene Modellversuche zunutze machen, um möglichst gute Voraussagen zur Metallmigration in Böden treffen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des vom Bundeswirtschaftsministeriums geförderten Verbundprojektes „Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer“ angefertigt, an welchem deutschlandweit eine Reihe wissenschaftlicher Institute beteiligt sind.

Stellvertretend für die mögliche Endlagerung in einem ehemaligen Tonbergwerk wurde das Tonmineral Kaolinit als Geomatrix gewählt. Tone in geologischen Formationen haben grundsätzlich eine abdichtende Wirkung gegen das Eindringen und Austreten von Wasser und darin (eventuell kolloidal) gelösten Stoffen. Durch Klüfte oder Risse und über Migration in den Poren des Tons kann dennoch Wasser eindringen. Dieses kann Reaktionen mit endgelagerten Stoffen eingehen und für deren Abtransport aus der Lagerstätte sorgen. Bei der Migration durch die Gesteinsschichten kommt dann eine weitere, die Wanderung verlangsamende, Eigenschaft von Tonen zum tragen. Durch die große Oberfläche und negative Oberflächenladung können schädliche Stoffe aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen zurückgehalten werden. Allgemein ist man bestrebt einen Standort zu finden, bei dem eine Freisetzung toxischer Stoffe in die Biosphäre möglichst lange hinausgezögert wird.

Im Labor kann die Metallmigration niemals unter völlig naturgetreuen Bedingungen untersucht werden. Es werden deshalb Versuchsreihen wässriger Suspensionen mit

relativ geringem Feststoffanteil aufgebaut, in welchen die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Metallverteilung zwischen Feststoff und Lösung eingebracht werden. Dabei bedeutet ein hoher gelöster Metallanteil normalerweise eine zu erwartende schnelle Migration in geologischen Formationen; ein hoher feststoff-sorbierter Anteil lässt auf hohe Zurückhaltung schließen. Der vielleicht wichtigste Einflussfaktor auf die Metallverteilung ist die Anwesenheit der organischen Huminsäure, die als Abbauprodukt lebender Materie in praktisch allen natürlichen Porenwässern vorhanden ist. Als organischer Komplexbildner ist sie in der Lage, endgelagerte Metalle zu mobilisieren und somit ihre Migrationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Unter bestimmten Bedingungen ist jedoch auch eine Erhöhung der Metallsorption am Feststoff durch den Einfluss von Huminsäure möglich. Weitere wichtige Parameter sind pH-Wert, Ionenstärke und die Anwesenheit von Konkurrenz-kationen, die vor allem in Form von Calcium und Magnesium (Wasserhärte) vorkommen. Auch eine Zerstörung der Kaolinitstruktur und damit verbundene Freisetzung von Aluminium unter extremen Versuchsbedingungen muss diskutiert werden. Durch die Simulation dieser die Metallmigration beeinflussenden Faktoren in Batchexperimenten kann eine gute Abschätzung der voraussichtlichen Wanderung in realen Endlagerstätten getroffen werden.

Um die komplexen Vorgänge im ternären System, bestehend aus den Komponenten Metall/Ton/Huminsäure, verstehen zu können ist es notwendig zunächst die zugrunde liegenden binären Systeme eingehend zu untersuchen und eine jeweils passende Analytik aufzubauen. Es existieren diverse Möglichkeiten, Speziationen und teilweise damit verbundene Phasentrennungen durchzuführen [Bol06]. Vor allem das binäre System Metall/Huminsäure weist jedoch im Hinblick auf die Quantifizierung der einzelnen Komponenten einige Tücken auf. Klassische Trennmethode, wie z.B. Ultrafiltration, sind teilweise mit größeren Fehlern aufgrund der heterogenen Zusammensetzung der Huminsäure behaftet. Deshalb ist es eines der Hauptziele dieser Arbeit, eine leistungsfähige Speziationsanalytik zur Trennung und Quantifizierung von freiem und huminsäurekomplexiertem Metall aufzubauen und weiterzuentwickeln. Der Nachteil der nicht unmittelbar möglichen Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Batchversuchen mit Tonsuspensionen auf natürliche Verhältnisse mit einem kontinuierlichen Durchfluss von Porenwasser durch Gesteinsschichten kann durch, für diese Problematik entwickelte

Desorptionsexperimente, teilweise ausgeglichen werden. Die Durchführung mehrerer Gleichgewichtseinstellung, mit unter bestimmten Versuchsbedingungen metallbelegtem Ton, kann genaueren Aufschluss über die Metallmigration sowie die Reversibilität von Metallsorption an Kaolinit geben.

Die Gesamtheit aller durchgeführten Versuchsreihen und deren ausführliche Auswertung und Diskussion können dazu dienen, die Sicherheit potentieller Endlagerstandorte abzuschätzen. Weiterhin sind Vergleiche der Messdaten aus dem speziellen untersuchten System mit denen anderer Arbeiten möglich. Sie können dazu herangezogen werden, Unterschiede und Gemeinsamkeiten für die Metallmigration an verschiedenen in Frage kommenden Standorten vorausszusagen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Huminstoffe

Huminstoffe sind die am weitest verbreiteten organischen Substanzen auf der Erdoberfläche. Sie entstehen im Humifizierungsprozess, einem Vorgang dem praktisch alles abgestorbene Tier- und Pflanzenmaterial unterworfen ist. Dabei wird dieses über zahlreiche Zwischenstufen letztendlich in Huminstoffe umgewandelt. Somit gehören die Huminstoffe zu einem Prozess, der - abgesehen von der Photosynthese - die größte, bekannte Biomassenumwandlung auf der Erde bewirkt. Bis heute ist wenig über ihre genaue Struktur und den Entstehungsprozess von Huminstoffen bekannt. Sie lassen sich unterteilen in Humin, Huminsäure und Fulvinsäure. Diese drei Stoffe sind durch einfache Trennmethode chemisch unterscheidbar (Abb. 1).

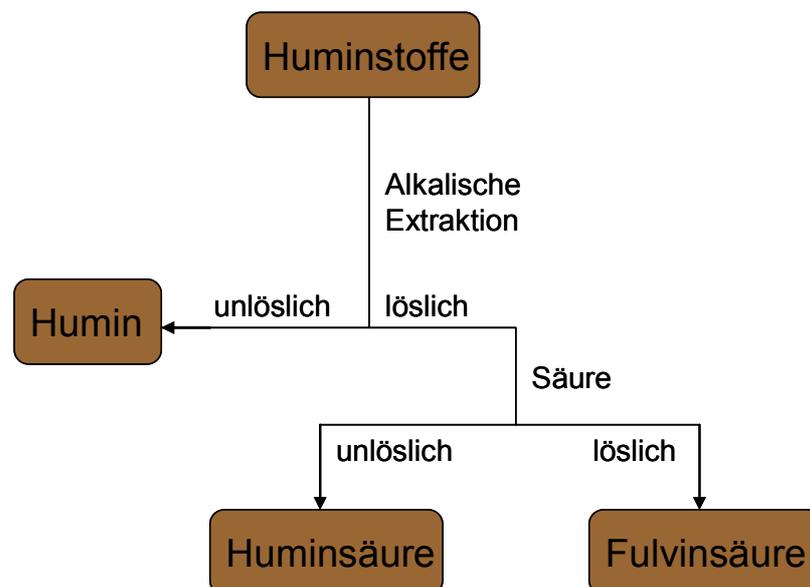


Abb. 1: Unterscheidung der Huminstoffe Humin, Huminsäure und Fulvinsäure auf chemischem Wege durch alkalische Extraktion und anschließende Säurefällung

Durch alkalische Extraktion wird basenunlösliches Humin von den unter diesen Bedingungen löslichen organischen Säuren Huminsäure und Fulvinsäure getrennt. Wie unten genauer beschrieben hat Huminsäure die Eigenschaft, bei Säurezugabe zu koagulieren und letztendlich als Feststoff auszufallen. Somit kann sie von der im Säuren in Lösung bleibenden Fulvinsäure getrennt werden. Die Übergänge zwischen

den einzelnen Stoffen sind jedoch fließend und das oben beschriebene Verfahren stellt keine absolute Trennmethode dar. Für Huminsäure gibt es konkrete Strukturvorschläge ([Ste82], *Abb. 2*).

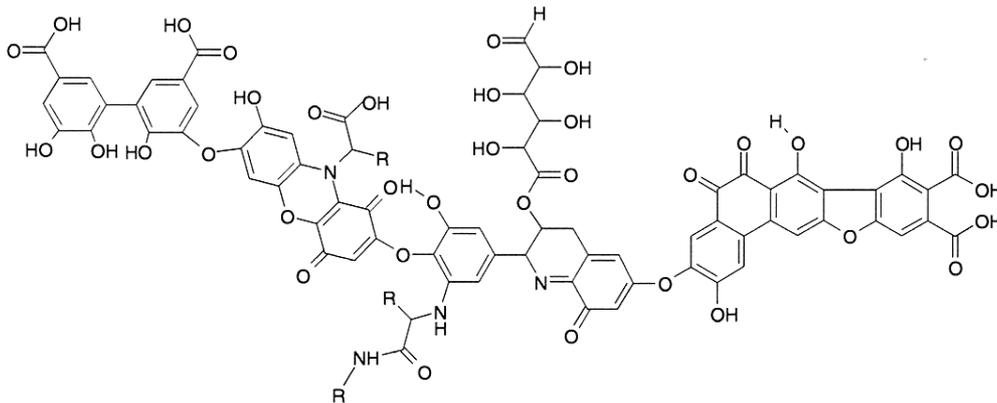


Abb. 2: Strukturvorschlag für Huminsäure nach Stevenson

Man muss jedoch davon ausgehen, dass zur Struktur und auch zur Molmasse keine genauen Aussagen gemacht werden können [Peu97]. Der Grund liegt in der Genese der Huminsäure. Jeder Huminstoff wird individuell aus den jeweils vorhandenen Ausgangssubstanzen gebildet [Sch99]. Vielmehr definiert sich Huminsäure über die durchschnittliche Anzahl der vorhandenen funktionellen Gruppen. Unter anderem enthalten sind aromatische Carboxyl-, Hydroxyl-, und Aminogruppen [Mas98]. Die Molekülmassen und Molekülgrößen sind je nach Huminsäure über einen breiten Bereich verteilt [Peu97]. Damit verbunden sind messbare Größen wie Protonenaustauschkapazität oder Komplexbildungskonstanten. Die Vielzahl von unterschiedlichen, potentiell komplexbildungsfähigen, funktionellen Gruppen machen die Huminsäure zu einem außergewöhnlichen Komplexliganden. Es ist zu erwarten, dass die Komplexbildungskonstanten über einen gewissen Bereich „streuen“, anstatt auf einen bestimmten Wert festgelegt zu sein. Die Untersuchung genau dieses Verhaltens, das auf die Anwesenheit von „highly active sites“ hindeutet, welche Metalle besonders stark binden können, ist zentraler Gegenstand einiger Kapitel dieser Arbeit.

Wegen ihrer Größe kann man die Huminsäure zu den Kolloiden zählen. Hierfür sprechen auch weitere Eigenschaften, wie das Ausflocken bei Säurezugabe oder bei Erhöhung der Ionenstärke. Diese Beobachtungen lassen sich gut aufgrund des kolloidalen Charakters erklären. Das Huminsäurekolloid ist oberhalb eines bestimmten pH-Bereichs negativ geladen und wird durch Hydratation in Lösung gehalten. Die negativen Ladungen der deprotonierten funktionellen Gruppen (vor allem Carboxyl- und Phenolgruppen) stoßen sich elektrostatisch ab und stabilisieren so das Kolloid in Lösung. Mit steigender Metallbeladung bzw. steigender Protonierung der funktionellen Gruppen nimmt diese negative Oberflächenladung ab. Das Huminsäurekolloid koaguliert und fällt schließlich aus.

Aufgrund des enthaltenen Kohlenstoffs und damit hydrophober Anteile im Molekül, ist die Huminsäure in der Lage, je nach Oberflächenladung, hydrophobe Wechselwirkungen mit anderen Stoffen, wie z.B. Kaolinit, auszubilden

2.2 Eu und Gd als Homologe zu Am und Cm

In der Bundesrepublik wird derzeit etwa ein Drittel des Strombedarfs aus Kernenergie gedeckt. Im Verlauf von Kernspaltungsprozessen, wie sie z.B. in Kernkraftwerken zum Zwecke der Energiegewinnung stattfinden, reichern sich mit der Zeit Abfallstoffe an, die nach dem Auswechseln der Brennelemente entsorgt werden müssen. Im Falle der momentan angewandten Endlagerungsstrategie zur Entsorgung, bei welcher auf eine Wiederaufbereitung verzichtet wird, fallen jährlich rund 450t Brennstoffabfall an, der unter anderem die folgenden hochradioaktiven Elemente enthält [KE]: 4t Plutonium (Pu), 270kg Americium (Am), 260kg Neptunium (Np) und 40kg Curium (Cm).

Cm 239 3 h € γ 188... g	Cm 240 27 d sf α 6,291; 6,248... sf g	Cm 241 32,8 d sf α 5,939... γ 472; 431; 132... e ⁻ g	Cm 242 162,94 d sf α 6,113; 6,069... sf; g γ (44...); e ⁻ σ - 20 σ ₁ - 5	Cm 243 29,1 a sf α 5,785; 5,742... e; sf; g γ 278; 228; 210...; e ⁻ σ 130; σ ₁ 620
Am 238 1,63 h sf α 5,94 γ 963; 919; 561; 605... g	Am 239 11,9 h sf α 5,774... γ 278; 228... e ⁻ g	Am 240 50,8 h sf α 5,378... γ 988; 889... e ⁻ g	Am 241 432,2 a sf α 5,486; 5,443... sf; γ 60; 26... e ⁻ ; g σ 50 + 570; σ ₁ 3,1	Am 242 141 a 16 h sf γ (49); e ⁻ β ⁻ 0,6; α 5,206... 0,7; e ⁻ sf; γ (49...); γ (42...) σ 1700 σ ₁ 2100
Pu 237 45,2 d sf α 5,334... γ 60...; e ⁻ σ 2300	Pu 238 87,74 a sf α 5,499; 5,456... sf; Si; Mg γ (43; 100...); e ⁻ σ 510; σ ₁ 17	Pu 239 2,411 · 10 ⁴ a sf α 5,157; 5,144... sf; γ (52...) e ⁻ ; m σ 270; σ ₁ 752	Pu 240 6563 a sf α 5,168; 5,124... sf; γ (45...) e ⁻ ; g σ 290; σ ₁ - 0,044	Pu 241 14,35 a sf β ⁻ 0,02; g α 4,896... e ⁻ γ (149...); e ⁻ σ 370; σ ₁ 1010
Np 236 22,5 h 1,54 · 10 ⁵ a e; β ⁻ 0,5...; e; β ⁻ ; α γ (642); γ 160; 688...; e ⁻ 104...; e ⁻ g; σ 2700 g; σ ₁ 2600	Np 237 2,144 · 10 ⁶ a sf α 4,790; 4,774... γ 29; 87...; e ⁻ σ 180; σ ₁ 0,020	Np 238 2,117 d β ⁻ 1,2... γ 984; 1029; 1026; 924...; e ⁻ g; σ 2100	Np 239 2,355 d β ⁻ 0,4; 0,7... γ 106; 278; 228...; e ⁻ ; g σ 32 + 19; σ ₁ < 1	Np 240 7,22 m 65 m β ⁻ 2,2... β ⁻ 0,9 γ 555; γ 566; 597... 974; e ⁻ 601; h...; g 448...; g
U 235 0,7200 26 m 7,038 · 10 ⁸ a α 4,398...; sf Ne; γ 186...; e ⁻ σ 95; σ ₁ 566	U 236 120 ns 2,342 · 10 ⁷ a α 4,494; 4,445...; sf; γ (49); 113...) e ⁻ ; α 5...	U 237 6,75 d β ⁻ 0,2... γ 60; 208... e ⁻ σ - 100; σ ₁ < 0,35	U 238 99,2745 270 ns 4,468 · 10 ⁹ a h 25... 100... α 4,198...; sf 28...; γ (50...) σ 27; σ ₁ 607	U 239 23,5 m β ⁻ 1,2; 1,3... γ 75; 44... σ 22; σ ₁ 15

Abb. 3: Ausschnitt aus der Karlsruher Nuklidkarte zur Verdeutlichung der Bildung von Am und Cm beim radioaktiven Zerfall [Pfe96]

Die Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich auf das geochemische Verhalten von Am und Cm. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, wie sich die beiden Elemente aus den unter anderem im ursprünglich verwendeten Kernbrennstoff enthaltenen Isotopen ^{238}U und ^{235}U bilden können. Durch Neutroneneinfang im Kernreaktor bilden sich schwerere Isotope eines Elements, z.B. ^{236}U aus ^{235}U . Diese können über β^- -Zerfall, unter Umwandlung eines Neutrons zu einem Proton, zum Element der nächst höheren Ordnungszahl aufsteigen. Im Laufe diese Prozesses, der über Np und Pu zu Am und Cm führt, reichern sich Am- und Cm-Isotope an, welche beim Auswechseln von verbrauchten Brennelementen in diesen als radioaktiver Abfall zurückbleiben, den es zu entsorgen gilt. Im Abfall vorhanden sind ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm und ^{244}Cm , welche α -, β - und γ -Strahlung emittieren können.

Da an unserem Institut aufgrund der Schließung der Radiochemie nicht die Mittel zur Verfügung stehen mit radioaktiven Stoffen umzugehen, musste für die Untersuchungen auf nichtradioaktive Elemente zurückgegriffen werden, welche sich chemisch möglichst ähnlich verhalten.

151,964 [Xe]4f ⁷ 6s ² 63Eu 2,3 822 1.0 1597 5.7 Europium	157,25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 64Gd 3 1311 1.1 3233 6.1 Gadolinium
[243] [Rn]5f ⁷ 7s ² 95Am 3,4,5,6 994 ~1.2 2607 6.0 Americium	[247] [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 96Cm 3,4 1340 ~1.2 3100 Curium

Abb. 4: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. Gezeigt sind Eu und Gd als Homologe zu Am und Cm

Es wurden die zu Am und Cm chemisch homologen Lanthanoide Eu und Gd (*Abb. 4*) ausgewählt, welche in wichtigen chemischen Eigenschaften sehr große Ähnlichkeit zu den beiden radioaktiven Elementen aufweisen. Sowohl die Elektronenkonfiguration der äußeren Schalen als auch die ähnliche Elektronegativität lassen auf gut vergleichbares Verhalten schließen. Die häufigste Oxidationsstufe ist bei allen Elementen +3, welche auch die einzige ist, die bei den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Versuchen relevant ist. Jedoch bleibt immer ein Unsicherheitsfaktor, wenn die betreffenden Elemente nicht direkt untersucht werden; von einer Eins zu Eins Übertragung der Ergebnisse auf Am und Cm sollte abgesehen werden. Durch die große Ähnlichkeit sollte es jedoch möglich sein, eindeutige Tendenzen im chemischen Verhalten festzustellen.

2.3 Kaolinit als eine Lagerstätte umgebende Geomatrix

Das Tonmineral Kaolinit besitzt die definierte chemische Formel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Es ist ein Zwischsilikat, wobei die Siliziumionen in der Mitte von Tetraedern liegen, welche aus Sauerstoffionen gebildet werden. Die Aluminiumionen befinden sich in der Mitte von aus Sauerstoff- und Hydroxidionen gebildeten Oktaedern (*Abb. 5*). Der Abstand zwischen zwei Silikat-Schichten beträgt ca. 7 Å [Röm95].

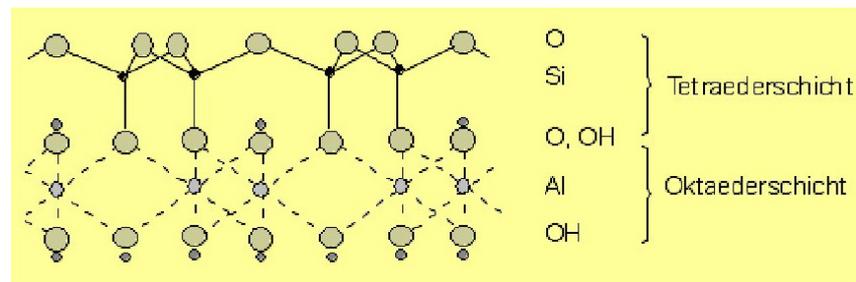


Abb. 5: Struktur einer einzelnen Kaolinit-Schicht mit Si in der Mitte von O-Tetraedern und Al in der Mitte von O- und OH-Oktaedern

Kaolinit kommt vor allem in Böden tropischer Klimazonen vor. Weitere Lagerstätten befinden sich z.B. in Südwest-England, Frankreich, Deutschland und den USA. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde „Kaolinit KGa-1b“ aus dem Georgia-Kaolingürtel (*Abb. 6*) verwendet, welcher sich durch eine besonders gut definierte Struktur mit geringen Defekten auszeichnet.

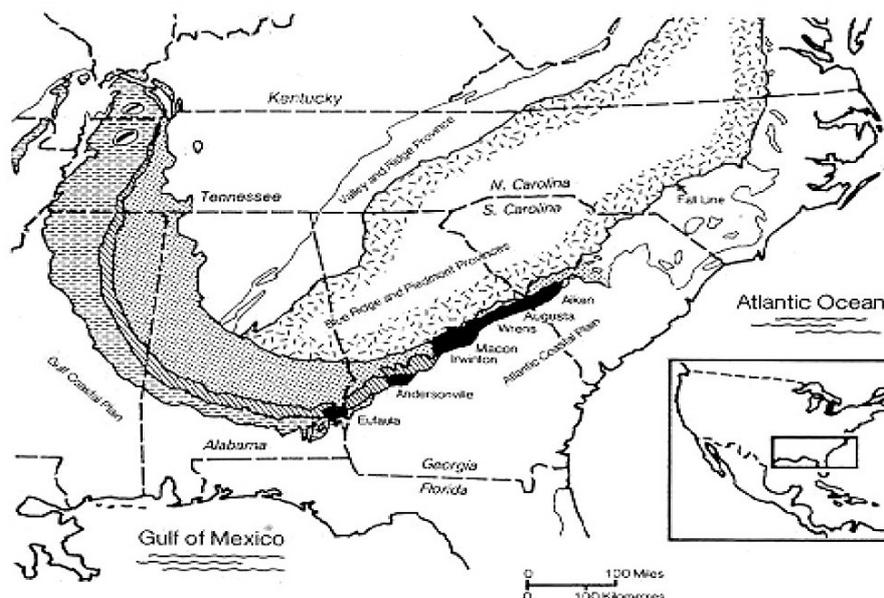


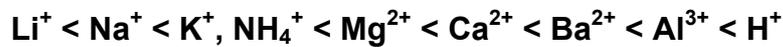
Abb. 6: Geographische Lage des Georgia-Kaolingürtels im US-Bundesstaat Washington, Herkunftsort des Kaolinit KGa-1b

Der ausschließlich im Tagebau abgebaute Kaolinit wird hauptsächlich in der keramischen Industrie, z.B. als Bestandteil von Porzellan oder Steingut, in der Papierindustrie als Füllmaterial und in der chemischen Industrie z.B. für die Erzeugung von Farben, Gummi oder Putz- und Poliermitteln eingesetzt.

Eine besondere Bedeutung kommt Tonmineralen bei der Endlagerung von radioaktiven Abfällen zu. Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Adsorption von Metallkationen

sind sie in der Lage, im Falle eines Austritts von radioaktivem Material aus einem endgelagerten Behälter, diese Stoffe zu binden und somit eine Freisetzung in die Biosphäre zumindest temporär zu verhindern. Ein Maß für die maximal adsorbierbare Menge an Metallkationen ist die Kationenaustauschkapazität (CEC = **C**ation **E**xchange **C**apacity). Bei Kaolinit ergibt sich durch den Austausch von Si durch Al eine insgesamt negative Oberflächenladung, die durch adsorbierte Metallkationen oder Protonen ausgeglichen werden kann.

In der HOFMEISTERschen Reihe [Kas87] nimmt die Stärke der Bindung von Kationen an Tonmineralen in wässriger Suspension in folgender Reihenfolge zu:



Grundsätzlich werden höher geladene Kationen stärker adsorbiert. Sie sind in der Lage, mehrere Adsorptionsstellen abzusättigen. Da die adsorptive Bindung ionischen Charakter besitzt, wird dabei ein größerer Energiegewinn erreicht als bei niedriger geladenen Kationen. Zusätzlich spielt die Größe der Kationen eine Rolle. Da kleinere Kationen eine höhere Solvatationsenergie besitzen, ist ihre Tendenz in Lösung vorzuliegen größer (vgl. $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ oder $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Ba}$); sie sind schwächer adsorbiert. Protonen nehmen eine Sonderstellung ein. Durch ihre äußerst kleine Größe ist ein am Tonmineral adsorbiertes Proton sehr stabil (\rightarrow Ursache für starke pH-Abhängigkeit der Adsorption von Metallen oder organischen Stoffen wie Huminsäure). Ein bestimmtes Kation der HOFMEISTERschen Reihe wird durch ein rechts davon stehendes, das in Lösung in etwa gleicher Konzentration vorhanden ist, weitgehend vom Feststoff verdrängt. Dies ist der Grund dafür, dass in den durchgeführten Versuchen zur Verdrängung der dreifach positiv geladenen Lanthanoiden große Überschüsse der Konkurrenzkationen Ca und Mg notwendig sind, um sichtbare Verdrängungseffekte zu erzielen. Durch die Zugabe eines Überschusses eines schwächer gebundenen Kations kann auch ein stärker gebundenes Kation verdrängt werden. Dieser Sachverhalt bildet auch die Grundlage für die experimentelle Bestimmung der CEC. Dort werden die ursprünglich vorhandenen Kationen durch einen Überschuss an z.B. NH_4^+ - oder K^+ -Ionen verdrängt.

Die Literaturwerte der CEC liegen für Kaolinit bei 1 bis 10meq/100g [Jas93]. Andere Tonminerale wie Montmorillonit oder Vermiculit erreichen wesentlich höhere Werte bis etwa 200meq/100g [Jas93]. Bei Kaolinit werden nur Kationen an den äußeren Oberflächen ausgetauscht, nicht jedoch Zwischenschichtkationen wie bei anderen Tonmineralen. Trotzdem fiel die Wahl für eine für die Versuche geeignete Geomatrix auf Kaolinit. Dieser zeichnet sich durch relative schnelle und reproduzierbare Austauschvorgänge aus, was sehr der Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen an der Endlagerforschung beteiligten Projektpartnern zugute kommt.

Der Kaolinit wurde unter anderem mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Röntgenbeugungsanalyse (XRD) bezüglich seiner elementaren Zusammensetzung charakterisiert [Now04].

Tab. 1: Semi-quantitative RFA-Charakterisierung von Kaolinit KGa-1b

Bestandteile	Gew.%
SiO₂	55,3
Al₂O₃	42,2
TiO₂	2,2
Fe₂O₃	0,3

Die RFA-Quantifizierung (*Tab. 1*), bei welcher die Massenverteilung der enthaltenen Bestandteile in Form von Elementoxiden angegeben wird, zeigt, dass es sich bei SiO₂ und Al₂O₃ um die Hauptbestandteile des Kaolinites handelt. Als Nebenbestandteile wurden TiO₂ und Fe₂O₃ nachgewiesen. In Spuren vorhandene Elemente wie Na, K, Ca, Mg und andere konnten aufgrund der zu geringen Empfindlichkeit nicht mit RFA nachgewiesen werden (Literaturwerte Datenblatt [SC]: 0,013Gew.% Na₂O, 0,05Gew.% K₂O, 0,03Gew.% MgO, 0,002Gew.% MnO, 0,013Gew.% F, 0,034Gew.% P₂O₅). Die Konzentrationen dieser Spurenbestandteile sind so gering, dass ihr Einfluss auf die mit Kaolinit durchgeführten Experimente vernachlässigt werden kann. Durch die röntgenographische Phasenanalyse konnte bestätigt werden, dass neben Kaolinit im Modellton eine separate Rutilphase enthalten ist. Das mit RFA gefundene Eisen stellt keine eigene Phase da und dürfte somit in die Kaolinitstruktur eingebaut vorliegen.

2.4 Einflüsse auf die Wechselwirkungen der Lanthanoide mit Kaolinit

Wenn man das Sorptionsverhalten von Metallen an natürlich vorkommenden Tonmineralen untersuchen will, so gibt es einige Einflussfaktoren, die die chemischen Gleichgewichte mehr oder weniger stark beeinflussen.

Wird in einem untersuchten System die „Kaolinit-Konzentration“, d.h. die in einem bestimmten Volumen Flüssigkeit suspendierte Menge an Feststoff, konstant gehalten, so ändert sich die relativ sorbierte Metallmenge mit der Metallkonzentration (siehe *Kap. 4.4.1*). Neben der bevorzugten Belegung von „highly active sites“ im niedrigen Konzentrationsbereich treten Sättigungseffekte bei höheren Metallkonzentrationen auf, wenn die maximale CEC erreicht ist.

Bei variierendem pH-Wert (siehe *Kap. 4.4.2*) ändert sich die Sorptionsfähigkeit des Tonminerals. Durch die Belegung der Oberfläche mit Protonen bei niedrigen pH-Werten treten diese in Konkurrenz mit Metallen bei der Oberflächensorption. Es befindet sich mehr Metall in Lösung. Weiterhin kann bei extrem hohen und extrem niedrigen pH-Werten eine Veränderung der in Suspension vorliegenden Kaolinit-Aggregate auftreten. Es ist sowohl eine Verkleinerung der durchschnittlichen Teilchengröße mit durch Oberflächenvergrößerung bedingter, gesteigerter Sorptionsfähigkeit, als auch eine „Auflösung“ des Kaolinitis möglich, nachweisbar durch erhöhte Al-Konzentrationen in Lösung [Now04, Sch00].

Die Anwesenheit von Konkurrenzaktionen (siehe *Kap. 4.4.3*) wie Ca und Mg, welche in der Natur besonders in hartem Wasser in relativ hohen Konzentrationen auftreten, kann je nach Versuchsbedingungen einen sehr großen Einfluss auf die Metallsorption an Kaolinit haben. Sie verursachen durch Austausch von anderen Metallen eine verringerte Sorption dieser Metalle am Tonmineral. Dieser Effekt ist stark abhängig von der eingesetzten Konkurrenzmetallkonzentration und kann bis zu einem nahezu vollständigen Unterbleiben der Sorption anderer Metalle führen. In Gegenwart von Huminsäure, als organischem Komplexbildner zeigt sich wiederum ein völlig anderes Verhalten in Verbindung mit Konkurrenzmetallen (siehe *Kap. 4.5.3*).

Die Ionenstärke der wässrigen Lösungen wird in den Versuchen mit NaClO_4 eingestellt. Das Perchlorat-Anion hat den Vorteil, dass es sehr schwach komplexierend wirkt und somit die Komplexbildungsgleichgewichte nur sehr wenig stört. Für Natrium gilt das gleiche auf der Kationenseite. Es wird nur schwach an geladenen Oberflächen sorbiert und ist zudem Bestandteil natürlicher Gewässer. Es stellte sich heraus, dass eine zu hoch eingestellte NaClO_4 -Ionenstärke die Ergebnisse aufgrund von Veränderungen der Beschaffenheit des Kaolinit stark verfälschen kann [Now04]. Weiterhin kommt man bei hohen Na-Konzentrationen (0,1 mol/l) in Bereiche, in denen Na^+ als Konkurrenz kation in Betracht gezogen werden muss.

Die Huminsäure als Bestandteil nahezu jeden Bodens und Grundwassers geht auch ohne Metallbeteiligung Reaktionen mit Tonen ein. Je nach Versuchsbedingungen findet eine mehr oder weniger starke Adsorption des organischen Komplexbildners an der Tonoberfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen statt (siehe dazu auch *Kap. 4.3*). Grundsätzlich wird Huminsäure mit fallendem pH-Wert hydrophober. Bei höherer (NaClO_4 -)Ionenstärke ist die Wirkungsweise der Na^+ -Kationen ähnlich der von Protonen. Es wird bei gleichem pH-Wert und hoher Ionenstärke also mehr Huminsäure an Kaolinit adsorbiert als bei niedriger. Durch die negative Oberflächenladung beider Stoffe bei hohen pH-Werten wird eine Adsorption weitgehend verhindert, so dass ein Großteil der eingesetzten Huminsäure in Lösung bleibt, wo sie auch potentiell vorhandene Metalle, wie z.B. Eu und Gd mobilisiert halten kann. Die Unterschiede im Sorptionsverhalten bei Variation der Ionenstärke kommen durch mindestens zwei Effekte zustande. Der erste ist die Veränderung der Korngrößenverteilung des Kaolinit und die damit verbundene Oberflächenvergrößerung bei steigender NaClO_4 -Ionenstärke. Eine höhere Konzentration an Alkaliionen bewirkt eine Verkleinerung der durchschnittlichen Teilchengröße des suspendierten Kaolinit [Kre98]. Der zweite und wahrscheinlich wichtigere Effekt beruht auf der Neutralisierung der Oberflächenladungen durch Na^+ -Ionen.

Alle in diesem Kapitel oben besprochenen Einflüsse beziehen sich auf binäre Analysensysteme, d.h. es sind immer zwei Hauptkomponenten vorhanden, für die

die relevanten Einflüsse untersucht werden. *Abb. 7* gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme.

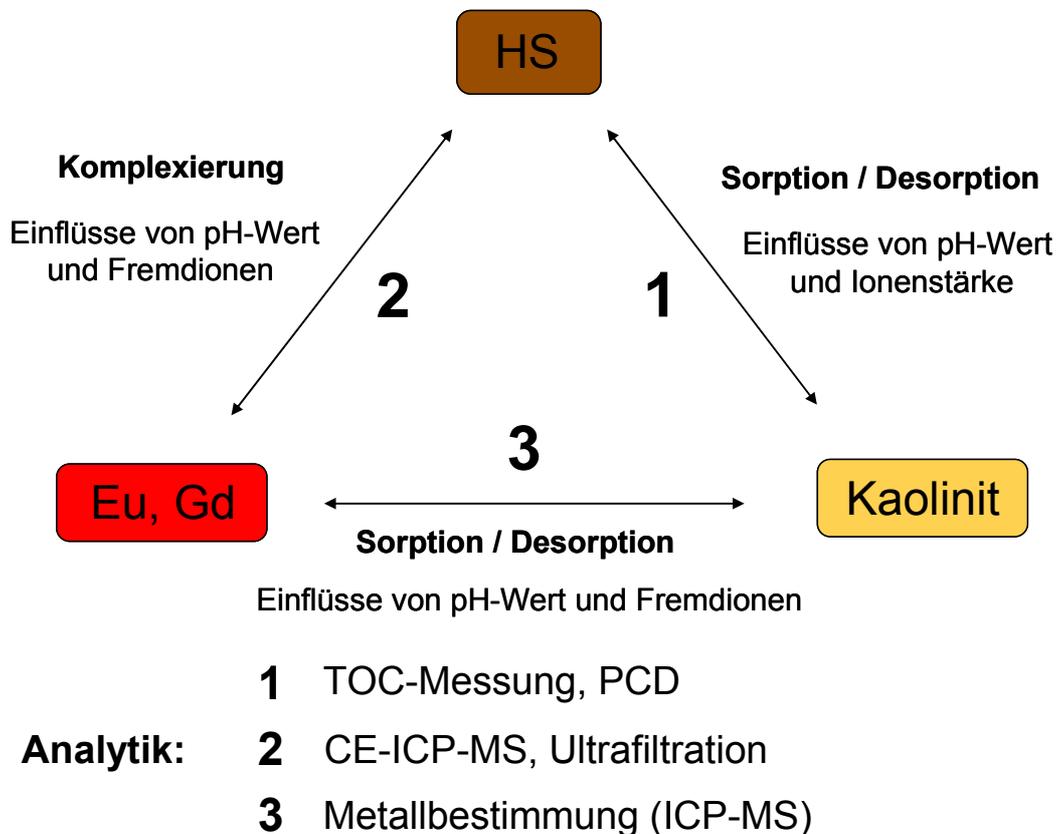


Abb. 7: Übersicht über die drei binären Systeme, bestehend aus den Hauptkomponenten Metall, Kaolinit und Huminsäure mit Verdeutlichung der wichtigsten Einflüsse und Analysemethoden

Das vollständige System besteht aus drei Komponenten. Die erste ist die eine potentielle Endlagerstätte umgebende Geomatrix, hier das Tonmineral Kaolinit. Die zweite Komponente bilden die Metalle Europium und Gadolinium, deren Migrationsverhalten innerhalb der Geomatrix zentraler Gegenstand der Untersuchungen ist. Die dritte Komponente stellt die organische Huminsäure dar, welche als Komplexbildner in der Lage ist die Sorption der Lanthanoiden an Kaolinit zu unterbinden. Sie ist jedoch auch selbst in der Lage, mit dem Tonmineral Wechselwirkungen einzugehen, auch mit Metallbeladung. In *Abb. 8* sind die im Rahmen der Arbeit eingesetzten Komponenten Kaolinit KGa-1b, Europiumperchlorat-Lösung und Aldrich-Huminsäure zu sehen.



Abb. 8: Das ternäre System mit den drei Komponenten Metall (als EuClO_4 -Lösung, oben), Kaolinit KGa-1b (unten links) und Aldrich-Huminsäure in fester Form (unten rechts)

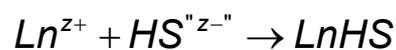
2.5 Die Komplexbildung zwischen Metall und Huminsäure

Die meisten Ergebnisse im Bereich der Huminsäureforschung werden zum Vorhersagen des Transportes von Schwermetallen in der Umwelt genutzt. Die klassische Modellierung von Komplexgleichgewichten führt zu Komplexbildungskonstanten, deren Werte stark situationsbezogen sind. Solche Ansätze, bei denen das Bindungsverhalten der Huminsäure über das klassische Massenwirkungsgesetz ermittelt wird, wurden von einer ganzen Reihe von Forschern genutzt [Sch66, Saa80]. Die so erlangten Ergebnisse sind nur für einen bestimmten pH-Wert und eine Ionenstärke gültig. Eine Extrapolation auf andere experimentelle Parameter ist kaum möglich. Aus diesem Grund versucht ein anderer Modellierungsansatz diese variablen Parameter aus der Gleichgewichtskonstanten zu eliminieren. Im Ladungsneutralitätsmodell wird durch die Einführung der „Loading-Capacity“ (LC) eine Korrektur der Komplexbildungskonstanten bezüglich der Ionenstärke, des pH-Wertes sowie weiterer experimenteller Faktoren durchgeführt. Die so erhaltenen $\log \beta$ -Werte sind unabhängig von diesen Parametern. Allerdings wird hier der konditionelle Charakter von den Komplexbildungskonstanten auf den Korrekturfaktor, die LC, verlagert. Möchte man die experimentell ermittelten $\log \beta$ -Werte zu einer Extrapolation von weiteren Daten verwenden, benötigt man die LC für die Bedingungen, auf die man extrapolieren möchte.

2.5.1 Das log K-Modell

Die Komplexbildungsreaktion eines Metalls mit Huminsäure kann als Neutralisation der Ionenladung des Metalls durch die Huminsäure angesehen werden. Bei sehr geringen Metallkonzentrationen werden mononukleare Komplexe als einzige existierende Spezies angesehen. Im log K-Modell [Kim96, Sei01] wird die Komplexbildungskonstante mit Hilfe des MWGs bestimmt. Man vernachlässigt, dass die Metalle meist als Aqua-Komplexe vorliegen und geht formal von Me^{z+} Metallkationen aus. Andere in der Lösung vorhandene Anionen, wie z.B. das nach Einstellen der Ionenstärke vorhandene ClO_4^- , können ebenfalls Komplexe bilden. Da die Komplexbildungskonstanten von ClO_4^- meist sehr klein sind, werden sie ebenfalls nicht berücksichtigt. Vor allem beim Arbeiten in höheren pH-Bereichen spielen Hydroxo- und Carbonatospezies eine Rolle. In grundwasserrelevanten pH-Bereichen und dem in dieser Arbeit häufig verwendeten Bereich um pH 5 sollte die Bildung dieser Spezies jedoch keine Rolle spielen.

Die Konzentration der freien, nicht komplexierten Huminsäure $[HS]_f$ wird über das Ladungsneutralitäts-Modell berechnet. In diesem Modell wird angenommen, dass im Verlauf einer Neutralisation der Ladung von Metallionen eine gewisse Anzahl potentiell komplexbildungsfähiger Stellen am Liganden abhängig von der Ladung des Metalls besetzt werden. Dabei wird diese Anzahl zur Metallneutralisation benötigter Stellen als eine Huminsäureeinheit angesehen. Die Komplexbildungsreaktion ergibt sich zu:



Dabei stellen Ln^{z+} das freie, nicht komplexierte Metall, HS die Huminsäure und LnHS den hypothetischen 1:1 Metallkomplex dar. Somit wird die Komplexbildungskonstante K ausgedrückt als:

$$K = \frac{[LnHS]}{[Ln^{z+}]_f \cdot [HS]_f}$$

Die Konzentrationen des huminsäurekomplexierten Metalls $[LnHS]$ und des freien Metalls $[Ln^{z+}]_f$ können über verschiedene Methoden bestimmt werden. Oft wird dabei nur $[Ln^{z+}]_f$ bestimmt. $[LnHS]$ ist durch Subtraktion von $[Ln^{z+}]_f$ von der ursprünglich eingesetzten Metallkonzentration zugänglich. Dabei wird allerdings nicht berücksichtigt, dass sich auch Verluste aus Messfehlern der Analysenmethode ergeben können und es liegt häufig eine Unterbestimmung an freiem Metall vor. Auch eine Überbestimmung ist möglich wenn z.B. kleinere Huminsäurefraktionen als freies Metall mitbestimmt werden (siehe *Kap. 3.2.1*). Bei der Quantifizierung sowohl der komplexierten als auch der nicht komplexierten Spezies in einem Analysenschritt können diese Fehler minimiert werden. Dies wird z.B. mit der CE-ICP-MS Speziationsanalytik erreicht.

Die freie Huminsäurekonzentration $[HS]_f$ errechnet sich aus der Differenz zwischen eingesetzter Huminsäurekonzentration $[HS]_t$ und $[LnHS]$ mit:

$$[HS]_f = \frac{\{HS\} \cdot PEC \cdot LC}{z}$$

Da Huminsäure keine definierte Molmasse besitzt, muss die für die Berechnungen benötigte Konzentration $[HS]_f$ mit der Einheit mol/l über die Massenkonzentration $\{HS\}$ in g/l und die Protonenaustauschkapazität PEC bestimmt und gegebenenfalls durch die Ladungskapazität LC (siehe *Kap. 2.5.2*) korrigiert werden. Die PEC ergibt sich aus potentiometrischer Säure/Base-Titration für gereinigte Aldrich-Huminsäure zu 5,0(1)meq/g HS [Zei03]. Da die untersuchten Metalle Eu und Gd in Lösung dreifach positiv geladen vorliegen und sie somit formal in der Lage sind, drei „Huminsäureliganden“ zu belegen, wurde als Gesamtkonzentration an Huminsäure bei diesem Ansatz ein Drittel der Protonenaustauschkapazität zugrunde gelegt. Für den Fall einer eingesetzten Huminsäurekonzentration von 25mg/l, einer PEC von 5meq/g, einer LC von 1 (100% Belegung möglich) und einer Metallladung von +3 ergibt sich eine Konzentration von $[HS]_f=41,67\text{mmol/l}$.

K bzw. der log K-Wert hängt stark von pH-Wert, Ionenstärke, Metallkonzentration und Art des Komplexliganden ab. Dennoch können auch die aus diesem Modell enthaltenen Werte zumindest für ungefähre Vergleiche herangezogen werden. Die

Schwankungen durch variierende Versuchsbedingungen ändern die Komplexbildungskonstante $\log K$ nur in einem relativ geringen Maß, da es sich um eine logarithmische Größe handelt.

2.5.2 Die Ladungskapazität

Um die Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten von den experimentellen Bedingungen aufzuheben, haben Kim et al. [Kim96] das Ladungsneutralitätsmodell (LNM) entwickelt. Die Speziation der Metalle in Lösungen mit Huminsäure ist neben den eingesetzten Konzentrationen von Faktoren wie pH-Wert, Ionenstärke und Art der Huminsäure abhängig. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt beispielsweise dazu, dass mehr funktionelle Gruppen an der Huminsäure deprotoniert werden, was die Komplexierungsfähigkeit verstärkt. Steigende Ionenstärke in der Lösung hingegen führt zu einem Abschirmungseffekt. Die negativ geladenen funktionellen Gruppen werden von einer Wolke aus positiv geladenen Gegenionen, z.B. Na^+ aus NaClO_4 , umgeben und aufgrund dieser Abschirmung der Komplexierung entzogen. Bei der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten steht also immer nur ein bestimmter Teil der über die PEC erfassten funktionellen Gruppen zur Verfügung. Durch die Einführung der Ladungskapazität („Loading Capacity“, LC), die für eine bestimmte Huminsäure, ein bestimmtes Metall und definierte Werte von Ionenstärke und pH-Wert gilt, werden diese Variablen aus der Komplexbildungskonstanten eliminiert. Die experimentell zu ermittelnde LC gibt den Prozentsatz der für die Komplexierung zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen. Die LC ist folgendermaßen definiert:

$$LC = \frac{[\text{Me}^{z+}]^*}{[\text{HS}(z)]_t}$$

$[\text{Me}^{z+}]^*$ ist dabei die maximal komplexierbare Metallkonzentration und $[\text{HS}(z)]_t$ die aus der PEC bestimmte und auf die Ladung z des Metalls bezogene, eingesetzte Konzentration an Huminsäure. Mit der LC kann man nun Komplexbildungskonstanten für Metallhumate errechnen, die unabhängig von pH-Wert, Ionenstärke und anderen Parametern sind.

Die konditionellen Komplexbildungskonstanten β , die man auf der Grundlage des Ladungsneutralitätsmodells ermittelt, werden analog zur Komplexbildungskonstante K berechnet.

$$\beta = \frac{[MeHS(z)]}{[Me^{z^+}]_f \cdot [HS(z)]_f}$$

Hierbei steht $[MeHS(z)]$ für die Konzentration an Metallumat, $[HS(z)]_f$ für die Konzentration an freien Huminsäureliganden und $[Me^{z^+}]_f$ für die Konzentration an nicht komplexierten Metallionen.

Die Konzentration an $[HS(z)]_f$ ergibt sich aus:

$$[HS(z)]_f = [HS(z)]_t \cdot LC - [MeHS(z)]$$

Somit errechnet sich die konditionelle Komplexbildungskonstante β zu

$$\beta = \frac{[MeHS(z)]}{[Me^{z^+}]_f \cdot [HS(z)]_t - [MeHS(z)] \cdot [Me^{z^+}]_f}$$

Zur Bestimmung der LC führt man eine Versuchsreihe durch, bei der die Gesamtmenge an Metall bis hin zur Ausfällung der Huminsäure und darüber hinaus gesteigert wird. Durch geeignete Auftragung (in dieser Arbeit nicht ausgeführt, [Kim96]) erhält man eine Gerade, deren Steigung der LC entspricht. Der Achsenabschnitt ergibt die negative, reziproke konditionelle Komplexbildungskonstante β .

Der ermittelte LC -Wert gilt ausschließlich für eine bestimmte Huminsäure bei konstanter Ionenstärke und konstantem pH-Wert. Die Änderungen der Komplexbildungskonstanten K , die sich aus variierenden Versuchsbedingungen ergeben, werden durch die Korrektur mit der Ladungskapazität zur konditionellen Komplexbildungskonstante β lediglich von K auf den Korrekturfaktor LC übertragen. Vergleicht man also $\log \beta$ -Werte miteinander, so können diese identisch erscheinen.

Die zugehörigen LC-Werte können jedoch erheblich voneinander abweichen. Diese sollten zu Vergleichszwecken also immer mit angegeben werden. Durch ein Heranziehen der log K-Werte, welche sich direkt mit den Versuchsbedingungen verändern, erübrigt sich die Angabe von LC-Werten. Da der Umgang mit dem Ladungsneutralitätsmodell in der Huminsäureforschung jedoch weit verbreitet ist, wird auch im Rahmen dieser Arbeit häufiger Bezug darauf genommen, um die Vergleichbarkeit mit anderen Arbeiten zu ermöglichen.

3 Experimentelle Methoden

In einem so vielschichtigen Modellsystem, wie dem in dieser Arbeit untersuchten, reicht es nicht aus, sich auf eine einzige, klassische Analysenmethode zu verlassen. Um die komplexen Vorgänge zu erfassen, sind eingehende Versuche in den drei zugrunde liegenden binären Teilsystemen notwendig, jedes mit seinen eigenen, spezifischen Fragestellungen und damit verbundenen experimentellen Methoden. Im binären System 1, **Huminsäure/Kaolinit** (nicht expliziter Gegenstand dieser Arbeit, wurde in [Now04] abgehandelt), kam vor allem die Messung des Kohlenstoff-Gehalts (TOC-Analytik) zum Einsatz, um den Huminsäuregehalt von Lösungen zu bestimmen. Die Messwerte der beiden anderen binären Systeme sind durch Metallanalytik und Metallspeziationsanalytik zugänglich. Für das binäre System 2, **Metall/Huminsäure**, wurde eine Kopplung aus Kapillarelektrophorese (CE) und induktiv gekoppeltem Plasma mit (Quadrupol-) Massenspektrometrie (ICP-MS) aufgebaut und verbessert (siehe *Kap. 4.1*). Mit dieser Methode ist eine Metallspeziation, sowie nach bestimmten Modifikationen (siehe *Kap. 4.1.7*) auch eine Huminsäureanalytik möglich. Im binären System 3, **Metall/Kaolinit**, sowie im ternären System kam schließlich die Metallbestimmung via ICP-MS zum Einsatz.

3.1 Apparative Analysemethoden

3.1.1 Kapillarelektrophorese

Gegen Ende der 70er Jahre entwickelt, stellt die Kapillarelektrophorese (CE) heute neben der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) eines der wichtigsten Routineanalysenverfahren im biomolekularen aber auch im Bereich der anorganischen Analytik dar. Die Übertragung technischer Innovationen und Erfahrungen von der HPLC auf die CE, hat die Entwicklung der CE zu einem weitgehend automatisierten Verfahren sehr beschleunigt [Eng93]. Das zentrale Element der CE ist die Quarzkapillare. Sie besitzt an der Außenseite zum Schutz vor Bruch und sonstigen Beschädigungen eine Polyimidbeschichtung. Ihr innerer Durchmesser liegt üblicherweise bei 25 bis 100 μm , die Kapillarlänge beträgt 20 bis 100cm. Die Kapillare ist bei einem Trennvorgang mit Grundelektrolyt gefüllt und taucht mit beiden Enden in ein Elektrolytreservoir (siehe *Abb. 9*) ein.

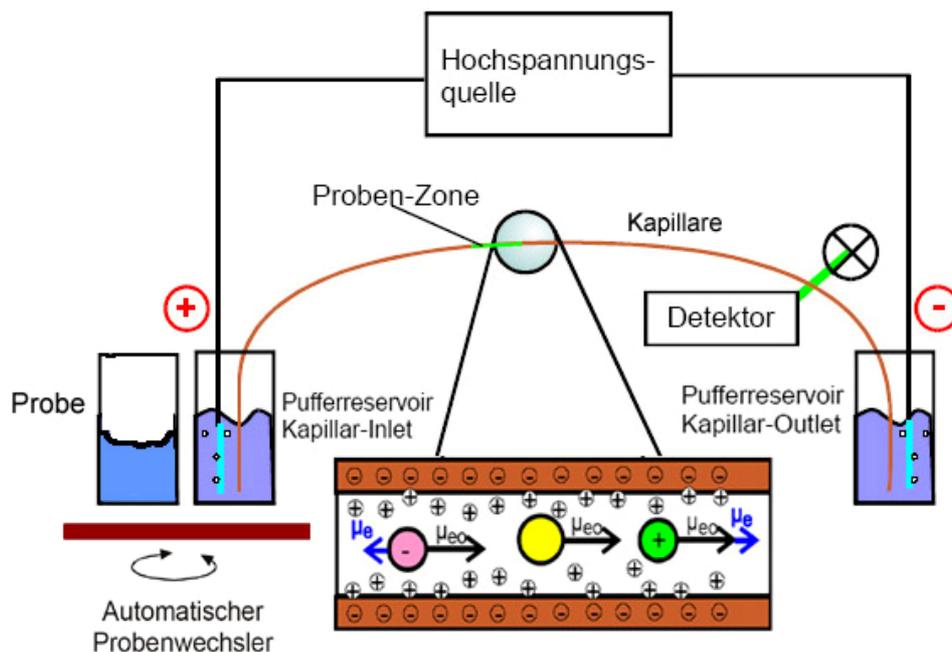


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer nicht modifizierten Kapillarelektrophoreseapparatur [Eng93]

An einem Kapillarende wird eine Hochspannung von bis zu 30kV angelegt und über das andere Ende abgeleitet. Die Injektion der Probe kann hydrodynamisch erfolgen, also durch eine Druckdifferenz zwischen Kapillareinlass und Kapillarende, oder elektrokinetisch durch Anlegen einer Spannung. Das Probenvolumen liegt gewöhnlich in beiden Fällen im Nanoliterbereich. Im Allgemeinen erfolgt die Injektion am anodischen Ende der Kapillare. Durch eine elektrokinetische Aufgabe würden also bevorzugt Kationen in dieses Ende der Kapillare hineinwandern. Die Detektion kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Bei der UV-Detektion tritt UV-Strahlung durch eine Stelle der Kapillare, an welcher der Polyimidfilm z.B. durch Hitzeeinwirkung entfernt wurde. Die Kapillare dient als „Küvette“. Aufgrund der für eine optische Detektion sehr geringen Schichtdicke ergibt sich eine mäßige Konzentrationsempfindlichkeit [Eng93]. Durch Verlängerung des Lichtweges könnten Verbesserungen erreicht werden, hierzu werden z.B. „Z-Zellen“ eingesetzt, die längs des Kapillarflusses durchstrahlt werden können. Auch der Einsatz von Fluoreszenzdetektoren kann die Nachweisgrenzen senken. Weiterhin sind direkte Detektionsmethoden (Probe ist UV-absorbierend bzw. fluoreszierend) im Gegensatz zu den universell einsetzbaren indirekten Methoden, bei denen z.B. ein UV-absorbierender Hintergrundelektrolyt verwendet wird, empfindlicher. Bei direkten

Methoden nehmen in Probenzonen die UV-Absorption bzw. die Fluoreszenz zu, bei indirekten nehmen sie ab. Als Lichtquelle werden Deuteriumlampen oder auch lichtstarke Laser genutzt, welche allerdings nur in bestimmten Wellenlängenbereichen nutzbar sind. Auch Leitfähigkeitsdetektoren sind bei geladenen Teilchen einsetzbar. Beim Nachweis von Analyten entsprechender optischer oder elektrochemischer Eigenschaften ist bereits mit diesen Methoden eine Speziationsanalytik [Val99] bzw. das Arbeiten in sehr geringen Konzentrationsbereichen [Joh03] möglich. Für spezielle Anwendungsbereiche im Spurenbereich ist die Kopplung von Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie (CE-MS-Kopplung) eine äußerst leistungsfähige Analysenmethode, die die Vorteile beider Einzelmethoden vereint (siehe *Kap. 3.1.3*).

Die großen Stärken der CE liegen in ihrer hohen Trennschärfe und Trenneffizienz. Dies ist bedingt durch ein kolbenförmiges Strömungsprofil in der Kapillare bei Transport über den elektroosmotischen Fluss (EOF, siehe unten). Bandenverbreiterungen durch ein parabolisches Strömungsprofil wie in der HPLC, treten nur dann auf, wenn während der Trennung mit Druck gearbeitet wird. Bei Trennungen mit der CE wurden theoretische Bodenzahlen bis zu 10 Millionen pro Meter ermittelt [Her90].

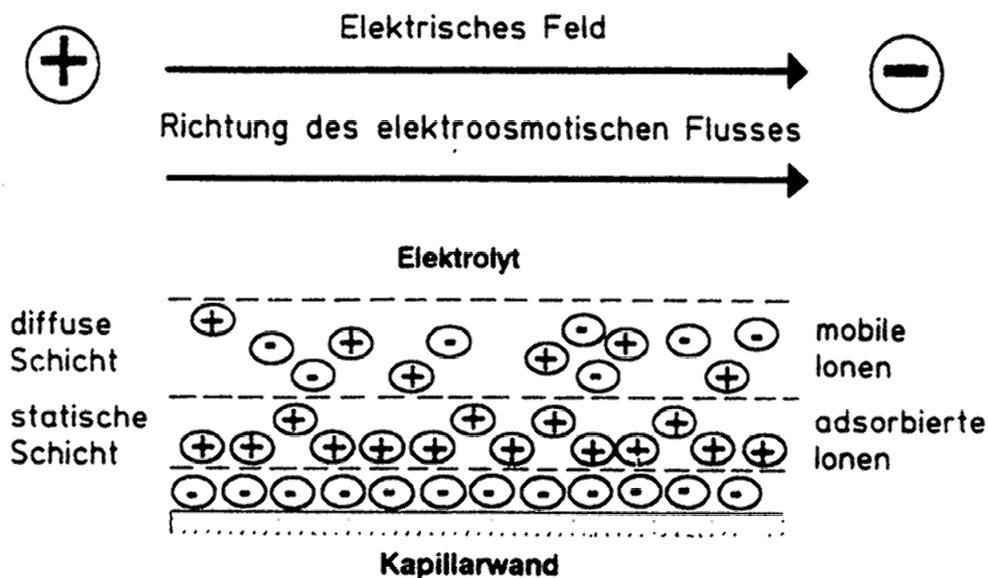


Abb. 10: Schematische Darstellung des Zustandekommens des elektroosmotischen Flusses (EOF)

Die Entstehung des EOF hängt mit der Verwendung von Quarzkapillaren zusammen. Bei entsprechender Vorkonditionierung liegen die Silanolgruppen der Quarzkapillare deprotoniert vor (*Abb. 10*). Ihre negative Ladung wird durch positiv geladene Ionen aus der Elektrolytlösung kompensiert. In der Nähe der Kapillarwand bildet sich eine diffuse Schicht mit Kationenüberschuss. Das Zetapotential sinkt dabei auf dem Weg zur Kapillarmitte ab. Die zur Kapillarwand hin positiv geladene Flüssigkeitssäule bewegt sich bei Anlegen der Hochspannung zur Kathode hin. Die Detektion erfolgt daher gewöhnlich nahe dem kathodischen Ende der Kapillare. Ungeladene Bestandteile der Lösung wandern mit der gleichen Geschwindigkeit wie der EOF zur Kathode. Kationen werden beschleunigt, da sich zu ihrer durch die angelegte Spannung bedingten Migrationsgeschwindigkeit der EOF hinzuaddiert. Kationensignale erscheinen im Elektropherogramm zeitlich *vor* elektroneutralen Substanzen wie z.B. dem Wasser aus der Probenzone. Bei ausreichend großem EOF werden Anionen auch zur Kathode transportiert, obwohl sie durch ihre Eigenmigration zur Anode hin bewegt werden. Anionensignale erscheinen im Elektropherogramm zeitlich *nach* elektroneutralen Substanzen. Schnellere Anionen, wie z.B. die Aldrich-Huminsäure, sind in der Lage, dem EOF entgegen zu wandern. Sie wandern verlangsamt zur Anode und entziehen sich der kathodischen Detektion. Um solche Anionen dennoch nachweisen zu können, stehen verschiedene Analysenstrategien zur Verfügung. Durch Umpolung der Hochspannung kehren sich die Wanderungsverhältnisse um, und die Anionen können nun auf der anodischen Kapillarseite detektiert werden. Zusätzlich kann der EOF umgekehrt werden. Die Silanolgruppen werden dazu mit ionischen Detergentien belegt. Dadurch ist die Flüssigkeitssäule in der Kapillare nach außen hin negativ geladen und wandert zur Anode. Eine Beschleunigung der Probenionen ermöglicht eine schnellere Analyse, kann jedoch die Trennschärfe negativ beeinflussen. Auch möglich ist die Anlegung eines Drucks in Richtung Kathode zusätzlich zur Hochspannung. So findet noch immer die Trennung durch unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Probenbestandteile statt und alle Analyten können kathodisch detektiert werden.

Bei der CE können alle bekannten elektrophoretischen Trennmethoden angewandt werden. Die EOF-betriebene Ausschlusschromatographie in gelgefüllten Kapillaren kam im Rahmen des Humangenom Projektes [Gre06] zum Einsatz und verhalf der

CE zu großer Aufmerksamkeit. Die elektrophoretische Trennung ungeladener Substanzen mit Hilfe von Mizellenbildnern wurde an der CE entwickelt und bietet weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten [Eng94, Hei90]. Auch Trennungen von Enantiomergemischen, mit Hilfe chiraler Selektoren, wurden beschrieben [Dun97]. Die Kapillarzonenlektrophorese (CZE) ermöglicht eine Auftrennung der Analysenbestandteile nach ihren unterschiedlichen Masse-Ladungsverhältnissen. Damit bietet sie eine Alternative zur in der HPLC angewandten Größenausschlusschromatographie (SEC), bei der eine Trennung rein über die Molekülgröße erfolgt. In den meisten Fällen zeigen Elektropherogramme von Huminsäure einen breiten Buckel ohne signifikante Einzelsignale [Rig94]. Für eine weitere Differenzierung müssen spezielle Elektrolytgemische, wie der zur Überprüfung der Iodierung (siehe *Kap. 4.1.7*) eingesetzte Borat/Citrat-Puffer verwendet werden. Das dabei entstehende Humat zeigt aufgrund von Deprotonierung eine breite Verteilung der Mobilitäten der Huminsäurebestandteile.

3.1.2 Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Grundkomponenten der ICP-MS sind das induktiv gekoppelte Plasma als Ionisierungseinheit, das Interface zwischen dem ICP und dem Massenspektrometer, die Ionenoptik, der Massenanalysator und der Detektor. *Abb. 11* zeigt eine Skizze des prinzipiellen Aufbaus.

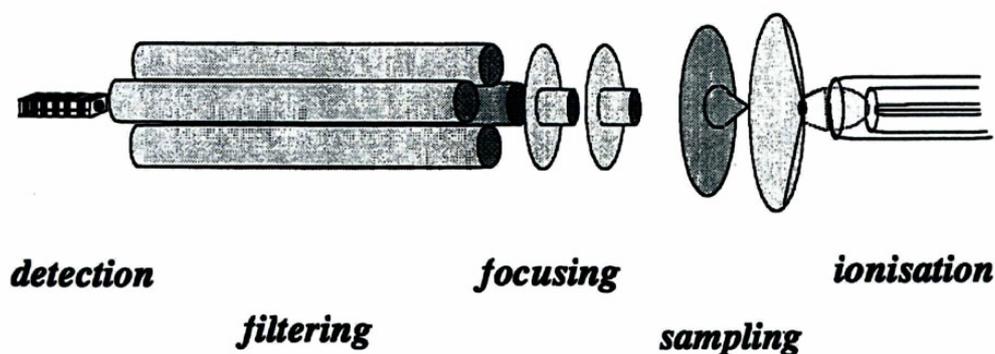


Abb. 11: Schematischer Aufbau der ICP-MS , mit Plasmafackel, Interfacebereich, Ionenoptik, Quadrupol-Massenanalysator und Detektor (von rechts nach links) [PQ96]

Das induktiv gekoppelte Plasma stellt eine sehr harte Ionisierungsmethode dar [Tho01a], die zu einer nahezu vollständigen Zerlegung der eingebrachten Probe in die Atome und zu deren Ionisierung führt. Das Plasma wird erzeugt, indem ein

Argongasstrom beim Zünden zunächst durch eine Glimmentladung teilweise ionisiert wird. Die so entstandenen Argonionen und Elektronen werden dann durch ein über eine Kupferspule auf das Gas übertragenes Hochfrequenzfeld beschleunigt, wobei durch Stöße mit Argonatomene neue Ionen und freie Elektronen erzeugt werden. Es werden Temperaturen von ca. 7000°C erreicht, die genügen, um die Elemente der meisten Proben nahezu vollständig zu ionisieren. Dadurch ergibt sich eine hohe Empfindlichkeit aber auch ein auf reine Elementanalytik eingeschränkter Einsatzbereich. Die Hochfrequenzleistung beträgt je nach Gerät zwischen 900 und 1800Watt.

Die Spule befindet sich am Ende der Plasmafackel, die aus Quarzglas gefertigt ist und aus drei konzentrischen Rohren mit Einlässen für Argongasströme besteht. Das äußere der drei Rohre transportiert die Hauptmenge des Argongases, das Plasma- oder Kühlgas. Dort werden hohe Gasflüsse von zumeist 10 bis 18l/min Argon eingestellt, was auch zur Kühlung der Plasmafackel dient und ein Schmelzen verhindert. Die Probe wird mit Gasflussraten von 0,5 bis 2l/min durch das innere Rohr in das Plasma eingebracht und gelangt somit in den zentralen Bereich des Plasmas. Über das mittlere der drei Rohre wird zusätzlich ein Hilfsgasstrom von normalerweise etwa 1l/min Argon zur Stabilisierung des Plasmas zugeführt.

Die unter Atmosphärendruck im induktiv gekoppelten Plasma erzeugten Ionen müssen in das durch Turbopumpen erzeugte Hochvakuum des Massenspektrometers überführt werden. Dies wird über ein zweistufiges Interface mit einem durch eine Drehschieberpumpe erzeugten Zwischenvakuum (ca. 1mbar) erreicht (*Abb. 12*). Die im Plasma erzeugten Ionen gelangen durch die runde Öffnung des äußeren „Sampler-Cones“ (meist ca. 1mm Durchmesser) in den Bereich des Zwischenvakuum und anschließend durch die Öffnung des inneren „Skimmer-Cones“ (ca. 0,7mm Durchmesser) in ein Hochvakuum von etwa 10^{-6} bis 10^{-8} mbar. Die Cones sind wegen der starken thermischen und chemischen Belastung austauschbare Metallwerkstücke, deren Öffnungen in Richtung des Plasmas spitz zulaufen. Zumeist sind sie aus Nickel, seltener aus Platin (z.B. für stark säurehaltige Proben), Aluminium oder anderen Metallen bzw. Legierungen, gefertigt.

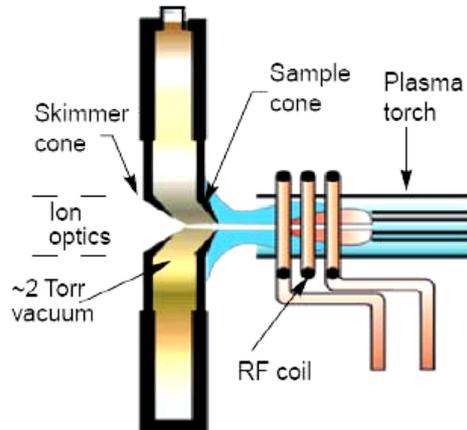


Abb. 12: Interfacebereich der ICP-MS [Tho01b]

Die Ionenoptik besteht aus mehreren Elektroden und dient dazu, den Ionenstrom möglichst vollständig aus dem Interfacebereich in den Massenanalysator zu überführen [Tho01c]. Die Ionen sollen möglichst vollständig, fokussiert und mit einheitlicher Geschwindigkeit in den Analysator eintreten, damit eine gute Empfindlichkeit und Auflösung bei niedrigem Untergrund über den gesamten Massenbereich gewährleistet werden kann [Eva92]. Zudem werden durch gezielte Ablenkung der Ionen um ein lichtundurchlässiges Bauteil herum Photonen daran gehindert, den Detektor zu erreichen, um einen möglichst geringen Untergrund zu erhalten [PQ96].

Die kommerziell erhältlichen ICP-MS Instrumente sind überwiegend mit Quadrupol-, Flugzeit (Time Of Flight, TOF)- oder doppelt fokussierenden Sektorfeld-Massenanalysatoren ausgestattet [Die02]. Weiters die meisten Geräte nutzen nach wie vor Quadrupol-Massenanalysatoren, da die Auflösung ausreicht, um im gewünschten Massenbereich von etwa 5 bis 250 ganze Massen und damit verschiedene Isotope mit um ca. 1amu unterschiedlichen Massen voneinander zu unterscheiden. Die Stärken des Quadrupols sind Robustheit, stabile Massenkalisierung, schnelle Scangeschwindigkeit, günstiger Preis, und eine gute Empfindlichkeit. Sektorfeld-Instrumente werden meist eingesetzt, wenn eine höhere Auflösung wegen spektraler Interferenzen benötigt wird, wenn bei reduzierter Auflösung höhere Empfindlichkeiten benötigt werden oder wenn Isotopenverhältnisse gemessen werden sollen. Den Stärken der Sektorfeld-Instrumente stehen der höhere Anschaffungspreis, langsamere Scangeschwindigkeiten, eine größere Anfälligkeit

und ein größerer Raumbedarf entgegen [Pro00]. Die Stärke von TOF-Systemen [Bal03] liegt in ihrer Schnelligkeit (bis zu 20000 komplette Spektren pro Sekunde), welche besonders bei kleinen Probenmengen und bei kurzen transienten (zeitaufgelösten) Signalen von großem Vorteil ist.

Die meisten Geräte sind mit Photomultiplier-Detektoren ausgestattet, die häufig simultan oder sequentiell in zwei unterschiedlich empfindlichen Modi arbeiten können, so dass ein linearer Messbereich von bis zu 10 Größenordnungen zur Verfügung steht [Tho02].

3.1.3 Kopplung von CE und ICP-MS

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist es, eine Speziationsanalytik zur Bestimmung der Eu- und Gd Spezies in huminsäurehaltigen Lösungen zu entwickeln. Apparativ wird dies durch die Kopplung einer Kapillarelektrophorese (CE)-Apparatur an ein induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)-Instrument erreicht (ähnlich z.B. in [Mic04, Son04, Pra99]). Dadurch sollen die Vorteile der CE, wie hohe Trennschärfe, geringe Probenvolumina und ihre Fähigkeit zur Trennung von Teilchen aufgrund ihrer Ladung mit der außerordentlich hohen Nachweisempfindlichkeit der ICP-MS verknüpft werden. Zur Überführung des Flüssigkeitsstroms aus der CE in ein im Plasma der ICP-MS ionisierbares Aerosol ist der Aufbau eines Interfaces notwendig. Weiterhin müssen die beiden Grundapparate für die Kopplung angepasst werden. Alternativ ist auch eine Kopplung der CE an ICP-OES für Elemente möglich, die eine optische Quantifizierung erlauben [Ole95].

3.1.3.1 Modifizierung der CE

Die Kapillare aus dem ursprünglich in sich geschlossenen CE-System muss für die Überführung in das Interfacebauteil aus dem CE-Gehäuse herausverlegt werden. Es kann weiterhin eine Standard-Cartridge verwendet werden, deren anodische Seite normal angeschlossen bleibt (*Abb. 13*, linker Anschluss). Von dort aus wird die Kapillare, geschützt durch PE- und PTFE-Schläuche, in das Interface geführt. Die kathodische Seite der Cartridge ist stillgelegt und dient nur zur Gewährleistung des Kapillar-Kühlkreislaufs innerhalb der CE (*Abb. 13*, rechter Anschluss). Alternativ stehen modifizierte Cartridges zur Verfügung, bei welchen der ursprüngliche (bei

unmodifizierten Systemen) Eingang stillgelegt ist und die Kapillare über den ursprünglichen Ausgang aus der CE geführt wird. Die Spannung muss bei einer solchen Lösung umgepolt werden und es existiert keine Kapillarkühlung mehr. Der Vorteil ist die Möglichkeit des Einsatzes einer kürzeren Kapillare.



Abb. 13: Einblick in die modifizierte Beckman CE-Apparatur, zu sehen sind Probensammler, Kapillar-Cartridge und die Herausführung der Kapillare in den Interfacebereich (rechts)

Die in der CE verbaute Deuteriumlampe, deren Licht im Normalbetrieb die Kapillare durchstrahlt und so eine UV-Detektion ermöglicht, wurde stillgelegt. Pläne, die Kapillare innerhalb der CE am Detektor vorbeizuführen und somit z.B. eine duale Bestimmung von Huminsäure durch UV-Absorption und ICP-MS zu erreichen, wurden fallen gelassen. Im Gegenzug hätte man auf die Kapillarkühlung verzichten müssen, es wären Umbauten am Probensammler notwendig gewesen und die Kapillarlänge hätte vergrößert werden müssen. Alternativ wäre die Zwischenschaltung eines UV-Detektors nach der CE und vor dem ICP-MS-Interface möglich, welche eine im Vergleich zum ICP-MS-Signal zeitversetzte UV-Absorptionsmessung ermöglichen würde.

Schließlich muss dafür gesorgt werden, dass das kathodische Kapillarende, welches sich im Interfacekasten befindet, über ein Erdungskabel (Abb. 13, blaues Kabel rechts) mit der CE verbunden wird. Somit wird der Stromkreis mit den an der Anode angelegten +30kV geschlossen.

Eingesetztes CE-System:**Beckman Coulter P/ACE® MDQ**

Kapillare: 70 cm x 75 µm i.D., Material: Quarz, ohne inneres Coating

Trenntemperatur: 25°C, geregelt, nur innerhalb des CE-Gehäuses

Spannung: +30 kV

3.1.3.2 Aufbau des CE-ICP-MS-Interfaces

Zwischen CE und ICP-MS ist ein Interface geschaltet, welches mehrere Aufgaben übernimmt (*Abb. 14*, blau erleuchteter Kasten rechts). Der Flüssigkeitsstrom, der von der CE durch die Kapillare fließt, muss zerstäubt werden, um als Aerosol in die ICP-MS zu gelangen.

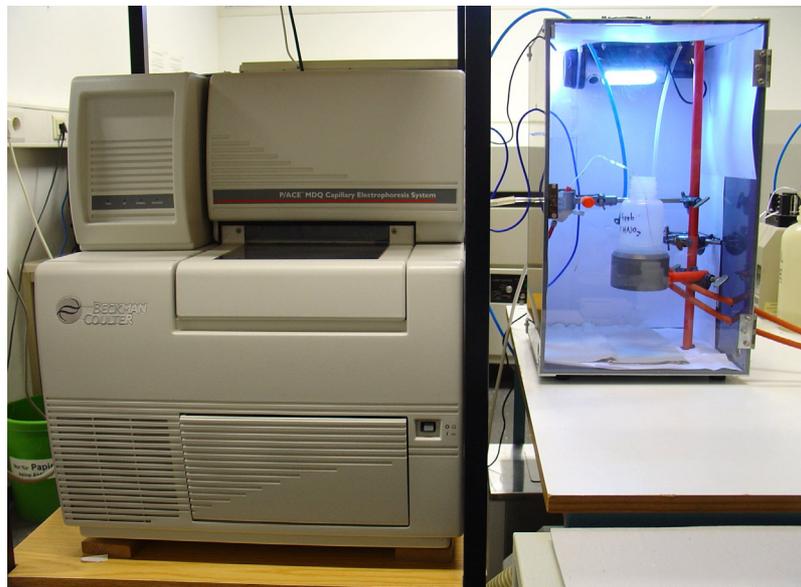


Abb. 14: Beckman CE-Apparatur (links) und beleuchtetes ICP-MS-Interface (rechts)

Der eingesetzte Micromist Zerstäuber vom Typ E-H005 benötigt für eine gleichmäßige Zerstäubung einen relativ konstanten Fluss von ca. 50 µl pro Minute. Dieser kann nicht alleine durch die von der Kapillare kommende Flüssigkeit gewährleistet werden (während einer CE-Trennung etwa 1,5 µl/min); eine „Aufstockung“ auf die richtige Menge ist notwendig. Erreicht wird dies durch die Anbindung des Kapillarendes über einen PTFE-Schlauch an ein PE-Werkstück (siehe *Abb. 15*, links), das über einen weiteren Schlauch mit relativ großem Innendurchmesser mit einem Behälter mit Makeup-Flüssigkeit (siehe unten) verbunden ist. Vom PE-Werkstück bis zum Zerstäuber ist die Kapillare von einem

PTFE-Schlauch ummantelt (Abb. 15). So wird vom Zerstäuber ohne zusätzliche Pumpe immer die richtige Gesamtmenge an Flüssigkeit angesaugt und zerstäubt. Der Flüssigkeitspegel im Vorratsbehälter sollte sich auf ähnlichem Niveau befinden wie der Zerstäuber, so dass keine größeren Druckunterschiede auftreten. Die Makeup-Flüssigkeit enthält 2% HNO_3 , um ein Adsorbieren von Probenionen am Zerstäubereingang zu verhindern. Weiterhin enthalten sind 4ppm Ho, welches zum ICP-MS Tuning (Optimierung der Geräteempfindlichkeit über Einstellen der Plasmafackel und der Ionenlinsen zu Beginn jeder Messung), als interner Standard zum Ausgleich schwankender Geräteempfindlichkeit und zur Überprüfung der Zerstäubung allgemein dient.

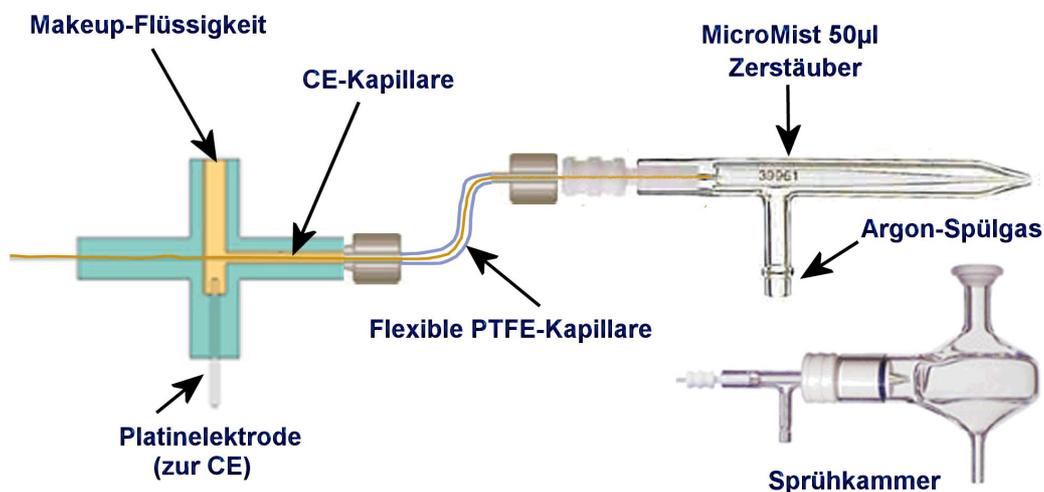


Abb. 15: Schematische Zeichnung des CE-ICP-MS-Interfaces

Das von der CE kommende Erdungskabel zur Schließung des Stromkreises mündet ebenfalls in dem PE-Werkstück, durch welches die Kapillare durchgeführt wird (Abb. 15). Die Platinelektrode wird von der säurehaltigen Makeup-Flüssigkeit umspült. Somit ist der Stromfluss von der Elektrode bis zum Kapillarende, das sich direkt vor dem Zerstäubereingang befindet, gewährleistet. Vom PE-Werkstück aus wird die Kapillare über einen flexiblen PTFE-Schlauch, der die Montage im Interfacekasten erleichtert, an den Micromist-Zerstäuber herangeführt (siehe Abb. 16, linkes Bild). Es ist von großer Wichtigkeit, dass die Kapillare genau positioniert wird. Befindet sie sich zu weit weg vom Zerstäubereingang, führt dies zu Signalverbreiterungen aufgrund der längeren Strecke, auf der Durchmischung mit Makeup-Flüssigkeit stattfinden kann [Son03]. Außerdem steigt die Gefahr von Wandabsorption die zu

Tailing im Elektropherogramm sowie verringerter Nachweisempfindlichkeit führt. Positioniert man die Kapillare zu dicht am konisch zulaufenden Zerstäubereingang, so wird das Ansaugen der Makeup-Flüssigkeit gestört und es kann zu einer Sogwirkung am Kapillarende kommen, was eine erhöhte Flussgeschwindigkeit bei der CE-Trennung zur Folge hat. Aufgrund der frei hängenden, offenen Bauweise der Interfacebauteile, kann die Position der Kapillare sehr genau beobachtet und nach Erfahrungswerten korrigiert werden (siehe *Abb. 16*, rechtes Bild).

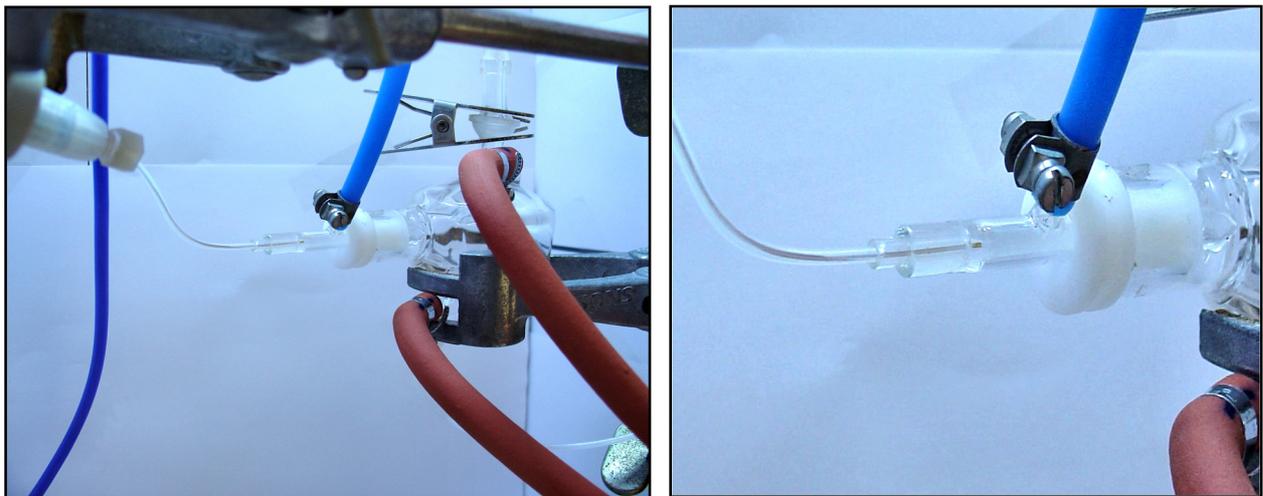


Abb. 16: Verlauf der CE-Kapillaren im Teflonschlauch mit Makeup-Flüssigkeit vom Interfacestück mit Makeup-Zufuhr und Anschluss an die Hochspannungsversorgung zum Zerstäuber (links) und Ausschnittvergrößerung (genaue Positionierung der Kapillare gut zu erkennen, rechts)

Der Zerstäuber vernebelt in eine Cyclonic-Sprühkammer mit wassergekühltem Mantel. Zurückbleibende Flüssigkeit wird nach unten abgepumpt. Als Zerstäubergas dient Argon mit einem durch einen externen mass flow controller der Firma Alicat Scientific geregelten Fluss von etwa 0,8l/min (*Abb. 16*. blauer Schlauch).

3.1.3.3 Anschluss an die ICP-MS

Am oberen Ende der Sprühkammer ist ein etwa 1,5m langer PTFE-Schlauch von 3mm Innendurchmesser angeschlossen, der die Interfacebox mit dem ICP-MS Instrument verbindet. Durch ihn wird das vom Zerstäuber gebildete Aerosol direkt in den mittleren Gaskanal der Plasmafackel der ICP-MS eingebracht (*Abb. 17* und *Abb. 18*).

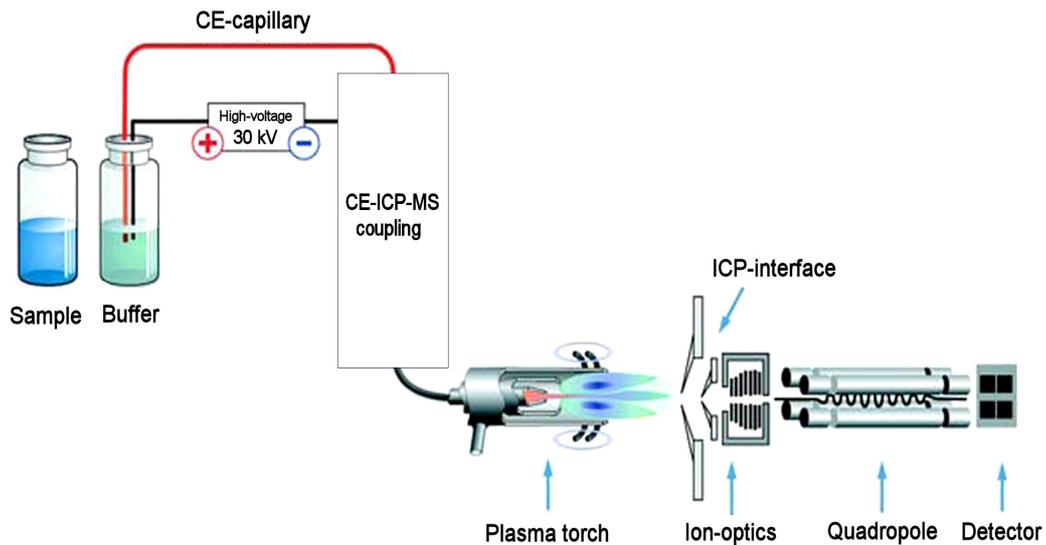


Abb. 17: Schematische Darstellung der gesamten CE-ICP-MS-Kopplung

Der Innendurchmesser wurde bewusst sehr klein gewählt, um eine Signalverbreiterung auf dem Transportweg zu vermeiden. Für ein ordnungsgemäßes Arbeiten des Zerstäubers muss der Durchmesser allerdings so groß sein, dass sich in der Sprühkammer kein zu starker Staudruck aufbaut. Das Material PTFE wurde verwendet um Schlauchkorrosion zu vermeiden, da es je nach Versuchsbedingungen vorkommen kann, dass Aerosoltröpfchen am Schlauch kondensieren. Das in die ICP-MS mündende Schlauchende wurde über Fittings mit einem zur Plasmafackel passenden Glasschliff verbunden und mit Metallklammern an der Fackel befestigt (Abb. 18). Durch den Probenkanal gelangt das Aerosol ins ionisierende Plasma.

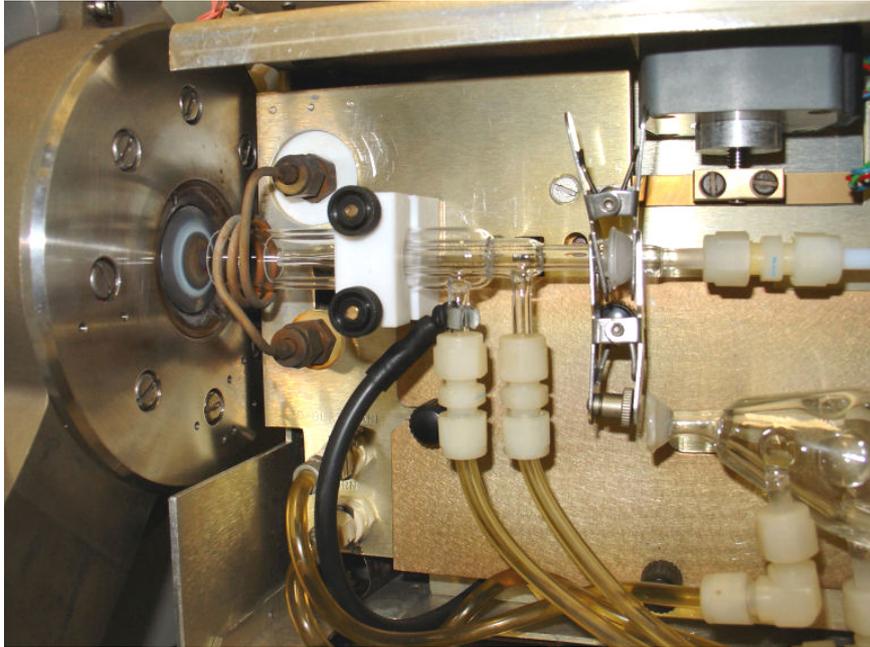


Abb. 18: Einblick in die geöffnete torchbox der ICP-MS mit angeschlossenem Aerosolschlauch des CE-Interfaces

Eingesetztes ICP-MS Instrument

VG Elemental Plasma Quad 3

RF-Leistung: 1400W

Plasma Gasstrom: 14-15l/min

3.2 Methoden zur Phasentrennung

Bei der Arbeit in einem fest/flüssig-System mit wässrigen Suspensionen, wie es bei allen Versuchen unter Beteiligung von Kaolinit vorliegt, ist es notwendig, vor der Analyse der Metallverteilung eine Phasentrennung durchzuführen. Zum einen kann nur so der Anteil am Feststoff sorbierten Metalls bestimmt werden und zum anderen erlauben die meisten Nachweismethoden keinen Feststoffanteil in den zu messenden Lösungen. Aus diesen Gründen sollte die Phasentrennung auch möglichst vollständig sein da ansonsten systematische Fehler und Fehler durch Verunreinigung von Analysengeräten auftreten können. Für die Abtrennung von Kaolinit wurde die Methode der Zentrifugation gewählt. Sie zeichnet sich durch gute Reproduzierbarkeit in Verbindung mit hoher Wiederfindung, z.B. im Vergleich zu Filtration, aus. Kolloide unterhalb einer gewissen Teilchengröße hingegen verbleiben in der wässrigen Phase. Bei der Migration von Metallen unter natürlichen

Bedingungen würden diese Kolloide allerdings ebenfalls schlechter zurückgehalten werden als an größere Aggregate gebundene Stoffe. Zudem ist der daraus resultierende Fehler den Erfahrungen nach relativ gering. Der Anteil an sehr kleinen Teilchen im Zentrifugat könnte z.B. durch eine Nachbehandlung mit Ultrazentrifugation bestimmt werden.

Bei der Trennung von Huminsäure und Metallhumaten von Wasser und darin gelösten Ionen liegen keine klassischen zu trennenden „Phasen“ vor. Vielmehr handelt es sich um eine Separation, die z.B. bei der Ultrafiltration auf unterschiedlichen Teilchengrößen beruht, die sich im kolloidalen Bereich bewegen.

3.2.1 Fehlerquellen bei der Ultrafiltration

Bei der Ultrafiltration werden Stoffe aufgrund ihrer Größe (und teilweise aufgrund ihrer Affinität zum Filtermaterial) voneinander getrennt. Es handelt sich im Grunde um eine klassische Filtration, wobei ein Filter mit sehr kleinem Porenmaterial verwendet wird (Überblick in [Bur98]). So werden je nach verwendetem Filter Teilchen zwischen 10^3 und 10^6 Dalton Molekulargewicht zurückgehalten. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden 1000 Dalton „Microsep Centrifugal Devices“ Ultrafilter der Marke „Pall Life Sciences“ verwendet. Somit sollte gewährleistet sein, dass huminsäurekomplexiertes Metall größtenteils zurückgehalten wird, während sich nicht komplexiertes Metall im Filtrat befindet. Die Filtration findet unter zusätzlichem Druck statt. Die normale Erdgravitation reicht nicht für einen Durchtritt durch die Membran aus. Die Trennung erfolgt in der Zentrifuge bei 7500g für 15 Minuten. Es wurde bewusst auf eine kurze Trenndauer geachtet um zu vermeiden, dass die Ergebnisse durch sich während der Trennung verändernde Speziesverteilung verfälscht werden. Der Metallgehalt im Filtrat wird per ICP-MS-Messung bestimmt. Aus der Annahme, dass es sich dabei ausschließlich um nicht komplexierte Anteile handelt, können aus den erhaltenen Werten direkt Komplexbildungskonstanten bestimmt werden.

Mögliche Fehlerquellen bei der Ultrafiltration sind vor allem die Adsorption von Probenbestandteilen am Filtrationsgefäß und an der Filtermembran sowie die oben bereits angedeutete Veränderung der Konzentrationsverhältnisse im Laufe der Zentrifugation. Im Retentat reichert sich während der Filtration komplexiertes Metall

an, so dass das Komplexbildungsgleichgewicht zugunsten freien Metalls verschoben werden kann. Infolgedessen nimmt der Filterdurchtritt des nicht komplexierten Metalls zu, was bei langer Filtrationsdauer zu Überbestimmung führen kann. Zu Unterbestimmung kommt es, wenn nicht komplexiertes Metall an Komponenten des Ultrafilters sorbiert wird. Sorption findet vor allem an der Filtermembran selbst statt. Diese Fehlerquellen sind stark abhängig von Probenparametern wie pH-Wert oder Ionenstärke. Durch Messreihen, in denen mit reinen Metallproben die Wiederfindung im Filtrat analysiert wird kann der Fehler durch Sorption vermindert werden. Da sich die Probeneigenschaften bei Anwesenheit von Huminsäure und anderen Komponenten jedoch stark verändern, ist diese Art der Fehlerkorrektur nicht sehr zuverlässig.

Neben den bekannten Fehlerquellen konnte mit Hilfe der Huminsäureiodierung (siehe *Kap. 4.1.7*) eine weitere aufgedeckt werden. Es wurde eine Versuchsreihe mit 500ppb Eu und 25ppm Huminsäure in 10mM NaClO₄-Lösung bei 3 verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die Probenlösungen reagierten 48h in PE-Gefäßen im Überkopfschüttler. Danach wurde 15 Minuten bei 7500g in 1000 Dalton Ultrafiltern zentrifugiert. Das Filtrat wurde mit CE-ICP-MS analysiert, wobei die Isotope ¹⁵³Eu und ¹²⁷I (stellvertretend für Huminsäure) gemessen wurden. Eine Quantifizierung wurde nicht durchgeführt. Die CE-ICP-MS-Bestimmung mit iodierter Huminsäure hat gegenüber der reinen ICP-MS Bestimmung des Metalls den großen Vorteil, dass nicht alles Metall in einem Messsignal zusammengefasst bestimmt wird, sondern nach freiem und komplexiertem Metall unterschieden werden kann.

Das große Eu-Signal bei pH 3 (*Abb. 19*) stellt den Anteil an nicht huminsäurekomplexiertem Metall dar, das sich im Filtrat nach der Zentrifugation befindet. Bei etwa 340 Sekunden ist bereits ein kleiner Buckel, sowohl im Eu- als auch im I-Signal zu erkennen, was darauf hindeutet, dass die Huminsäure schon bei diesem pH-Wert nicht vollständig im Filter zurückgehalten wird. Deutlicher wird dieses Verhalten bei pH 5 und pH 9. Je höher der pH-Wert, desto größer wird der Anteil an huminsäurekomplexiertem Eu im Filtrat, erkennbar am Eu-Signal unter dem I-Signal der iodierten Huminsäure.

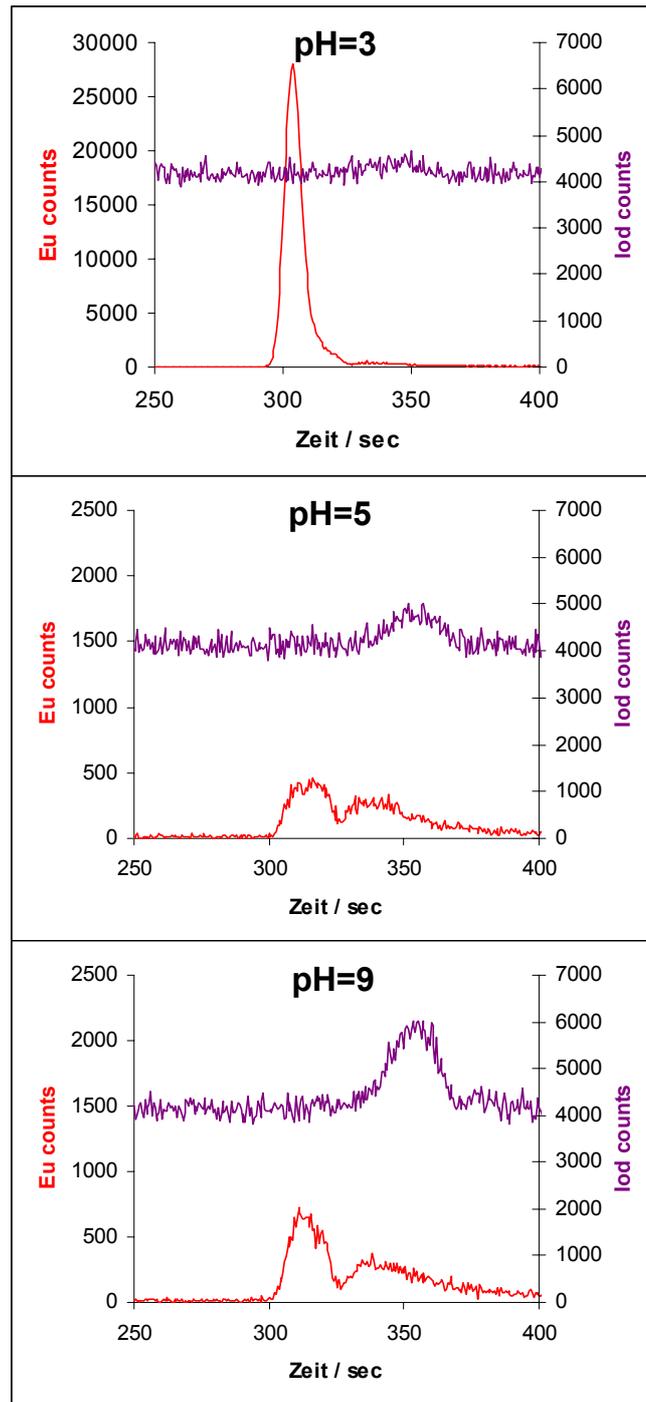


Abb. 19: CE-Elektropherogramme zum Huminsäure-Durchtritt bei Ultrafiltration bei verschiedenen pH-Werten

Als heterogenes organisches Kolloid mit negativer Oberflächenladung hat Huminsäure die Eigenschaft, bei steigender Protonenzahl „zusammenzuklumpen“. Sie liegt dann zwar immer noch gelöst vor, jedoch mit höherer Teilchengröße und kann somit fast vollständig vom Filter zurückgehalten werden, inklusive dem komplexierten Metall. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Teilchengröße der Huminsäurekolloide, so dass ein verstärkter Filterdurchtritt erfolgt. Es liegt hier also

ein pH-Wert- und auch Ionenstärkeabhängiger Fehler vor, der zu einer Überbestimmung an freiem Metall im Filtrat führt, wenn die Quantifizierung mit ICP-MS erfolgt und nicht mit einer speziesunterscheidenden Methode wie CE-ICP-MS. Dieser Fehler und die Adsorption am Filter könnten sich je nach Bedingungen teilweise ausgleichen.

3.2.2 Zentrifugation

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Phasentrennung in Kaolinit ist die Zentrifugation mit einer „Centrifuge 5804 R“ der Firma Eppendorf (Abb. 20). Als Rotor wurde ein statisches Modell mit 11,5cm Radius verwendet. Die Zentrifugation erfolgte bei 10000 Umdrehungen pro Minute, was 12900g entspricht. Das eingesetzte Modell ist gekühlt. Die Temperatur wurde auf 25°C eingestellt, was verhindern soll, dass die durch die hohe Rotorgeschwindigkeit entwickelte Wärme Einfluss auf die thermodynamischen Gleichgewichte in den Proben hat. Bei nicht vorhandener Kühlung werden bei hohen Rotorgeschwindigkeiten schon nach wenigen Minuten Temperaturen über 40°C erreicht. Als Zentrifugationsgefäße wurden am Boden konisch geformte 15ml Falcon PE-Gefäße verwendet. Diese wurden nur zu etwa 10ml gefüllt, da sonst Flüssigkeit durch die hohe Zentrifugalkraft im Festwinkelrotor aus dem Schraubverschluss austritt.



Abb. 20: Zur Phasentrennung in Versuchsreihen mit Kaolinitanteil verwendete Zentrifuge

Die Zentrifugationsdauer betrug in den meisten Fällen 5 Minuten bei voller Umdrehungszahl, was ausreichte, um subjektiv klare Lösungen im

Zentrifugationsüberstand zu erhalten. Bei noch geringeren Zeiten erschien die erhaltene Lösung leicht trübe, wahrscheinlich durch Kaolinitfraktionen kleinerer Teilchengrößen. An diesen Fraktionen können noch erhebliche Mengen anderer Probenbestandteile wie Huminsäure, Metalle und Humat sorbiert sein obwohl sie nur einen Bruchteil der eingesetzten Kaolinitmasse ausmachen. Nach der Zentrifugation muss die Trennung des Zentrifugats vom Rückstand umgehend erfolgen, da sich die oben beschriebenen kleinen Kaolinitfraktionen relativ schnell wieder mit dem Zentrifugat vermischen. Das Zentrifugat wurde in 10ml PS-Gefäße umgefüllt und schnellstmöglich zur ICP-MS-Messung aufbereitet (siehe *Kap. 3.3.4*), um eine Sorption von Bestandteilen, vor allem Metallen, aus den manchmal nicht sauren Proben an der Gefäßwand möglichst klein zu halten.

3.3 Durchführung von Batchexperimenten

Versuche, bei denen Probenbestandteile in einem Gefäß zur Reaktion gebracht werden, bezeichnet man als Batchexperimente. Dabei bleiben die Versuchsbedingungen konstant. Es stellt sich je nach Reaktionsdauer ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand ein, der für jedes „batch“ (englisch: Gemenge, Beschickung, Schub) einzeln analysiert wird. Dem gegenüber stehen z.B. Säulenversuche, bei denen aus einer sich in der Zusammensetzung kontinuierlich verändernden Probenlösung Fraktionen gesammelt werden können. Der große Vorteil von Batchversuchen ist die genaue und normalerweise gut reproduzierbare Einstellbarkeit der Versuchsbedingungen. Ein erheblicher Nachteil ist der Aufwand beim Ansetzen der Proben. Um einen breiten Überblick über ein System bei Variation eines Versuchsparameters zu erhalten, müssen viele Einzelproben hergestellt werden. Der sinnvolle Versuchsbereich und die benötigte Anzahl von Proben für eine Versuchsreihe muss durch Vorversuche evaluiert oder geschickt abgeschätzt werden. Die grundsätzliche Durchführung der Batchversuche ist in *Abb. 21* dargestellt. In *Kap. 3.3.4* befindet sich eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise, vor allem in Bezug auf die Aufbereitung für ICP-MS-Messungen.

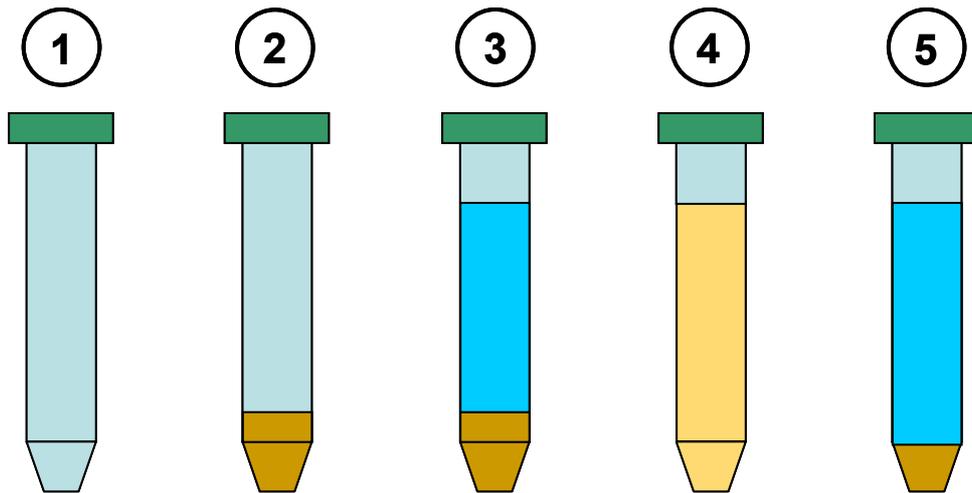


Abb. 21: Illustration zur Durchführung von Batchexperimenten

- 1 verwendete Gefäße: 15ml Falcon PE
- 2 Einwaage von 40mg (4g/l) Kaolinit KGa-1b
- 3a Vorkonditionierung des Kaolinit, 72h, in der Regel mit 10mM NaClO₄
- 3b Zugabe von Metallen und Huminsäure, pH-Wert-Einstellung
- 4 Reaktion im Überkopfschüttler, mindestens 48h
- 5 Phasentrennung durch Zentrifugation mit anschließendem Abdekantieren

3.3.1 Vorkonditionierung des Kaolinit

Die Oberfläche von unbehandeltem Kaolinit KGa-1b ist vor allem mit Protonen und den natürlich vorkommenden Metallen Na, K, Ca und Mg belegt [Now04]. Würde man das Mineral ohne Vorbehandlung bei Versuchen in wässrigen Suspensionen unter variierenden Versuchsbedingungen einsetzen, so würden Ionenaustauschreaktionen stattfinden, die die erhaltenen Resultate schwerer interpretierbar machen würden. Zusätzlich käme es erst beim Kontakt mit den Na⁺-Ionen enthaltenden Huminsäurelösungen zu Korngrößenverkleinerung, was das System zusätzlich komplexieren würde. Weiterhin müssen Versuchsergebnisse zwischen den hier durchgeführten Arbeiten und Arbeiten von Projektpartnern vergleichbar sein, was eine in gewissem Rahmen einheitliche Versuchsdurchführung unabdingbar macht.



Abb. 22: Zur Durchmischung von Suspensionen eingesetzter Überkopfschüttler

Die Vorkonditionierung des Kaolinites KGa-1b erfolgte durch 72stündiges Schütteln von 40mg Kaolinit und 10ml 0,01M NaClO_4 -Lösung in 15ml PP-Gefäßen im Überkopfschüttler (Abb. 22). Daraus ergibt sich ein Kaolinitgehalt von 0,4Gew.%. Die Angabe einer Ionenstärke in dieser Arbeit bezieht sich stets auf die mit NaClO_4 eingestellte Ionenstärke. Andere in den jeweiligen Proben enthaltene Bestandteile, wie beispielsweise die Huminsäure, werden bei der Angabe nicht berücksichtigt.

Die Verwendung von Perchlorat ergibt sich aus der nur sehr schwachen Komplexbildung mit anderen Probenbestandteilen und damit geringer Störung der Gleichgewichtseinstellungen. Das als Ion einfach positiv geladene Natrium eignet sich gut aufgrund seiner geringen Sorptionsneigung an Kaolinit im Vergleich zu den in den Sorptionsexperimenten verwendeten zwei- oder dreifach positiv geladenen Metallen wie Europium oder Gadolinium. Es hat sich gezeigt, dass sich bei Anwesenheit von Na die durchschnittliche Teilchengröße des Kaolinites stark verkleinert [Now04]; dies geschieht während der Vorkonditionierung. Die Folge davon ist, dass sich die für Sorptions- und Ionenaustauschprozesse zur Verfügung stehende Kaolinitoberfläche je nach Na^+ -Konzentration vergrößert.

3.3.2 Einstellen von pH-Werten

Zur Einstellung von pH-Werten wurden Perchlorsäure und Natronlauge unterschiedlicher Konzentrationen verwendet. Diese Chemikalien wurden gewählt, da möglichst wenige Fremdionen in die Proben eingebracht werden sollten. Natrium und Perchlorat sind bereits in den vorkonditionierten Kaolinit suspensionen, welche NaClO_4 enthalten, vorhanden. Es kamen 0,01M, 0,1M, 1M und 11,6M (konzentrierte) HClO_4 und 0,01M, 0,1M und 1M NaOH , je nach einzustellendem pH-Wert, zum Einsatz. Dabei wurde immer diejenige Konzentration der Säure bzw. Base verwendet, mit welcher man den Ziel-pH-Wert unter Zugabe von 1 bis maximal $50\mu\text{l}$ Gesamtvolumen erreichen konnte, um die Probe nicht zu stark zu verdünnen. Wenn möglich wurde der sich bei einer bestimmten Zugabemenge einstellende pH-Wert in Vorabtestreihen gemessen. So kann vermieden werden, dass Ergebnisse durch an der pH-Elektrode haftende Verunreinigungen oder durch an der Elektrode zurückbleibende Probe und damit verbundene Volumenverringering verfälscht werden.

Die pH-Messung erfolgte mittels einer Einstab-Glaselektrode mit integrierter Ag/AgCl Referenzelektrode und einem „pH-Meter pH 302“ der Firma Hanna Instruments. Kalibriert wurde mindestens einmal pro Monat mit zwei Pufferlösungen von pH 4 und pH 7. Die Einstellung des Signals bei $\text{pH} < 5$ erfolgte sehr rasch. Zu höheren pH-Werten hin verhielt sich die Elektrode sehr träge, so dass der Glaskörper zum genauen Ablesen relativ lange in der Probe verbleiben musste. Wichtig hierbei ist, dass die Eintauchzeit bei allen Proben gleich ist und dass die Elektrode immer gleich lange in der Probe bewegt wird. Im basischen Bereich können sich sonst Fehler im Bereich mehrerer Größenordnungen ergeben. In Proben enthaltene Huminsäure hat ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Schnelligkeit der pH-Wert Einstellung, wahrscheinlich aufgrund der Blockierung der Glasoberfläche durch Huminsäure-Sorption.

Kaolinit wie auch Huminsäure besitzen die experimentell unangenehme Eigenschaft der pH-Pufferung. Nach einer ersten Säure- bzw. Basenzugabe puffern diese Stoffe die Probengemische. In einer unbehandelten Kaolinit-Wassersuspension stellt sich ein pH-Wert von 4,7 ein. Da Huminsäure in reinem Wasser nur sehr schlecht löslich ist wurden stets basische Huminsäurelösungen verwendet, was bei der pH-Wert

Berechnung beachtet werden muss. Als schwache organische Säure mit breit verteilten pKs-Werten puffert Huminsäure vor allem bei Basenzugabe in Richtung sauren pH-Werten. Bei vielen Proben wurden Europium, Calcium und Magnesium in Form von ICP-Standardlösungen zugegeben. Neben der Wirkung als Lewisäure, die vor allem bei den Lanthanoiden auftritt, sind die Standardlösungen mit etwa 2% HNO₃ angesäuert. Dies führt dazu, dass der pH-Wert der Proben nach Metallzugabe je nach Konzentration absinkt. Die pH-Abweichung nach Erstzugabe von Säuren oder Basen kann nach Messung durch erneute Chemikaliengabe ausgeglichen werden. Abschließend wird nach einiger Zeit der endgültige pH-Wert gemessen. Alternativ wird von Beginn an eine vorher experimentell bestimmte oder berechnete entsprechend größere Menge Säure bzw. Base zugegeben, um den gewünschten Wert ohne Nachkorrektur zu erreichen.

3.3.3 Herstellung einer Huminsäure-Stammlösung

Da die Herstellung einer Huminsäurelösung aus fester Huminsäure bis zu zwei Tage dauert, ist es sinnvoll, eine Stammlösung höherer Konzentration herzustellen aus welcher die Versuchsreihen angesetzt werden können. Die Konzentration sollte so gewählt werden, dass für das Verdünnen auf 25ppm nur relativ geringe Mengen der Stammlösung benötigt werden. Die in dieser Arbeit verwendete Stammlösung von gereinigter Aldrich-Huminsäure (zur Reinigung siehe Kap. 6) hat eine Konzentration von 2,5g/l.

Ansatz:

250mg pulverförmige, gereinigte Aldrich-Huminsäure

+20ml 0,1M NaOH, suprapur

Auffüllen auf 100ml mit 0,01M NaClO₄

In dieser Form sollte die Huminsäure nahezu vollständig deprotoniert vorliegen und ist über längere Zeit haltbar. Gelagert wurde sie im Kühlschrank bei 5°C. Aufgrund der unterschiedlichen Teilchenfraktionierung entsteht nach einigen Wochen im Vorratsgefäß ein Bodensatz. Vor der Entnahme für Versuchsreihen wurde die Stammlösung deshalb immer kräftig geschüttelt.

3.3.4 Probenaufbereitung für ICP-MS-Messungen

Wenn mit kleinen, hochgeladenen Metallen wie Europium und Gadolinium gearbeitet wird, ist die Wandadsorption der Metalle an Versuchsgefäßen ein Faktor, den man in allen Untersuchungen berücksichtigen muss. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die Wiederfindung der Lanthanoiden unter allen in der Arbeit angewandten Versuchsbedingungen nahezu 100% beträgt. Bei sehr geringen Metallkonzentrationen <100ppt fällt sie unter 90%. Der geringere Wert bei kleinen Konzentrationen lässt sich dadurch erklären, dass sich dann auch schon kleinste Menge von an Gefäßwänden adsorbiertem Metall stark auf die Wiederfindung auswirken. Eine Abhängigkeit vom pH-Wert der Probe war im Messbereich zwischen pH 3 und pH 9 nicht zu erkennen. Ebenso spielt die Wahl des Materials der Probengefäße nur eine kleine Rolle, wobei die Wandadsorption bei Polystyrolgefäßen etwas geringer war als bei Polypropylengefäßen.

Grundsätzlich wurde bei allen kaolinhaltigen Proben nach einem bestimmten Schema vorgegangen:

1) Vorkonditionierung des Kaolinites in PP-Gefäßen

Die Vorkonditionierung erfolgte wie in *Kap. 3.3.1* ausführlich beschrieben. 40mg Kaolinit KGa-1b wurden für einen Batchversuch in ein längliches 15ml Falcon PP-Gefäß eingewogen. Das Gefäß wurde mit 10ml 0,01M NaClO₄-Lösung aufgefüllt und anschließend 72h im Überkopfschüttler durchmischt. Die so entstandene Kaolinit suspension wurde schnellstmöglich weiterverarbeitet, obwohl nach der Vorkonditionierung keine schnellen Veränderungen in der Teilchengrößenverteilung oder bei der Kationenbelegung zu erwarten sind.

2) Zugabe weiterer Reagenzien und Schütteln zur Gleichgewichtseinstellung

Für Versuche im ternären System, in welchem im Vergleich zu Versuchen in den binären Systemen die meisten Probenbestandteile in einem Batchversuch zusammengefasst waren, wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurden 100µl 2,5g/l Huminsäurelösung zu allen Gefäßen mit vorkonditionierter Kaolinit suspension injiziert. Es ergibt sich eine Huminsäurekonzentration von 25ppm in allen Versuchen unter Beteiligung von Huminsäure. Danach erfolgte die Zugabe von europium-

und/oder gadoliniumhaltiger Lösung passender Konzentration. Die Lanthanoid-Stammlösungen wurden aus 1g/l ICP-Standardlösungen hergestellt. Meist wurde ein Mischstandard, der die gleichen massenbezogenen Konzentrationen an Europium und Gadolinium enthielt verwendet, um identische Versuchsbedingungen für beide Metalle innerhalb eines Batchversuchs zu schaffen. Bei Versuchsreihen, in denen der pH-Wert der einzelnen Proben variiert wurde, ist allen Proben die gleiche Lanthanoidkonzentration (meist 250ppb Europium und 250ppm Gadolinium) zugesetzt worden. Danach wurden die unterschiedlichen pH-Werte eingestellt (siehe Kap. 3.3.2). Die folgende Tabelle (Tab. 2) soll als Beispiel dafür dienen, wie bei der Metallzugabe (Gesamtmenge 10ml) vorgegangen wurde, wenn für Versuchsreihen die Lanthanoidkonzentration variiert wurde:

Tab. 2: Beispiele für die Vorgehensweise beim Ansetzen von Metalllösungen (Gesamtmenge 10ml) über einen weiten Konzentrationsbereich

Metallkonzentration	Standardkonzentration	Zugabemenge
100ppt	1ppm	1µl
500ppt	1ppm	5µl
2,5ppb	1ppm	25µl
10ppb	100ppm	1µl
50ppb	100ppm	5µl
250ppb	100ppm	25µl
1ppm	1g/l	10µl
3ppm	1g/l	30µl

Die Zugabemengen wurden bewusst klein gewählt, um Volumen- und damit Konzentrationsunterschiede zwischen den Proben zu vermeiden. Bei den Batchversuchen mit unterschiedlichen Metallkonzentrationen wurde anschließend zur Metallzugabe der pH-Wert auf einen konstanten Wert von meist pH5 eingestellt.

Anschließend zur Lanthanoidzugabe wurden die Proben gegebenenfalls mit Konkurrenzmetallen wie Calcium, Magnesium oder Aluminium versetzt. Die Konzentrationsstaffelung erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie bei Europium und Gadolinium. Da vor allem von Calcium und Magnesium teilweise hohe Konzentrationen eingesetzt wurden, war es in einigen Versuchsreihen sinnvoll, keine

angesäuerten ICP-Standards zu verwenden, sondern auf selbst angesetzte Metallnitratlösungen zurückzugreifen, um eine übermäßige Basenzugabe zur pH-Einstellung vermeiden zu können.

Nach der Einbringung aller Probenkomponenten wurden die Reaktionsgefäße verschlossen und im Überkopfschüttler für mindestens 48h durchmischt.

3) Zentrifugation und Überführung in PS-Gefäße

Nach Ablauf der Schütteldauer wurden die Proben gemäß der Beschreibung in *Kap. 3.2.2* zur Phasentrennung zentrifugiert und anschließend das Zentrifugat in 10ml PS-Gefäße überführt. Dabei verblieb ein kleiner Rest der Lösung zusammen mit dem Rückstand in den PP-Gefäßen, so dass etwa 7 bis 9ml Probe zur Verfügung standen.

4) Verdünnung und Aufbereitung für die ICP-MS

Zeitnah zu Schritt 3) wurden die Proben einer Versuchsreihe für die Messung mit ICP-MS vorbereitet, um eine eventuelle Wandadsorption von Metallen der nicht angesäuerten Proben möglichst klein zu halten. Alle Proben, die der Messung zugeführt wurden, waren folgendermaßen zusammengesetzt:

10ml PS-Gefäße

- 6,36ml MilliQ-Wasser
- +300µl 60% HNO₃, suprapur
- +3,33ml Probenlösung aus 3), Verdünnung 1:3
- +10µl 10ppm Ho/Sc-Lösung in 2% HNO₃

Da die Probenlösung dem ICP-MS-internen Zerstäuber über ein Schlauchsystem zugeführt wird, müssen die Lösungen mit HNO₃ angesäuert werden, welche im Vergleich zu anderen Säuren kaum zu massenspektrometrischen Interferenzen führt. Wenn nicht angesäuert wird, findet eine sehr starke Metalladsorption im Schlauchsystem und dem Glaszerstäuber statt, was sich in langsam ansteigenden Signalen und Probenverschleppung äußert. Zusätzlich werden die Schläuche nach jeder Probe mit 6% HNO₃ gespült. Holmium und Scandium dienen als interner ICP-MS-Standard. Die Rohsignale der Analyten werden durch Normierung auf die

Signale der internen Standards korrigiert, um Schwankungen in der Empfindlichkeit des Messinstruments auszugleichen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Realisierung der CE-ICP-MS-Kopplung

4.1.1 Aufbau des Interfaces

Das experimentelle Setup zur Kopplung der CE an die ICP-MS wurde in *Kap. 3.1.3* ausführlich erläutert [Kau06]. Gegenstand dieses Kapitels soll es sein, Optimierungen zu erläutern, welche im Rahmen der Kopplung durchgeführt wurden und auf spezielle Problemstellungen der Huminsäureanalytik einzugehen. Bei nicht kommerziell erworbenen Geräten, welche firmenintern ausführliche Tests durchliefen, gibt es eine Reihe von Parametern zu beachten, die für die Tauglichkeit einer Analysenmethode im gewählten Einsatzgebiet von Belang sind. Sei es in Bezug auf einzelne Komponenten wie Zerstäuber, Pumpen und Gaszufuhr oder auf das Gesamtkonzept mit Nachweisgrenzen, Trennschärfe und Methodik allgemein. Bisherige Ansätze zur Kopplung sind z.B. in [Tim99] zusammengefasst.

4.1.1.1 Temperaturabhängigkeit des Zerstäubers

Um zu ermitteln, welche Temperatur der Wasserkühlung der Sprühkammer des im Interface verbauten Zerstäubers für eine optimale Empfindlichkeit sorgt, wurden die ICP-counts (einheitslose Anzeige der Signalstärke) einer mit 2% HNO₃ angesäuerten, 10ppb ¹⁶⁵Ho-haltigen Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen.

Die Anzahl der am Detektor gemessenen Teilchen eines bestimmten Isotops ist direkt abhängig von der Anzahl der im induktiv gekoppelten Plasma erzeugten Ionen. Die Anzahl der Ionen wiederum steigt mit der Konzentration des in der Probenlösung vorhandenen Stoffes, mit der Menge des zerstäubten Aerosols und mit der Vollständigkeit der Ionisierung im Plasma. Eine Sprühkammer, die einem Zerstäuber nachgeschaltet wird hat die Aufgabe, größere Flüssigkeitströpfchen auszusortieren, da diese das Plasma stark abkühlen würden und so eine vollständige Ionisierung verhindern würden. Im Normalfall werden über 98% der ursprünglich zerstäubten Flüssigkeitsmenge durch diese Sprühkammer, z.B. durch Zentrifugalkräfte bei einer

zyklonischen Bauform, aus dem Aerosol entfernt. Wird diese Sprühkammer gekühlt, so fällt der Anteil der ins Plasma gelangenden Flüssigkeitsmenge weiter. Die Kondensation, vor allem der größeren Flüssigkeitströpfchen, am Rand der Sprühkammer nimmt zu. Dies hat zur Folge, dass die durchschnittliche Größe der Tröpfchen im Aerosol abnimmt und die Ionisierung im Plasma vollständiger abläuft. Allerdings sinkt die Gesamtmenge an Flüssigkeit, die ins Plasma gelangen kann.

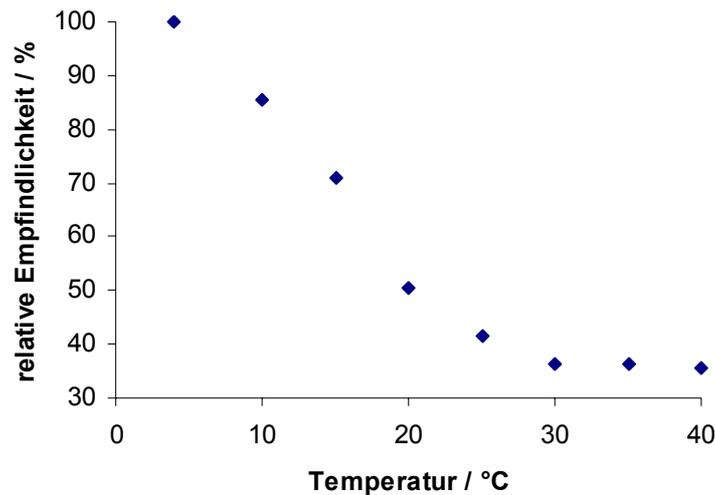


Abb. 23: Darstellung der relativen Empfindlichkeit der ICP-MS-Messung für ^{165}Ho bei unterschiedlichen Temperaturen der Wasserkühlung des Interface-Zerstäubers

Die Kühlung der Sprühkammer führte im Falle des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Interfaces zum gewünschten Erfolg einer Empfindlichkeitserhöhung, wie man in *Abb. 23* erkennen kann. Ausgehend von Raumtemperatur lässt sich die Empfindlichkeit durch Kühlung auf 4°C ungefähr verdoppeln. Bei noch kleineren Temperaturen nimmt die Kondensation an den Kühlschläuchen, sowie die Eisbildung im Kühlaggregat übermäßig stark zu, so dass 4°C als optimale Arbeitstemperatur gefunden wurde.

Heizt man die Sprühkammer auf, so steigt die Gesamtmenge an Flüssigkeit im Aerosol. Eine zu erwartende Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit tritt jedoch nicht auf. Aufgrund einer unvollständigeren Ionisierung durch ein kälteres Plasma sinkt die Empfindlichkeit sogar (*Abb. 23*, Temperaturen >20°C). Weiterhin kommt es im nicht geheizten Schlauchsystem zwischen Zerstäuber und Plasmafackel zu Flüssigkeitskondensation, was nach längerem Betrieb zum Erlöschen des Plasmas führen kann. Es gibt Arbeiten, in denen ein Heizen der Sprühkammer erfolgreich zur

Empfindlichkeitssteigerung ausgeführt wurde [Kuc04]. Dazu sind allerdings eine aufwendige Beheizung des Schlauchsystems sowie veränderte Plasmaeigenschaften notwendig.

4.1.2 Nachweisgrenzen und Validierung

Zu Beginn der Arbeiten galt das Hauptaugenmerk der qualitativen Analyse von Europium und Gadolinium sowie deren Nachweisgrenzen und Quantifizierungsmöglichkeiten ohne Einflussfaktoren, die in späteren Kapiteln behandelt werden. Dazu wurden Konzentrationsreihen der beiden Metalle bis hin zu sehr niedrigen Konzentrationen mit der neu aufgebauten Methode gemessen. Die Proben wurden auf einen Gehalt von 10mM HClO₄ angesäuert, um eine Wandadsorption der trivalenten Kationen zu vermeiden. Als CE-Elektrolyt kam 100mM HAc mit 10mM NaAc zum Einsatz, welches eine mögliche Wandadsorption nach Durchmischung von Probenzone mit Laufmittelzone verhindern soll. Mit einem pH-Wert von 3,7 ist das Laufmittel zudem in der Nähe des pH-Bereichs der später zu messenden Proben zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit Huminsäure. Deren pH-Wert wurde normalerweise, außer bei Versuchsreihen mit Variation des pH-Wertes, auf pH 5 eingestellt. Dies sollte eine Beeinflussung der Komplexgleichgewichte durch pH-Gefälle relativ klein halten. Die Trennung der beiden Lanthanoiden auf chromatographischem Wege und anschließender optischer Detektion (z.B. indirekte UV-Detektion) stellte lange Zeit aufgrund ihrer sehr ähnlichen Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen CE-Feld eine große analytische Herausforderung dar und wurde schließlich unter Einsatz spezieller Elektrolyten und Trenntemperaturen gelöst [Ver00]. Mit ICP-MS ist die Trennung der beiden Elemente aufgrund ihrer unterschiedlichen Isotopenmassen trivial.

4.1.2.1 Europium

Ansatz der Kalibrierproben:

CertiPUR® (Merck) Eu-ICP-Standards in 10mM HClO₄

Gemessenes Isotop: ¹⁵³Eu (relative Häufigkeit: 52,2%, bessere ICP-MS-Empfindlichkeit im Vergleich zu ¹⁵¹Eu mit 47,8% relativer Häufigkeit)

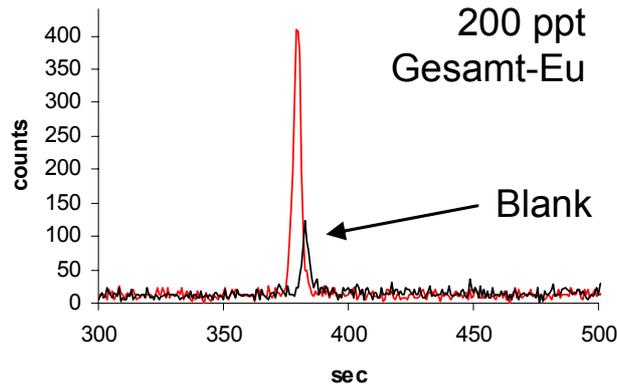


Abb. 24: Nachweisgrenze von Europium bei CE-ICP-MS-Messung eines angesäuerten Standards, $c(\text{HClO}_4)=10\text{mM}$, rote Spur: ^{153}Eu , schwarze Spur: Blank

Abb. 24 zeigt die CE-ICP-MS-Messung einer Lösung mit einer Europiumgesamtkonzentration von 200ppt. Die Blankmessung (schwarze Spur) erfolgte direkt vor der Metallbestimmung, um festzustellen, ob sich Lanthanoidreste von vorhergehenden Durchläufen im System befinden. Dies ist trotz intensiver Spülschritte der Fall und kann bei noch geringeren Konzentrationen die Quantifizierung stören. Die Verunreinigungen sind schlecht reproduzierbar und können durch Verschmutzung des Laufmittels, der Spüllösungen, der probenseitigen Kapillarspitze oder Wandadsorption innerhalb der Quarzkapillare verursacht sein. Allerdings wurde im Fall von Abb. 24 ein Extrembeispiel gewählt; in sämtlichen weiteren Blankmessungen waren entweder keine oder geringere Verunreinigungen vorhanden. Zusätzlich zu Kontrollmessungen wurden spätestens nach etwa 10-15 CE-ICP-MS-Läufen sämtliche mit der Kapillare in Kontakt kommende Gefäße komplett ausgetauscht, so dass die spätere Quantifizierung kaum gestört werden dürfte.

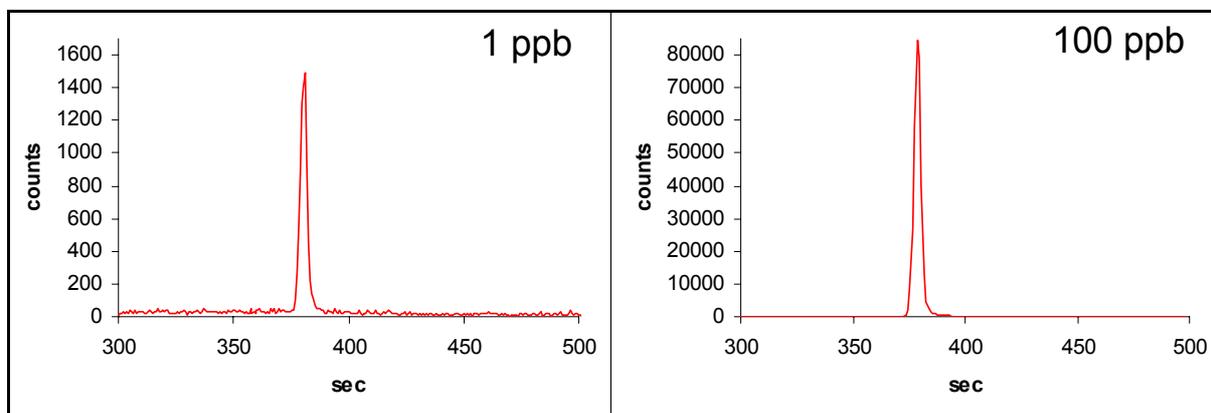


Abb. 25: Vergleich zwischen Kalibriermessungen von ^{153}Eu mit Eu-Gesamtkonzentrationen von 1ppb und 100ppb, $c(\text{HClO}_4)=10\text{mM}$

Mit der angewandten Messmethode erhält man relativ scharfe Metallsignale über einen sehr breiten Konzentrationsbereich (Abb. 25). Allerdings kann man auch erkennen, dass eine gewisse Signalverbreiterung bei höheren Konzentrationen stattfindet, was eine quantitative Auswertung über Signalhöhen ungenau macht. Im Falle der angesäuerten Proben der Kalibrierreihen fällt die Verbreiterung kaum ins Gewicht, bei komplexeren Proben mit verschiedenen hoch geladenen Spezies kann sie sehr ausgeprägt sein. Eine Quantifizierung über Signalfächen ist aus diesen Gründen deshalb grundsätzlich vorzuziehen. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Empfindlichkeit des Messgerätes schwankt, was durch die Parallelmessung des internen Standards ^{165}Ho und anschließende Normierung der Signale ausgeglichen wird. Die Umschaltung des Detektors auf den weniger empfindlichen analogen Messmodus bei hohen Isotopkonzentrationen muss durch separate Kalibrierungen ausgeglichen werden. Durch entsprechende Probenverdünnung ist ein Verlassen des digitalen Bereichs jedoch vermeidbar.

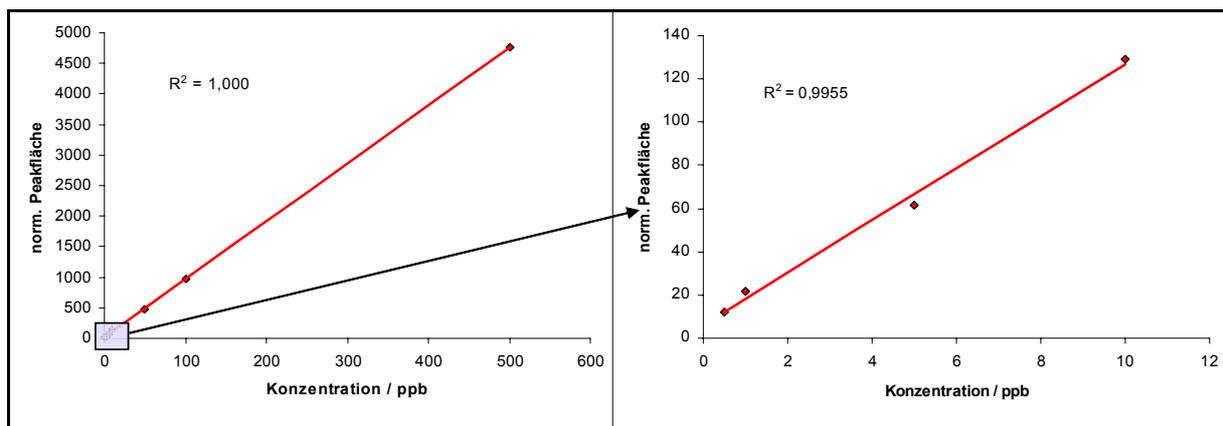


Abb. 26: Kalibriergerade einer Eu-Konzentrationsreihe (links) mit Ausschnittsvergrößerung kleiner Konzentrationen (rechts), Auswertung über Signalfächen von CE-ICP-MS-Messungen, gemessenes Isotop: ^{153}Eu , $c(\text{HClO}_4)=10\text{mM}$

Die Kalibriergeraden in Abb. 26 lassen eine sehr gute Korrelation über weite Konzentrationsbereiche erkennen. Dies zeigt, dass die entwickelte Analysenmethode gut für die Problemstellungen dieser Arbeit geeignet ist, für welche es notwendig ist, kleine Metallmengen neben großen Mengen in einem Analysenschritt zu erfassen, z.B. bei der Ermittlung von Komplexbildungskonstanten.

4.1.2.2 Gadolinium

Ansatz der Kalibrierproben:

CertiPUR® (Merck) Eu-ICP-Standards in 10mM HClO₄

Gemessenes Isotop: ¹⁵⁸Gd (rel. Häufigkeit: 24,9%, keine relevanten Interferenzen)

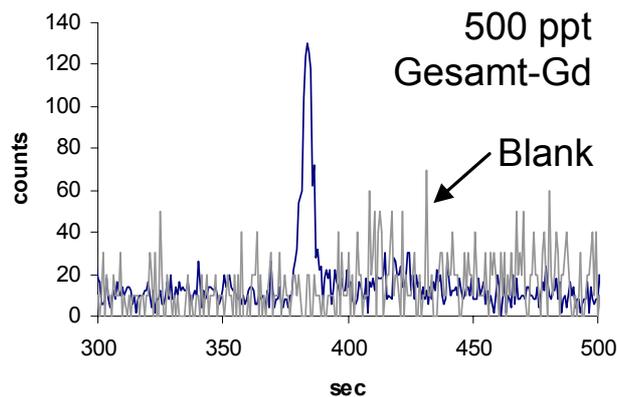


Abb. 27: Nachweisgrenze von Gadolinium bei CE-ICP-MS-Messung eines angesäuerten Standards, c(HClO₄)=10mM, blaue Spur: ¹⁵⁸Gd, schwarze Spur: Blank

Die Vorgehensweise bei der Gadolinium-Kalibrierung und die Interpretation von Abb. 27 bis Abb. 29 ist völlig analog zu den Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt (Kap. 4.1.2.1). Hier soll nur auf interessante Unterschiede eingegangen werden. Da die Isotopenhäufigkeit von ¹⁵⁸Gd nur etwa halb so groß ist wie die Häufigkeit von ¹⁵³Eu, liegt die Nachweisgrenze von Gd etwas höher. 500ppt Gd konnten als angesäuertes Standard normalerweise problemlos quantifiziert werden (Abb. 28).

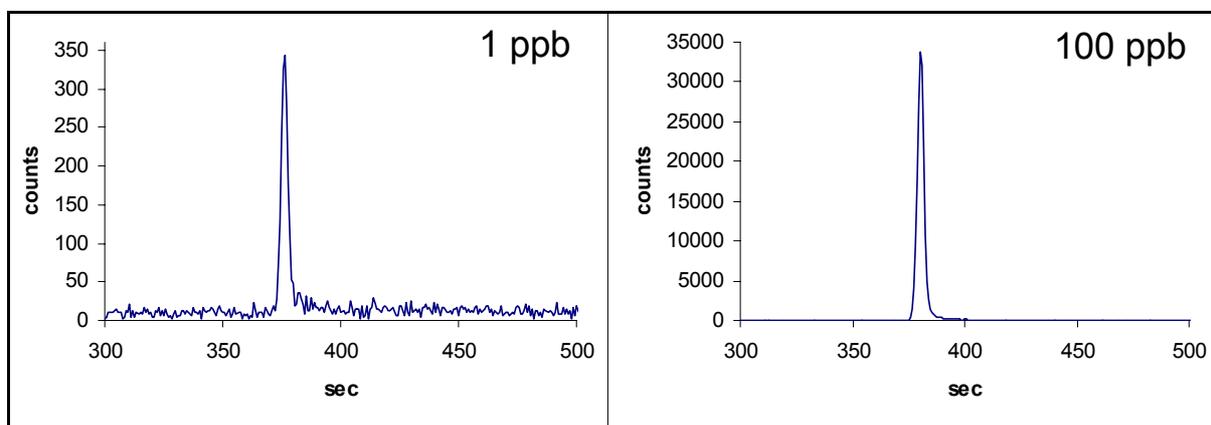


Abb. 28: Vergleich zwischen Kalibriermessungen von ¹⁵⁸Gd mit Gd-Gesamtkonzentrationen von 1ppb und 100ppb, c(HClO₄)=10mM

Im Gegensatz zu den Europiumkalibrierungen befindet man sich mit Gadolinium aufgrund der geringeren Isotopenhäufigkeit mit 100ppb noch im empfindlichen digitalen Bereich des ICP-MS-Detektors. Am Beispiel von *Abb. 28* kann man sehen, wie linear die Messmethode über die Konzentrationsbereiche hinweg skaliert. Die Höhenverhältnisse sind nahezu 1:100, ebenso wie die Flächenverhältnisse (1ppb: 57,1acps, 100ppb: 589acps, korrigiert auf ^{165}Ho).

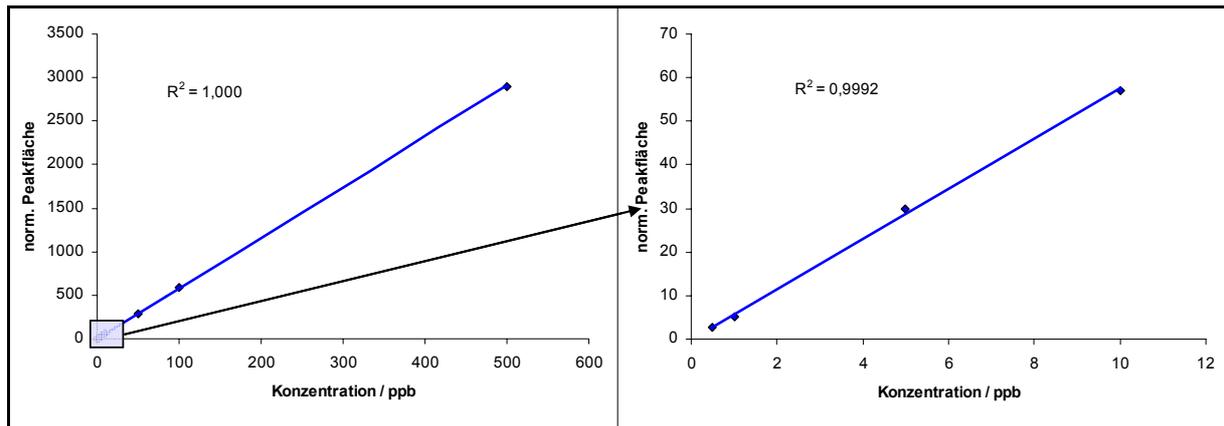


Abb. 29: Kalibriergerade einer Gd-Konzentrationsreihe (links) mit Ausschnittsvergrößerung kleiner Konzentrationen (rechts), Auswertung über Signalfächen von CE-ICP-MS-Messungen, gemessenes Isotop: ^{158}Gd , $c(\text{HClO}_4)=10\text{mM}$

Auch für Gadolinium zeigen die Kalibriergeraden eine sehr gute Korrelation über die interessierenden Konzentrationsbereiche (*Abb. 29*). Durch die im Vergleich zu Europium geringere Empfindlichkeit könnte die Genauigkeit bei sehr geringen Lanthanoidkonzentrationen für Gadolinium etwas geringer sein. Wenn möglich sollten diese Konzentrationsbereiche vermieden werden.

4.1.3 Cäsium als Flussmarker

In einem auf Flüsse im Mikroliterbereich ausgelegten System wie der CE-ICP-MS ist es von Vorteil einen Flussmarker einzusetzen, welcher mit Hilfe der ICP-MS detektiert werden kann und somit einen von der Kapillare kommenden Fluss anzeigt. Durch die Zuführung von holmiumhaltiger Makeup-Flüssigkeit existiert eine kontinuierliche Zerstäubung, durch welche nicht angezeigt wird, ob sich das CE-Laufmittel bewegt oder nicht. Ohne Flussmarker würde man also erst am Analytsignal erkennen, ob eine Trennung stattgefunden hat. Mit einem Flussmarker kann zudem bei Bedarf der genaue Startzeitpunkt einer Trennung nach Durchführung eventueller Spülschritte bestimmt werden. Fließgeschwindigkeiten bei

unterschiedlichen Drücken und Spannungen können zumindest abgeschätzt werden. Ein dem Laufmittel zugesetzter Flussmarker ermöglicht zudem eine Ermittlung des „Neutralpunktes“ einer CE-Trennung (siehe dazu *Kap. 4.1.6*). Es handelt sich dabei um die Stelle im Elektropherogramm, an welcher ungeladene, durch die Trennungsspannung nicht beeinflusste Probenbestandteile in die ICP-MS aufgegeben werden. An dieser Stelle sollte das Signal aufgrund der Abwesenheit des Flussmarkers in der Probenzone einen negativen Einschlag aufweisen.

Im Rahmen der hier durchgeführten CE-ICP-MS-Messungen wurde auf Cäsiumchlorid in einer Konzentration von 200ppb als Flussmarker im CE-Laufmittel zurückgegriffen. Allgemein ist ein höheres Cs-Signal während einer Trennung gleichbedeutend mit erhöhter Fracht von der CE. Cs lässt sich per ICP-MS mit geringem Untergrund sehr empfindlich nachweisen. Durch seine Seltenheit sind kaum Störungen durch Verunreinigung zu erwarten. Als einfach positiv geladenes Metall mit relativ großem Ionenradius (165pm) besitzt es eine relativ langsame Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld und beeinflusst zudem die Komplexbildungsgleichgewichte einer aufgegebenen Probe nach teilweiser Durchmischung mit dem Laufmittel nur wenig.

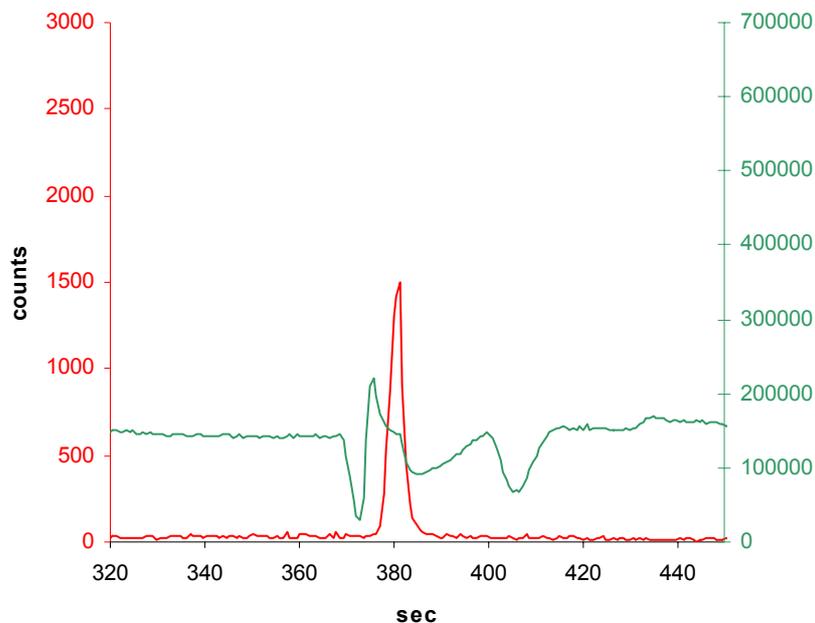


Abb. 30: Elektropherogramm eines mit 10mM HClO₄ angesäuerten Eu-Standards mit Cs als Flussmarker, rote Spur: ¹⁵³Eu, grüne Spur: ¹³³Cs, U=30kV, p=3psi

Das in *Abb. 30* gezeigte Elektropherogramm zeigt den Verlauf einer CE-ICP-MS-Messung um die Probenzone herum. Das in Richtung Kathode gewanderte Europium (Signal bei etwa 380sec) befindet sich am Anfang der Probenzone. Innerhalb und um die Probenzone herum unterliegt das grün dargestellte Cs-Signal Schwankungen und weicht somit von der Signalintensität, die während dieser Trennung durch den EOF und den zusätzlich angelegten Druck erzeugt wurden, ab. Der Einbruch im Cs-Signal zwischen 400 und 420sec ist verursacht durch cäsiumfreies Probenwasser, welches nicht im elektrischen Feld wandert und den Neutralpunkt der Trennung darstellt. Die Ursache für die Signalschwankungen vor dem Eu-Signal konnten nicht eindeutig geklärt werden. Sie sind jedoch wahrscheinlich begründet durch Unterschiede in der Ionenstärke zwischen Probenzone und Laufmittel. Weiterhin kann es zu Flussschwankungen kommen, wenn Probenbestandteile mit zum Laufmittel stark unterschiedlicher Leitfähigkeit aus dem detektorseitigen Kapillarende austreten. Durch die Cs-Markierung steht ein praktisches Werkzeug zur Verfügung welches es gestattet verschiedene, bei der CE-ICP-MS Analytik vorkommende Phänomene zu erklären.

4.1.4 Optimierung der Trennung

Für das Vorhaben, Speziationsanalytik zu betreiben muss das verwendete Analysensystem spezifisch auf die nachzuweisenden Komponenten eingestellt werden. Dies geschieht vor der Durchführung von bestimmten Messreihen. Zu optimierende Parameter sind z.B. der während der Elektrophorese angelegte Druck, die Konzentration des eingesetzten Acetat-Elektrolyts und die Injektionsdauer, welche direkt proportional zur injizierten Probenmenge ist.

4.1.4.1 Druckabhängigkeit

Der während einer CE-Trennung angelegte Druck in Richtung Kathode hat großen Einfluss auf die Qualität der Analyse und auf die Analysendauer. Führt man die Speziationsanalyse lediglich mit Hilfe des EOF durch, so ist es nicht möglich die negativ geladenen Metallhumate der Detektion zuzuführen. Sie wandern entgegengesetzt zur EOF-Richtung und befinden sich nach der Trennung wahrscheinlich im Elektrolytgefäß. Durch Anlegen von Druck in Richtung Kathode

kann die Fließgeschwindigkeit in EOF-Richtung erhöht werden und auch in Anodenrichtung wandernde Teilchen werden der ICP-MS zugeführt. Die Höhe des Drucks kann optimiert werden, so dass man eine möglichst schnelle Trennung erhält, die in der Lage ist alle interessierenden Spezies voneinander zu unterscheiden. Weiterhin erhält man Hinweise zur Interpretation der auftauchenden Signale. Die in den hier gezeigten Elektropherogrammen auftauchenden Metallsignale sind in *Kap. 4.2* ausführlich diskutiert.

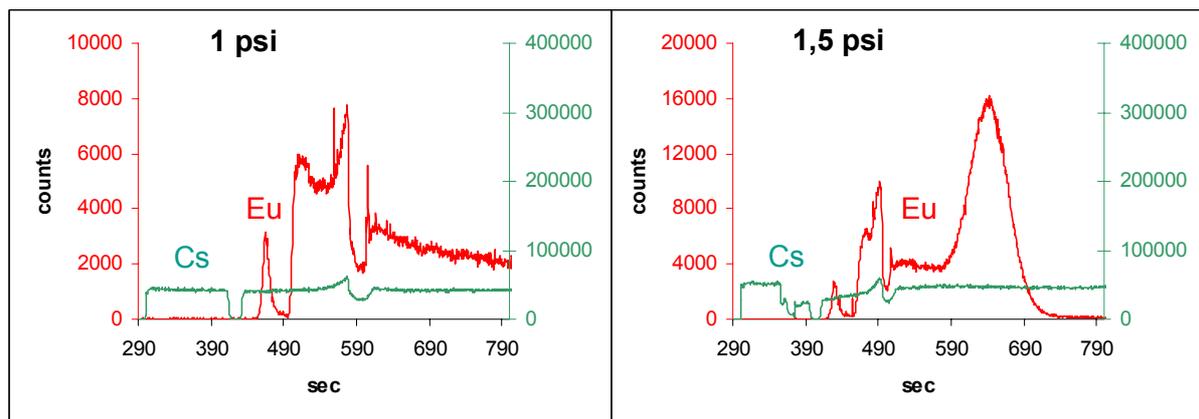


Abb. 31: CE-Elektropherogramme zur Druckabhängigkeit (links 1psi, rechts 1,5psi) der Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$, $c(\text{HAc}/\text{NaAc})=100/10\text{mM}$

In *Abb. 31* ist zu sehen wie eine Eu-Speziation bei niedrigen Drücken verläuft. Die einzelnen Signale sind weit auseinander gezogen und bei 1psi Druck ist das Metallhumatsignal selbst nach 790sec noch nicht zu erkennen. Das Signal des nicht huminsäurekomplexierten Europiums erscheint in dieser Darstellung aufgrund der Skalierung relativ hoch. Man kann gut erkennen, dass es sich bei dem mittleren Metallsignal, welches z.B. in *Abb. 31* oder bei allen Darstellungen mit den standardmäßig gewählten 3psi Druck gut zu erkennen ist, um während der Trennung aus dem Humat entferntes Lanthanoid handelt. Bei etwa 500sec in der 1psi-Darstellung aus *Abb. 31* findet eine Anreicherung des Metalls als Acetatkomplex statt. Dieser wandert gleichschnell wie das ursprünglich nicht huminsäurekomplexierte Metall. Die Schwankungen des Metallsignals um 590sec, wo sich auch der Neutralpunkt befindet, sind wahrscheinlich verursacht durch Schwankungen im Fluss beim Austritt der Probenzone aus dem kathodischen Kapillarende, denen auch das Cs-Signal unterworfen ist. Bei 1,5psi Druck (*Abb. 31*, rechtes Bild) sind die Signale insgesamt im Vergleich zu 1psi schmaler und zu

geringeren Trennzeiten hin verschoben. Zusätzlich ist hier das breite Humatsignal zwischen etwa 600 und 700sec zu erkennen. Der plötzliche Einbruch des Cs-Signals zwischen 300 und 400sec und der folgende langsame Anstieg ist typisch für ein kurzes Aussetzen des Zerstäubers.

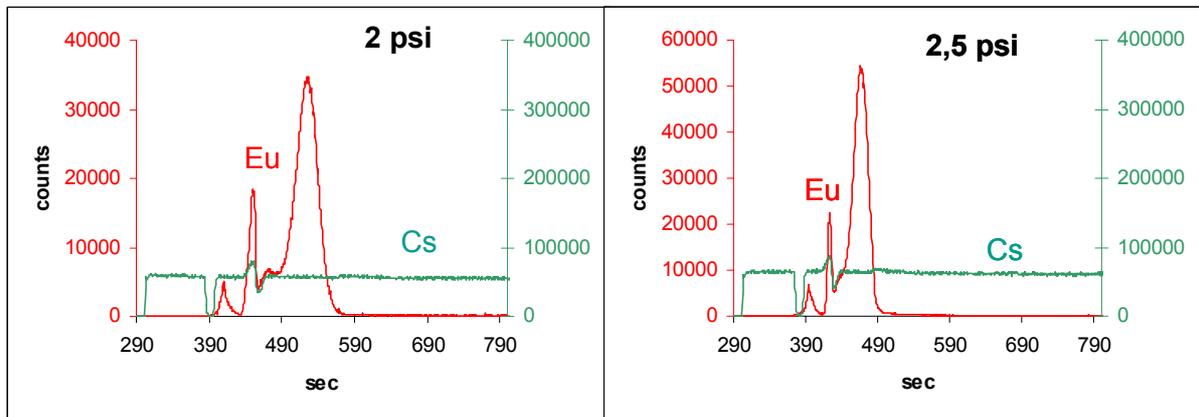


Abb. 32: CE-Elektropherogramme zur Druckabhängigkeit (links 2psi, rechts 2,5psi) der Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$, $c(\text{HAc}/\text{NaAc})=100/10\text{mM}$

Die Elektropherogramme für 2 und 2,5psi (Abb. 32) ähneln sich bereits stark und unterscheiden sich kaum noch von den Standardmessungen mit 3psi. Die Analysendauer verringert sich weiter und die Signale rücken näher zusammen. Während im Fronting des Humatsignals bei 2psi noch der Anstieg des mittleren Signals zu erkennen ist, ist dieser ab 2,5psi völlig im allgemeinen Signalabfall um den Neutralpunkt verschwunden. Ein zusätzlich angelegter Druck von 3psi hat sich als optimaler Kompromiss zwischen Effizienz (Analysendauer) und Auswertbarkeit erwiesen.

4.1.4.2 Wahl der Laufmittelkonzentration

Neben der Art und Zusammensetzung des CE-Laufmittels ist auch dessen Konzentration von Bedeutung für die durchgeführte Trennung wenn Komponenten des Laufmittels einen Einfluss auf die Probe haben. Im Falle des Essigsäure/Acetat-Gemisches können unter Umständen Metall/Huminsäure-Komplexbildungsgleichgewichte beeinflusst werden. Es wurden große Anstrengungen unternommen, das Laufmittel durch Stoffe ohne Komplexbildungsfähigkeit zu ersetzen. Es wird eine Umgebung benötigt, die außerhalb der Probenzone einen relativ konstanten, leicht sauren pH-Wert gewährleistet, um die Wandadsorption an der Quarzkapillare

unabhängig vom Proben-pH-Wert niedrig zu halten. Problematisch ist, dass niedrige pH-Werte ebenfalls in die Komplexbildungsgleichgewichte eingreifen und in dieser Hinsicht auch keine, auf die Komplexbildung bezogen, inerten Elektrolytsysteme existieren. Auch Acetat ist in der Lage, Ln^{3+} -Kationen in Konkurrenz zur Huminsäure zu komplexieren, vor allem wenn es in einem großen Überschuss eingesetzt wird. Die optimale Elektrolytkonzentration kann durch Versuchsreihen mit variierender Konzentration ermittelt werden.

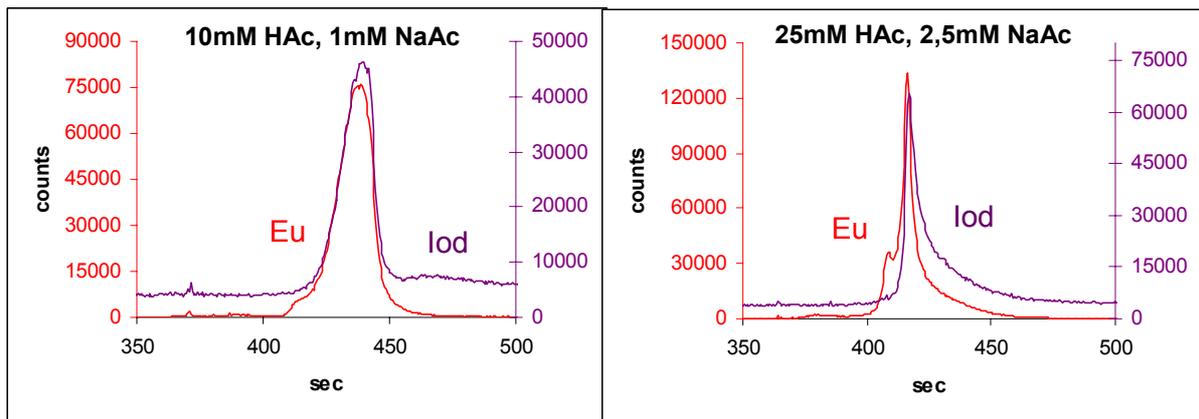


Abb. 33: CE-Elektropherogramme zur Essigsäure-/Acetatkonzentration in der Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=7$, $c(\text{HAc}/\text{NaAc})=10/1\text{mM}$ (links) und $25/2,5\text{mM}$ (rechts)

Betrachtet man die Auftragung für die niedrige Laufmittelkonzentration in *Abb. 33* (links), so stellt man fest, dass das Signal für das vor der Trennung nicht huminsäurekomplexierte Metall (Signalzuordnung siehe *Kap. 4.2*) kaum erkennbar ist. Auch bei der etwas höheren Konzentration (rechts) ist es sehr schwach und stark verbreitert. Die Wandadsorption der Ln^{3+} -Kationen ist hier so stark ausgeprägt, so dass die Trennung sehr schlecht und eine quantitative Auswertung unmöglich wird. Durch den NaOH-Spülschritt (siehe *Kap. 4.1.5*) zur Ermöglichung des EOF und die damit verbundene Deprotonierung der Kapillarwände wird die Wandadsorption zusätzlich verstärkt. Das während der CE-Trennung durch die angelegte Spannung von 30kV und die Acetatkonkurrenz aus dem Komplexbildungsgleichgewicht entfernte Metall wird bei niedriger Elektrolytkonzentration nach Austritt aus der Probenzone durch Wandadsorption gebremst, so dass z.B. bei 10/1mM HAC/NaAc (*Abb. 33*) außer dem Signal für huminsäurekomplexiertes Europium nur unbestimmtes Rauschen zu sehen ist. Eine Quantifizierung ist nicht möglich.

Ähnliches Verhalten beobachtet man bei sämtlichen Elektrolyten, die selbst nicht komplexierend wirken.

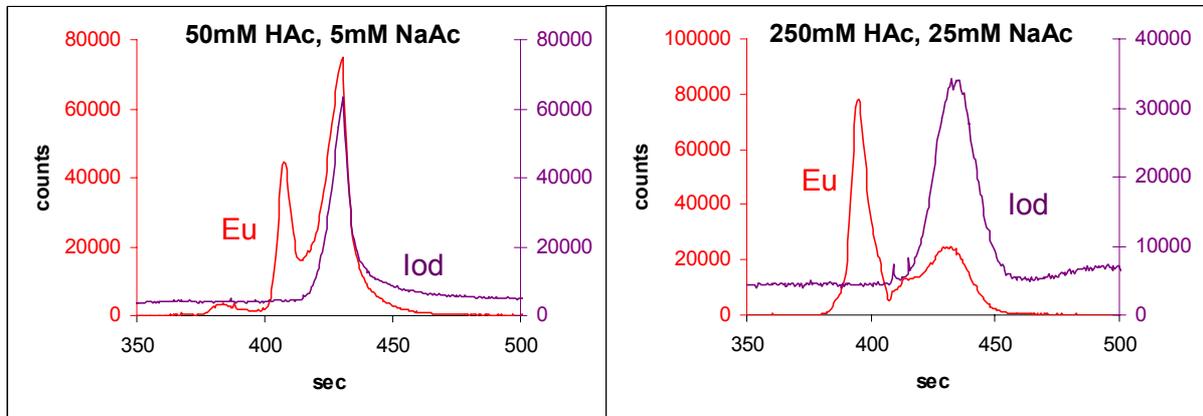


Abb. 34: CE-Elektropherogramme zur Essigsäure-/Acetatkonzentration in der Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=7$, $c(\text{HAc}/\text{NaAc})=50/5\text{mM}$ (links) und $250/25\text{mM}$ (rechts)

Erhöht man die Elektrolytkonzentration, so ist bei $50/5\text{mM}$ HAc/NaAc bereits gut das Signal des nicht huminsäurekomplexierten Europiums zu erkennen (*Abb. 34*, links, ca. 385sec). Dieses ist durch Wandadsorption noch immer stark verbreitert. Zusätzlich wächst das mittlere Signal bei etwa 410sec , da das durch die Spannung während der Trennung aus der Probenzone wandernde, aus dem Humat stammende Europium beim Kontakt mit dem Laufmittel zunehmend nicht an der Kapillarwand adsorbiert wird, sondern durch Acetatbildung in Lösung gehalten wird. Bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen (*Abb. 34*, rechts) wächst dieses Signal so stark an, dass das freie Metall nicht mehr quantifiziert werden kann. Hier spielt dann auch die Konkurrenzkomplexierung durch das Acetat eine so große Rolle, dass starke Einflüsse auf die Komplexbildungsgleichgewichte in der Probenzone zu erwarten sind.

Als ideale Elektrolytkonzentration stellte sich $100/10\text{mM}$ HAc/NaAc heraus (*Abb. 35*). Hier ist das Signal des ursprünglich nicht huminsäurekomplexierten Europiums relativ scharf und gut von den folgenden Signalen zu trennen. Dies ist wichtig für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten, wobei dieser Anteil mit dem Anteil an Metallhumat in den Proben verglichen wird. Als Metallhumat werden bei der quantitativen Auswertung die beiden hinteren Signale zusammengefasst. Die Verhältnisse in den Proben sollten somit gut wiedergegeben sein.

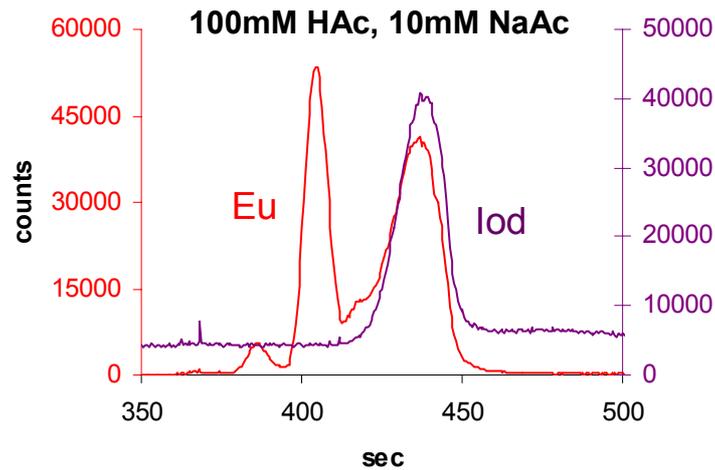


Abb. 35: CE-Elektropherogramm zur Essigsäure-/Acetatkonzentration in der Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=7$, $c(\text{HAc}/\text{NaAc})=100/10\text{mM}$

Eine noch immer vorhandene Wandadsorption des ersten Signals kann auch mit dem optimierten Elektrolyten nicht völlig ausgeschlossen werden. Dies kann, wie bei anderen Methoden auch, zu einem systematischen Fehler in Form einer Unterbestimmung des freien Metalls führen. Komplexbildungskonstanten $\log K$ wären in diesem Fall zu hoch angegeben. Wie Vergleiche mit Literaturwerten ergeben haben, ergeben sich aus diesem Fehler jedoch keine relevanten Abweichungen der $\log K$ -Werte.

Die hier gezeigten Ergebnisse verdeutlichen, dass es sich bei der Optimierung des Trennsystems um eine Gratwanderung zwischen Nachweisempfindlichkeit und Trennstärke auf der einen und Beeinflussung der Probe durch das Laufmittel auf der anderen Seite handelt. Die Einstellung des Nachweissystems muss gezielt auf die vorliegenden Analyten erfolgen und kann nur schwer übertragen werden, wenn einzelne Komponenten wie Metalle, Komplexbildner oder auch Arbeitsgeräte getauscht werden. Auch ist eine Beeinflussung der Probenparameter durch die Trennung nach erfolgter Optimierung noch immer nicht völlig auszuschließen. Es existieren, durch die Art des Elektrolyten, dessen pH-Wert und die Trennungsspannung verursachte Störungen, die eine absolute Quantifizierung schwierig machen. Hervorragend geeignet ist das entwickelte Analysensystem zur Aufdeckung von Tendenzen innerhalb einzelner Messreihen, z.B. mit unterschiedlichen Proben-pH-Werten, und Metallkonzentrationen.

4.1.4.3 Injektionszeit

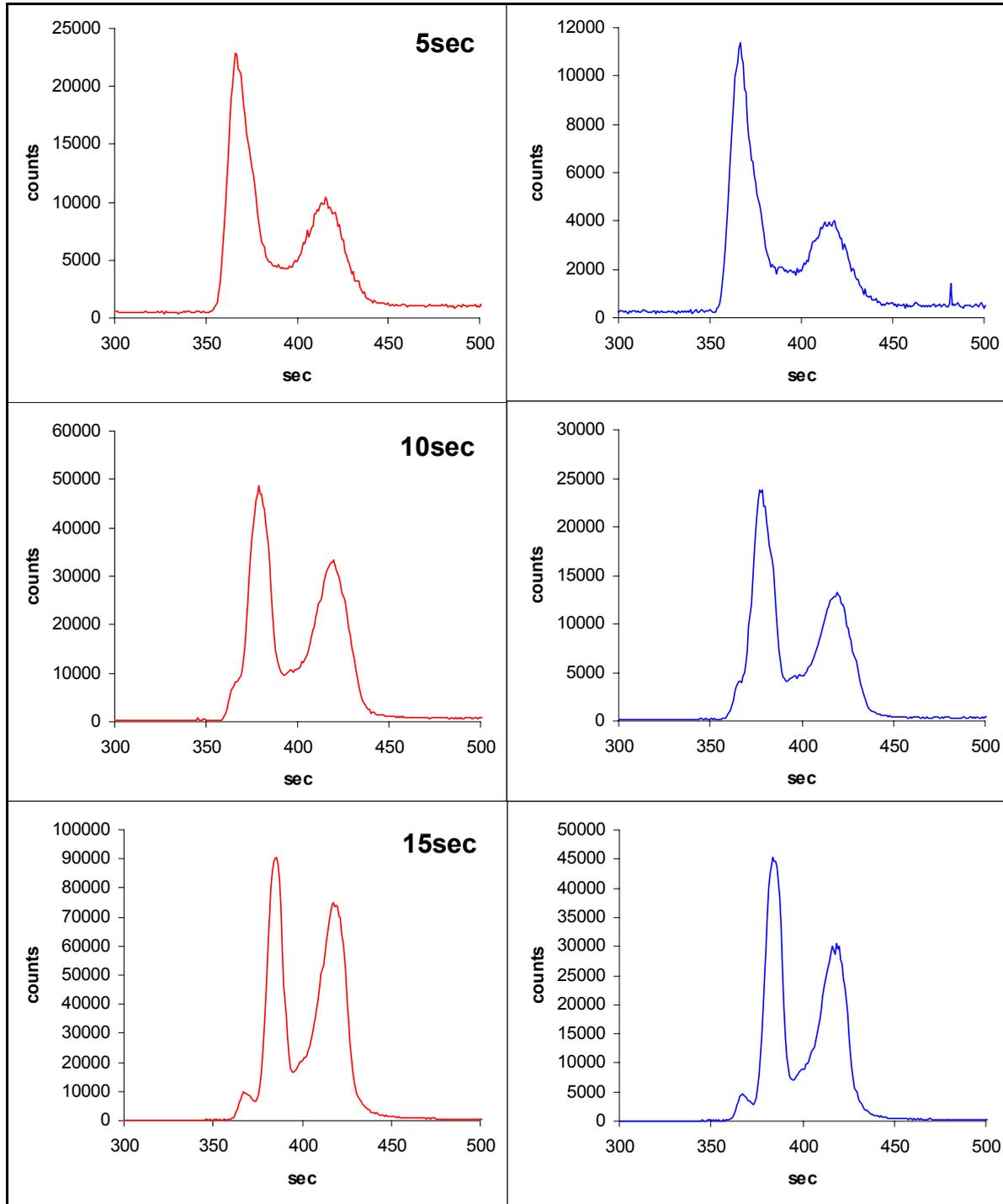


Abb. 36: CE-Elektropherogramme zur Injektionszeit in der Eu- (links, rote Spur) und Gd- (rechts, blaue Spur) Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Ln}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$, Injektionszeit: 5sec bis 15sec mit 1,5psi Aufgabedruck

Im Fall der Lanthanoid/Lanthanoidhumattrennung hat die Injektionszeit und somit die aufgegebene Probenmenge einen direkten Einfluss nicht nur auf die Nachweisempfindlichkeit sondern auch auf die Trennung. Grundsätzlich wird die

Nachweisempfindlichkeit mit steigender Probenmenge erhöht. Im Gegenzug sinkt jedoch die Trennschärfe, da die Spezies länger brauchen um aus der Probenzone, in der alle Analyten nebeneinander vorliegen, herauszuwandern. Im Falle des hier vorliegenden Trennproblems ist jedoch genau dieses Verhalten entscheidend für eine erfolgreiche Analyse.

Wie in *Abb. 36* zu erkennen, wird bei kleinen Injektionszeiten und damit schmalen Probenzonen das Komplexbildungs-Gleichgewicht zwischen Metallen und Metallhumaten durch Acetatbildung stark gestört. Bei einer Injektionsdauer von 5sec sind 2 Signale zu sehen. Das hintere Signal bei etwa 420sec stellt das nach der Trennung huminsäurekomplexierte Lanthanoid dar. Durch die schnelle Durchmischung mit dem acetathaltigen Elektrolyten und die angelegte Trennungsspannung von 30kV wird der Huminsäurekomplex bereits früh auf der Trennstrecke angegriffen. Dies hat zur Folge, dass das Signal des ursprünglich nicht huminsäurekomplexierten Metalls vollständig vom Signal des während der Trennung aus dem Komplex entfernten Lanthanoids (ca. 370sec) überdeckt wird. Erst bei einer Injektionszeit von 10sec beginnt sich das für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten wichtige Signal aus diesem Peak herauszubilden; bei 15sec ist es dann bereits deutlich erkennbar. Die breitere Probenzone, in der die freien Lanthanoide hauptsächlich als Aquoionen existieren, sorgt dafür, dass einerseits die nicht komplexierten Metallionen über einen längeren Zeitraum schneller wandern und andererseits die Durchmischung mit dem Laufmittel schwächer ist. Ein Verhalten, welches bei herkömmlichen CE-Trennungen unerwünscht ist, stellt sich hier somit als essentiell für die erfolgreiche Metallspeziation dar.

Bei Injektionsdauern von 20 und 25sec (*Abb. 37*) wird das oben beschriebene Verhalten bestätigt und verstärkt. Das mittlere Signal verkleinert sich zu höheren Injektionszeiten hin, da die geringere Durchmischung der Probenzone mit dem Laufmittel zu einer kleineren Beeinflussung der Komplexbildungsgleichgewichte durch den Acetatelektrolyten führt. Das Signal des freien Metalls kann somit besser getrennt und bei der Auswertung quantifiziert werden. Ein Nachteil von breiten Probenzonen kann gut im Vergleich zwischen 20 und 25sec Injektionsdauer beobachtet werden. Weil die ursprünglich nicht huminsäurekomplexierten

Lanthanoidanteile zunächst die Probenzone in Richtung Kathode durchwandern müssen bevor sie als Acetatkomplex zum Detektor wandern, verbreitert sich deren Signal mit höherer Injektionszeit aufgrund der breiteren Probenzonen.

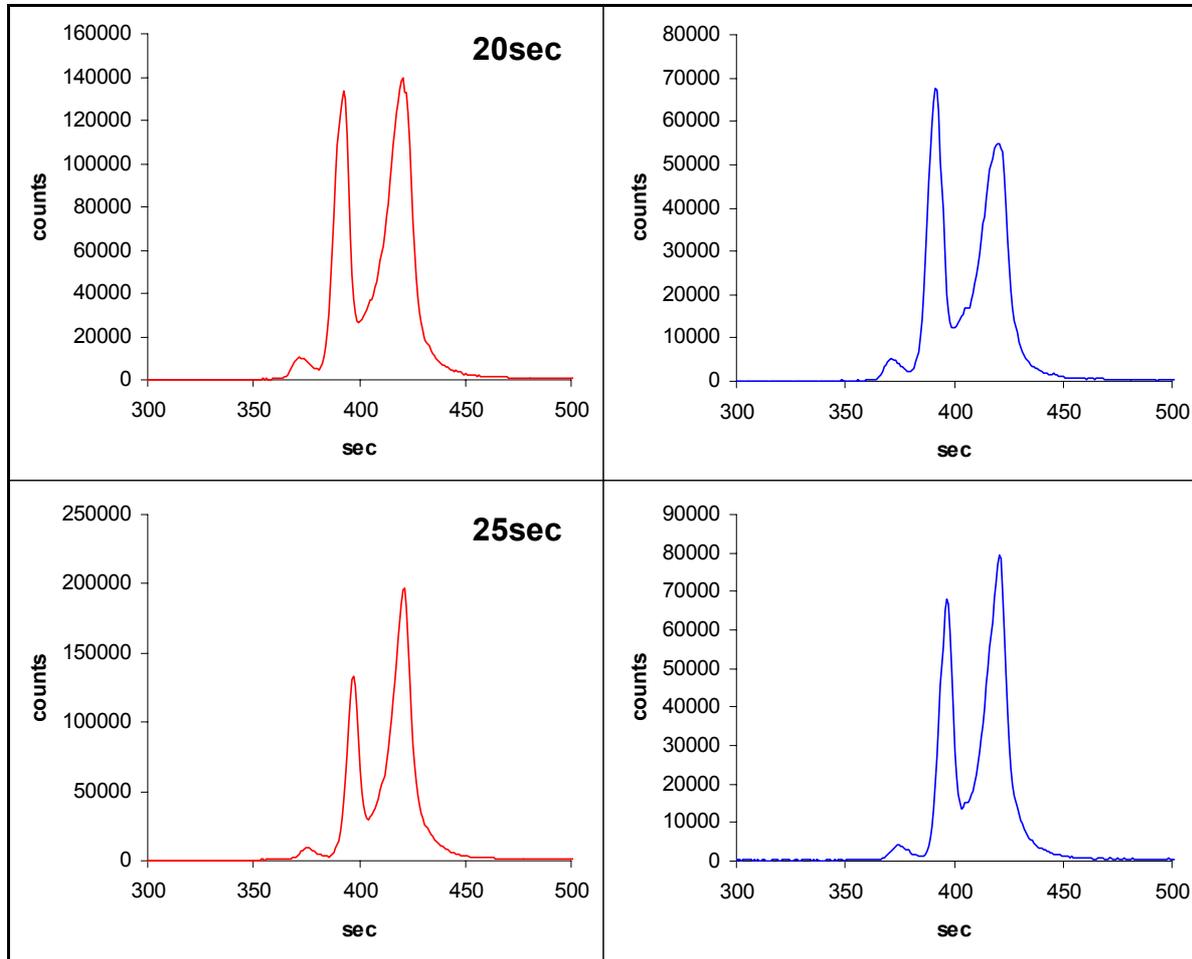


Abb. 37: CE-Elektropherogramme zur Injektionszeit in der Eu- (links, rote Spur) und Gd- (rechts, blaue Spur) Speziation in Gegenwart von Huminsäure, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Ln}^{3+})=500\text{ppb}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$, Injektionszeit: 20sec und 25sec mit 1,5psi Aufgabedruck

Weiterhin treten bei sehr hohen Injektionszeiten schnell Überladungseffekte, vor allem bei höheren Metallkonzentrationen, auf. Bei 20sec (Abb. 37) existiert ein Optimum der in diesem Kapitel angesprochenen Vor- und Nachteile die sich aus unterschiedlich hohen Injektionszeiten ergeben, so dass diese Dauer als Standardzeit bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten CE-Trennungen übernommen wurde. Wie bei vielen anderen Versuchsparametern gilt auch für die Injektionszeit, dass sie für jedes spezifische Trennproblem gesondert optimiert werden kann und sollte.

4.1.5 Trennprogramm

An das Trennprogramm, welches bei jeder CE-ICP-MS-Messung zum Einsatz kommt, werden verschiedene Anforderungen gestellt. Neben der eigentlichen Trennung, bei der die Analyten aufgrund der angelegten Spannung und anderer Einflüsse separiert werden, gibt es weitere Programmschritte, die vor allem für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wichtig sind.

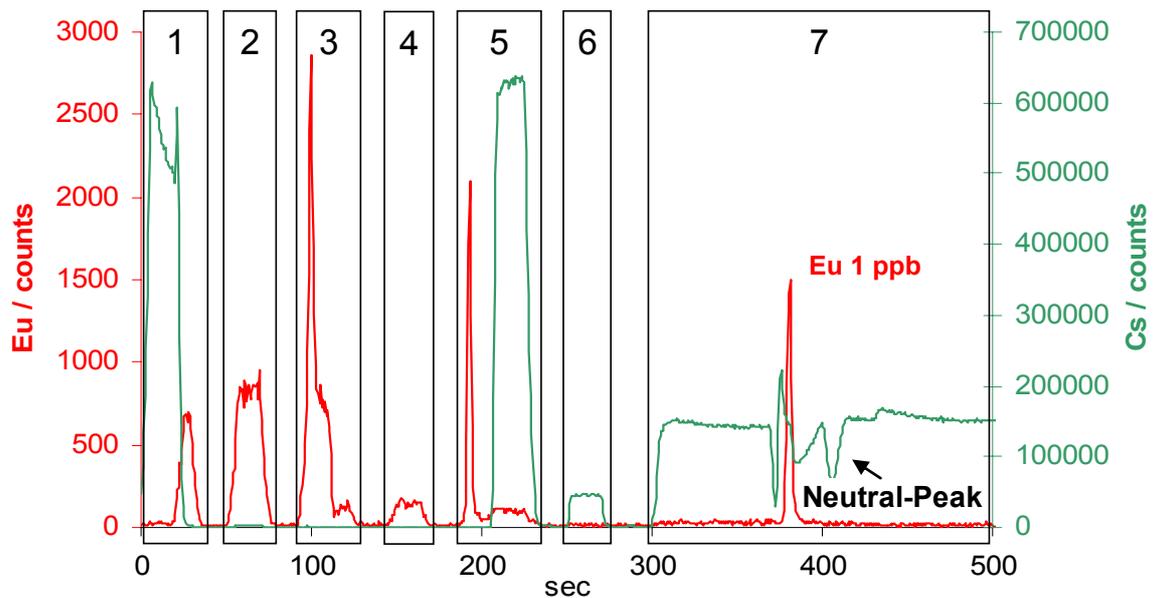


Abb. 38: CE-Elektropherogramm einer Eu-Speziation in Gegenwart von Huminsäure zur Veranschaulichung des Trennprogramms, $c(\text{HS})=25\text{ppm}$, $c(\text{Eu}^{3+})=1\text{ppm}$, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$

Wie in Abb. 38 zu erkennen ist, besteht das für die hier angewendete Speziationsanalytik optimierte Trennprogramm aus 7 Teilschritten. Im Ruhezustand bleibt die Kapillare üblicherweise mit Acetat-Elektrolyt gefüllt. Eine Austrocknung sollte aufgrund eventueller Aussalzungseffekte vermieden werden. Wird ein CE-Lauf gestartet, so erfolgen zunächst 5 Spülschritte, um die Kapillare in einen über alle Trennungen gleich bleibenden Ausgangszustand zu versetzen:

1. 30sec bei 20psi mit 5M HCl
2. 20sec bei 20psi mit MilliQ-Wasser
3. 30sec bei 20psi mit 0,5M NaOH
4. 20sec bei 20psi mit MilliQ-Wasser
5. 40sec bei 20psi mit CE-Elektrolyt

Das Spülen mit 5M HCl (Schritt 1) dient zur Desorption eventuell vorhandener Metallablagerungen von den Kapillarwänden. Trotz der Maßnahmen zur Verhinderung von Wandadsorption können dort Lanthanoidkationen nach einer durchgeführten Speziation zurückbleiben. Diese würden den nächsten CE-Lauf stören, wo sie z.B. durch die Komplexierung mit Huminsäure desorbiert werden könnten. Das zwischenzeitliche Spülen mit Wasser (Schritt 2) soll ein Ausfällen von Salzen oder eine Erwärmung durch die Neutralisationsreaktion beim folgenden Laugenspülschritt mit NaOH (Schritt 3) vermeiden. Die Deprotonierung der zuvor mit Protonen belegten Kapillarwände ermöglicht das Zustandekommen des EOF bei angelegter Trennungsspannung (siehe dazu auch *Kap. 3.1.1*). Die negative Aufladung der Kapillarwände stellt jedoch gleichzeitig ein Problem dar, weil positiv geladene Analyten dort sehr leicht sorbiert werden können, was die Trennung verschlechtert und/oder die Nachweisempfindlichkeit herabsetzt. In diesem Punkt besteht also noch Optimierungspotential, indem man z.B. prüft, ob auf eine Spülung mit Lauge verzichtet werden kann oder speziell beschichtete Kapillaren einsetzt, die eine Adsorption von Kationen vermindern. Nach einer erneuten Wasserspülung (Schritt 4) wird die Kapillare vollständig mit CE-Elektrolyt gefüllt (Schritt 5). Bei diesem Spülschritt wird durch eine längere Anlegung des Drucks etwa das dreifache Volumen der Kapillare aufgegeben, so dass man davon ausgehen kann, dass diese anschließend homogen mit Laufmittel gefüllt ist.

In *Abb. 38* ist der CE-Lauf einer 1ppb Eu-Probe dargestellt, vor welchem Eu-Proben höherer Konzentrationen gemessen wurden. Es ist gut zu erkennen, dass durch die Spülschritte Eu-Verunreinigungen von der Kapillare entfernt werden (rot dargestellte Eu-Signale im Bereich zwischen 0 und 250sec). Einige der Verunreinigungen stammen auch von kontaminierten Spüllösungen, die im dargestellten Fall für weitere Trennungen ausgetauscht werden sollten. Durch das aufgenommene Cs-Signal (jedem CE-Elektrolyten wurden 200ppb Cs zugesetzt) besteht die Möglichkeit, die ordnungsgemäße Füllung der Kapillare mit Elektrolyt zu überprüfen, sowie den Fluss bei Probenaufgabe und Trennung zu beobachten (grünes Signal, abhängig von angelegtem Druck und durch Spannung verursachtem EOF). Nach den Spülschritten folgen Probenaufgabe und Trennung:

6. Probenaufgabe (hydrodynamisch) bei 1,5psi für 20sec
7. Trennung bei 30kV und 3psi für 4min

Die Probenaufgabe (Schritt 6) kann durch Spannung, Druck oder eine Kombination aus beidem erfolgen. Eine Aufgabe mit Spannung hat den Vorteil des stempelförmigen Strömungsprofils durch den EOF und daraus resultierender wohldefinierter Probenzone mit geringer Elektrolyt-Vermischung. Zusätzlich findet eine Anreicherung von positiv geladenen Analyten in der Probenzone statt, was die Nachweisempfindlichkeit für diese Probenbestandteile erhöhen kann. Da im Falle der Lanthanoid/Lanthanoidhumat-Speziation auch die negativ geladenen Komplexe per CE-ICP-MS nachgewiesen werden sollen, und zudem eine Verschiebung der Komplexgleichgewichte schon vor der Trennung zu erwarten wäre, kommt die Probenaufgabe durch Spannung für dieses Trennproblem nicht in Frage. Nach der Aufgabe einer mit etwa 3,2cm relativ breiten Probenzone (Gründe siehe *Kap. 4.1.4.3*) erfolgt die Trennung (Schritt 7) mit 30kV Hochspannung und einem zusätzlich angelegten Druck von 3psi in Richtung Kathode. So wandern alle in der Probe vorhandenen Spezies zum Detektor und können in einem Lauf analysiert werden. Soll nun eine weitere Probe vermessen werden, so startet die nächste Trennung wieder mit Schritt 1. Bevor das Gerät nach einer Messreihe in den Ruhezustand versetzt wird ist es sinnvoll, die Kapillare manuell mit Elektrolyt zu spülen damit keine höher konzentrierten Probenrückstände über längere Zeit im System verbleiben.

4.1.6 Bestimmung des Neutralpunktes

Die Bestimmung des Neutralpunktes einer CE-Trennung, also der Stelle an welcher ungeladene Probenbestandteile nachgewiesen werden, ist im Falle der ICP-MS-Detektion nicht so trivial wie z.B. bei DAD-Detektion, für die eine Vielzahl unpolarer organischer Stoffe zur Verfügung stehen. Im Falle der ICP-Massenspektrometrie können diese jedoch aufgrund fehlender nachweisbarer Elemente meist nicht analysiert werden. Hier kann z.B. mit einem stabilen, neutralen Metallkomplex oder einem unpolaren halogenierten Alkan gearbeitet werden, welches teilweise wasserlöslich sein muss.

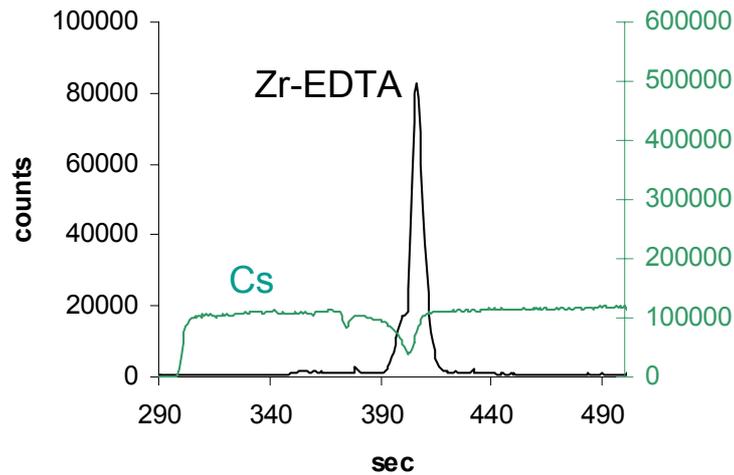


Abb. 39: CE-Elektropherogramm zur Bestimmung des Neutralpunktes der Trennung mit Zr-EDTA, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$

Zunächst wurde die Trennung eines neutralen Zr-EDTA-Komplexes durchgeführt, welcher genau am Neutralpunkt nachgewiesen werden sollte. Das Zr-Signal (Abb. 39) befindet sich genau über einem negativen Signal des Cäsiums, welches wahrscheinlich zustande kommt, dass der Probe, im Gegensatz zum Elektrolyten, kein Cäsium zugesetzt wurde. In einem Trennsystem zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten kann EDTA aufgrund seiner stark komplexierenden Eigenschaften jedoch nicht eingesetzt werden. Deshalb kann dieser Versuch höchstens dazu dienen, die Trennzeit bis zum Neutralpunkt abzuschätzen bzw. Cs-Signale, die als Hinweis auf diesen Punkt behilflich sein können zu identifizieren.

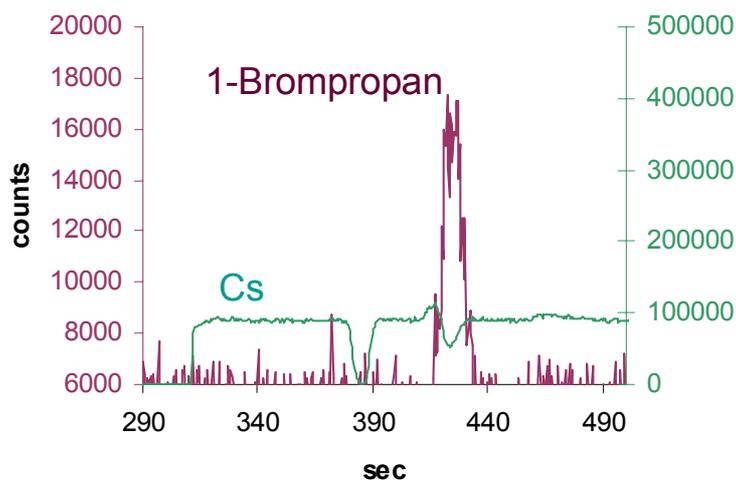


Abb. 40: CE-Elektropherogramm zur Bestimmung des Neutralpunktes der Trennung mit 1-Brompropan, $U=30\text{kV}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$

Besser geeignet zum Einsatz innerhalb der hier durchgeführten Messreihen ist 1-Brompropan, welches die Komplexgleichgewichte nicht stören sollte. Als nichtionisches, halogeniertes Alkan, welches in geringem Maße in Wasser löslich ist, wird 1-Brompropan nicht durch das elektrische Feld beeinflusst und sollte an der Stelle der ursprünglichen Probenzone nachgewiesen werden. In *Abb. 40* ist zu erkennen, dass sich das Bromsignal mit einem negativen Cs-Signal, welches in den meisten Speziationsanalysen ebenfalls auftaucht, deckt. Dieses Cs-Signal kann also in den in dieser Arbeit durchgeführten Trennungen als Neutralpunkt herangezogen werden, ohne dass den Proben 1-Brompropan zugesetzt werden muss.

4.1.7 Iodierung der Aldrich-Huminsäure

Ein sehr großer Nachteil der Lanthanoidspeziation mit CE-ICP-MS ist, dass die nicht modifizierte Huminsäure mit der eingesetzten Analysenmethode nicht nachgewiesen werden kann. Man ist darauf angewiesen, ausschließlich über die Metallsignale abzuschätzen wo sich nicht komplexierte Spezies befinden und welche Signale Metallhumat zuzuordnen sind. Dies kann zu falschen Annahmen führen. Das in *Kap. 4.1* beschriebene mittlere Signal in den Speziationsdiagrammen wurde daher lange Zeit für eine positiv geladene, klar zu trennende Huminsäurespezies gehalten. Dies stellte sich dank der Ergebnisse der Messungen mit iodierter Huminsäure als falsch heraus und das Signal konnte als nicht huminsäurehaltiges Metall identifiziert werden.

Die Iodierung erfolgte mit Hilfe einer Substitutionsreaktion an den aromatischen Gruppen der Huminsäure. Es handelt sich dabei um eine relativ harte Methode [Bra61], bei der keine selektive Substitution vorliegt. Es existierten Bedenken, dass sich deshalb die Komplexbildungseigenschaften der Huminsäure nach der Iodierung stark verändern könnten; dies bestätigte sich jedoch nicht, wie unter anderem in *Abb. 43* zu erkennen ist. Daraus lässt sich schließen, dass die iodierten funktionellen Gruppen der Huminsäure nicht oder nur schwach an der Komplexbildung mit Metallen beteiligt sind.



Zur Synthese wurden 100ml 312,5ppm gereinigte Aldrich Huminsäure in einem Kolben vorgelegt und 39,7mg Iod, 11,0mg Iodsäure, 23,4mg Natriumiodid und 51,3µl 60%ige Salpetersäure zugegeben. Die Mischung wurde 24h bei 80°C unter Einsatz eines Rückflusskühlers gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 500µl 70%iger Perchlorsäure ausgefällt und durch Zentrifugation abgetrennt. Das Zentrifugat wurde verworfen. Das ausgefällte Produkt wurde zur Entfernung überschüssigen Iods zweimal mit perchlorsaurem, natriumiodidhaltigem Wasser gewaschen, welches jeweils durch Zentrifugation abgetrennt wurde. Der Rückstand wurde zur weiteren Reinigung in 2ml 100mM Natronlauge aufgenommen und mit 30ml MilliQ-Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung wurde die iodierter Huminsäure erneut wie oben beschrieben ausgefällt, abzentrifugiert und dann wieder gelöst. Der Reinigungsvorgang wurde insgesamt dreimal wiederholt und nach dem letzten Ausfällen das Produkt in 2ml 100mM Natronlauge gelöst und mit 10mM Natriumperchlorat-Lösung auf 50ml aufgefüllt.

Die Konzentrationsbestimmung mittels TOC-Analyse ergab einen Huminsäuregehalt von 62,5ppm in 50ml Lösung, was einer Ausbeute von 10% entspricht. Der Großteil des Verlustes begründet sich durch die Reinigungsschritte zur Entfernung von Iod, Iodid und anderer Reaktionsbestandteile.

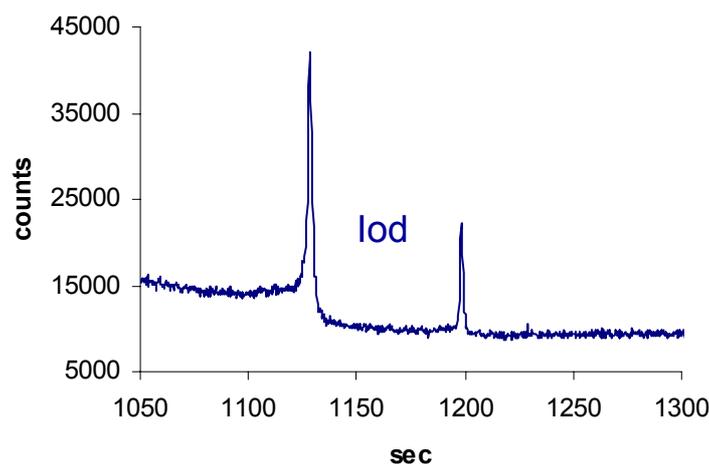


Abb. 41: CE-Elektropherogramm einer Probe iodierter Aldrich-Huminsäure, CE-Elektrolyt: 50mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH=8,6, Probenlösung: 50mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 25mM Na-Citrat, 25ppm Aldrich-I₂-HS, Meßmethode: ICP-MS

Zur qualitativen Charakterisierung der iodierten Huminsäure wurde auf einen Vergleich zwischen UV-Absorptions-Detektion der nicht iodierten und ICP-MS-

Analyse der iodierten Huminsäure zurückgegriffen. Dabei wurde ein Borat-Elektrolyt sowie ein Borat/Citrat-Gemisch zusammen mit der jeweiligen Huminsäure als Probenlösung verwendet. Es findet eine Fraktionierung der Huminsäure in 2 per CE trennbare, nicht näher analysierte, Spezies statt, welche sowohl mit ICP-MS (Abb. 41) als auch mit UV-Absorption (Abb. 42) nachgewiesen werden können. Dieses Ergebnis beweist die erfolgreiche Iodierung der Aldrich-Huminsäure, woraus sich eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten ergibt.

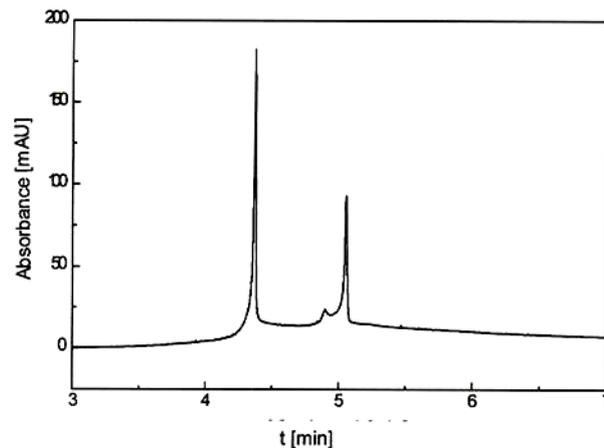


Abb. 42: CE-Elektropherogramm einer Probe iodierter Aldrich-Huminsäure, CE-Elektrolyt: 50mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH=8,6, Probenlösung: 50mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 25mM Na-Citrat, 500ppm Aldrich-HS Meßmethode: UV-Absorption [Bec00]

Auch wird mit diesem Vergleich der große Vorteil der hohen Empfindlichkeit der ICP-MS-Detektion deutlich. Während für die UV-Absorptions-Messung 500ppm Huminsäure eingesetzt werden, um eine gute Nachweisempfindlichkeit zu erhalten, reichen mit ICP-MS die standardmäßig verwendeten 25ppm aus. Auch eine gute Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Komplexbildungseigenschaften mit Lanthanoiden scheint gegeben zu sein, wie in Abb. 43 zu erkennen ist. Auf eine detaillierte quantitative Auswertung der eventuell vorhandenen Unterschiede wurde verzichtet, da die iodierter Huminsäure lediglich zur Identifizierung der Metallsignale dienen soll. Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messreihen wurde ausschließlich nicht iodierter Aldrich-Huminsäure verwendet.

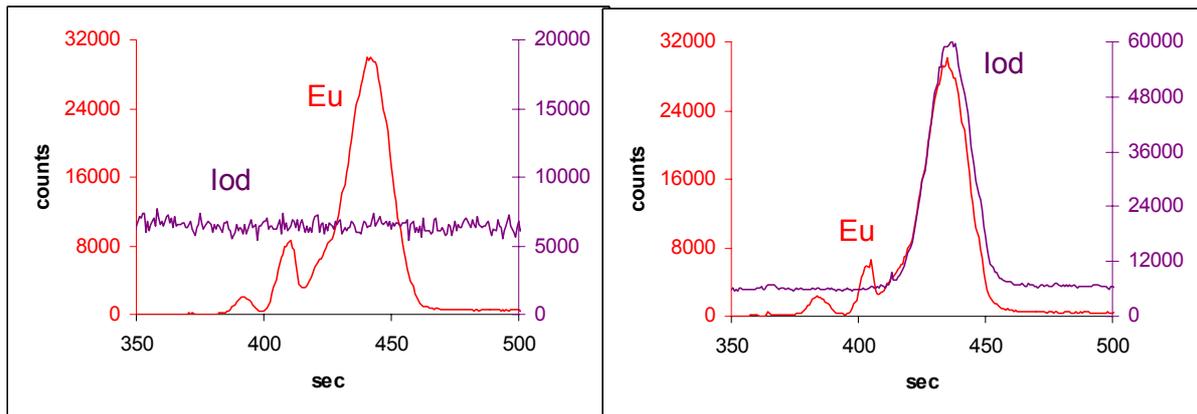


Abb. 43: Elektropherogramme zum Vergleich zwischen 25ppm iodierter (rechts) und 25ppm nicht-iodierter Huminsäure (links), CE-Elektrolyt: 100mM HAc/10mM NaAc, pH=5, $c(\text{Eu}^{3+})=500\text{ppb}$

4.2 Metallspeziation in Gegenwart von Huminsäure

Die Untersuchung des binären Systems Metall/Huminsäure unter dem Einfluss verschiedener umweltrelevanter Parameter erfordert den Einsatz einer leistungsfähigen Speziationsanalytik. Hier kam die verbesserte CE-ICP-MS-Kopplung zum Einsatz, wobei die Möglichkeit zur simultanen Bestimmung der wichtigsten vorhandenen Lanthanoidspezies gerade in diesem System zur genaueren Bestimmung von Komplexbildungskonstanten von großem Vorteil ist. Weiterhin kann bei Bedarf jederzeit die Position von Humatsignalen durch den Einsatz iodierter Huminsäure (siehe Kap. 4.1.7) überprüft werden. Dies kann vor allem dann sinnvoll sein, wenn durch den Einfluss von bestimmten Versuchsbedingungen Signalüberschneidungen auftreten. Abb. 44 gibt einen Überblick über die einzelnen Teilsysteme und Informationen zur Einordnung des in diesem Kapitel untersuchten Arbeitspakets. Die verschiedenen Spezies wurden direkt, d.h. ohne Modifikation vor der Probenaufnahme auf die CE, getrennt. In anderen Arbeiten wird mit einer Konkurrenzkomplexierung und Liganden klar definierter Komplexbildungskonstanten, wie z.B. EDTA, gearbeitet [Son04, Glau00]. Dadurch wird z.B. eine Wandadsorption an der CE-Kapillare weitgehend vermieden. In die Gleichgewichte des untersuchten Systems wird jedoch massiv eingegriffen.

Einfach ausgedrückt ist die hier ablaufende Reaktion die Komplexbildung zwischen Metallen und der Aldrich-Huminsäure (Abb. 45). Dabei stehen nicht-huminsäurekomplexiertes Metall M^{z+} und nicht metallgebundene Huminsäure dem

Metallhumat, als unter bestimmten Bedingungen wasserlöslichem Komplex, gegenüber.

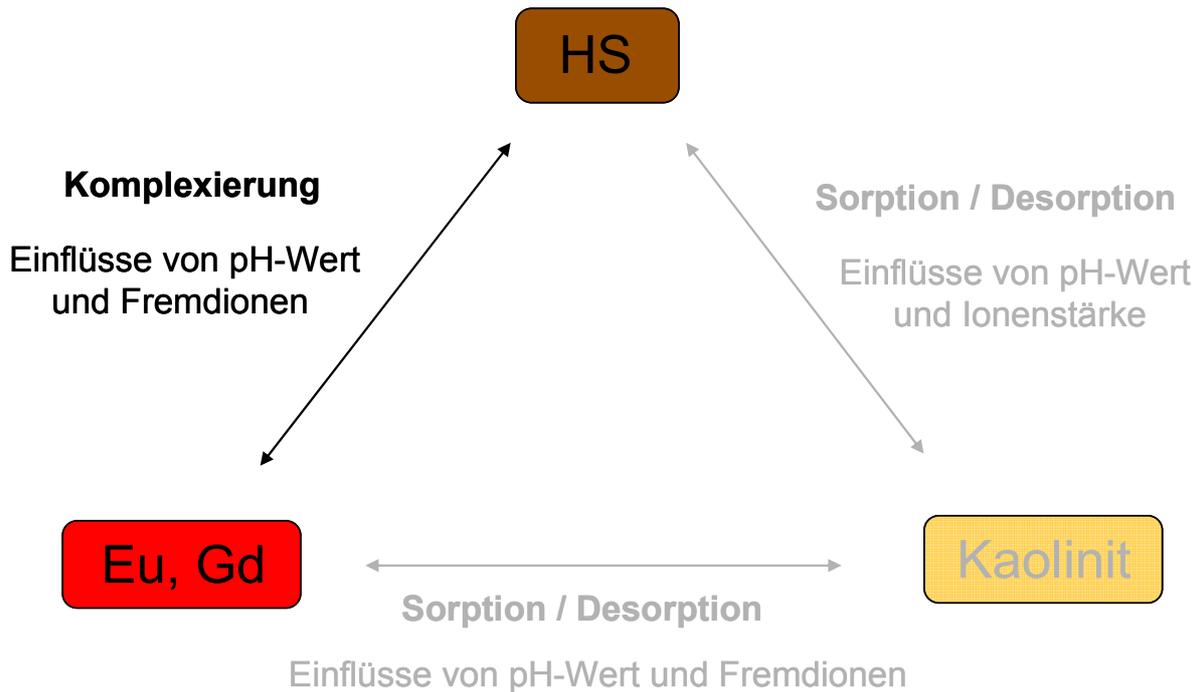


Abb. 44: Einordnung des Systems Metall/Huminsäure in die Gesamtheit der untersuchten Arbeitspakete und Hervorhebung der wichtigsten Einflussfaktoren

Es handelt sich dabei allerdings nicht um klassische Komplexbildung wie in *Abb. 45* vereinfacht dargestellt, bei der z.B. ein Metallkation an ein „Huminsäuremolekül“ in Form eines 1:1 Komplexes gebunden wird. Durch die Heterogenität der Huminsäure spielt eine Vielzahl von Vorgängen eine Rolle, die beim Verhalten der Komplexe bei Variation der Metallkonzentration (*Kap. 4.2.1*), des pH-Wertes (*Kap. 4.2.2*) oder der Zugabe von Konkurrenzreaktionen (*Kap. 4.2.3*) deutlich werden. An der Huminsäure befinden sich unterschiedlich stark aktive Bindungsstellen, so dass die eigentlichen Komplexbildungskonstanten über einen breiten Bereich streuen, je nachdem wie viele und welche Art dieser Stellen tatsächlich zur Verfügung stehen. Auch ohne anwesende Metalle verändert sich die Huminsäure in der Lösung, was sich durch ihren kolloidalen und den Tensidcharakter (siehe dazu *Kap. 4.2.4*) erklären lässt.

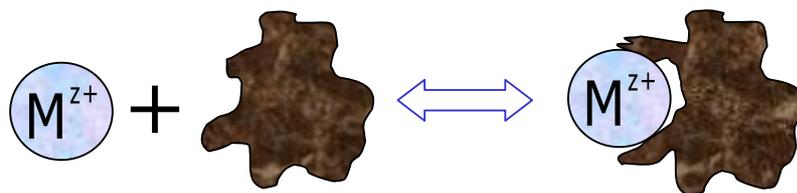


Abb. 45: Vereinfachte Darstellung der Komplexbildung zwischen Metallen und Huminsäure

Abb. 46 zeigt symbolisch ein einfaches Elektropherogramm einer Metallhumatlösung. Zu sehen sind in der Europiumspur (rot) von links nach rechts die Signale von

1. nicht huminsäurekomplexiertem Europium (*erstes Signal*, „Peak 1“)
2. von während der CE-Trennung durch die angelegte Spannung in Verbindung mit der Konkurrenzkomplexierung durch den Acetat-Elektrolyten aus dem Huminsäurekomplex herausgezogenem Europium (*zweites Signal*, „Peak 2“)
3. das Europiumsignal des Huminsäurekomplexes (*drittes Signal*, „Peak 3“).

Das linke negative Signal in der Cäsiumspur (grün) wird wahrscheinlich verursacht durch Leitfähigkeitsunterscheide zwischen Probenzone und Laufmittelzonen, wodurch es zu einer Abreicherung von Cäsium an der Probenfront kommt. Das rechte negative Cäsiumsignal stellt den Neutralpunkt der CE-Trennung dar, an welchem Analyten erscheinen, die genau so schnell wandern wie das Wasser in der Probenzone, also z.B. nahezu elektroneutrale organische Moleküle wie Brompropan (siehe Kap. 4.1.6).

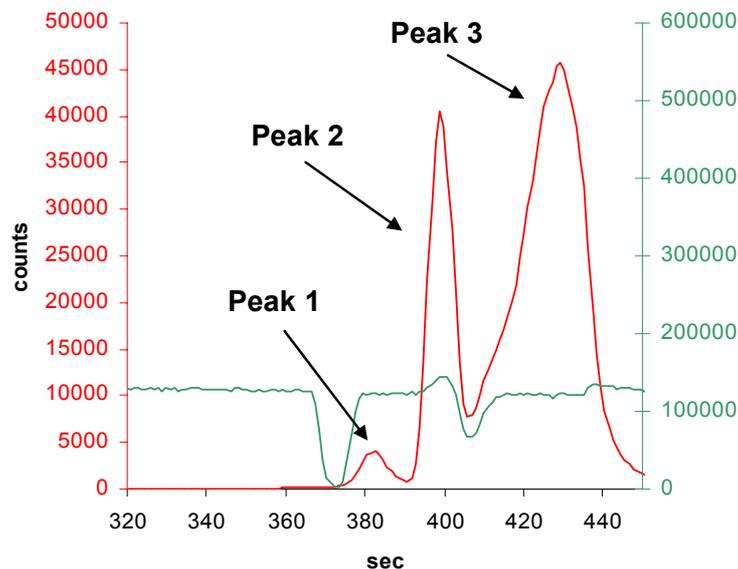


Abb. 46: Elektropherogramm einer Metallhumatlösung mit den ICP-MS-Signalen von Europium (rot) und Cäsium (Flussmarker, grün). pH=5, c(Eu)=500ppb, c(HS)=25ppm, U=30kV, Elektrolyt: HAc 0,1M, NaAc 10mM

4.2.1 Einfluss der Metallkonzentration

In dieser Versuchsreihe des Systems Metall/Huminsäure wurden alle Parameter bis auf die Lanthanoidkonzentration konstant gehalten:

Huminsäurekonzentration: 25ppm

pH-Wert: 5, eingestellt mit HClO_4 und NaOH

Ionenstärke: 10mM NaClO_4

Kein Zusatz von Konkurrenzkatonen

Die Lanthanoidkonzentration wurde variiert im Bereich von 50ppb bis 3ppm, was 0,329 bis 19,7 $\mu\text{mol/l}$ für Europium und 0,318 bis 19,1 $\mu\text{mol/l}$ für Gadolinium entspricht. Damit ist ein breiter Bereich von bei einem Störfall möglicherweise auftretenden Konzentrationen abgedeckt. Beide Metalle wurden in den Probengefäßen der einzelnen Messpunkte als Mischstandard eingesetzt, um einen direkten Vergleich zu haben und eventuelle Unterschiede somit besser ableiten zu können. Dies bedeutet, dass z.B. bei einer Europiumkonzentration von 250ppb in der betreffenden Probe zusammen mit Gadolinium insgesamt 500ppb Lanthanoid enthalten ist. Mit den Ergebnissen dieser Messreihe kann man Aussagen darüber treffen, inwiefern sich die Lanthanoidkonzentration im wässrigen, huminsäurehaltigen System auf die Metallmigration auswirkt. In anderen Versuchen muss analysiert werden, inwiefern die hier bestimmten Metallspezies mit der Geomatrix wechselwirken, auch unter dem Einfluss von Konkurrenzkatonen (Wasserhärte). In den verschiedenen Konzentrationsbereichen können unterschiedliche Tendenzen abgeleitet werden. Dies soll anhand der folgenden Abbildungen (*Abb. 47 bis Abb. 49*) für den niedrigen, mittleren und hohen Konzentrationsbereich dargestellt werden.

In *Abb. 47* ist der Konzentrationsbereich von 50 bis 250ppb Europium- und Gadoliniumkonzentration dargestellt. Die linke Spur (rot) stellt das ICP-MS-Signal von Europium, die rechte (blau) das von Gadolinium dar. Aufgetragen sind jeweils die ICP-counts gegen die Trennzeit in Sekunden. Das große Signal bei 50ppb (ca. 380sec) stellt das huminsäurekomplexierte Metall dar (Peak 3). Bei dieser Konzentration ist ein Großteil der Lanthanoiden komplexiert. Im Fronting dieses Signals (bei ca. 350sec) befindet sich der Peak (Peak 2) des Anteils an Metall, der

während der elektrophoretischen Trennung aus dem Huminsäurekomplex durch verschiedene Effekte (siehe Kap. 4.2, Einleitung) entfernt wird.

Niedriger Konzentrationsbereich

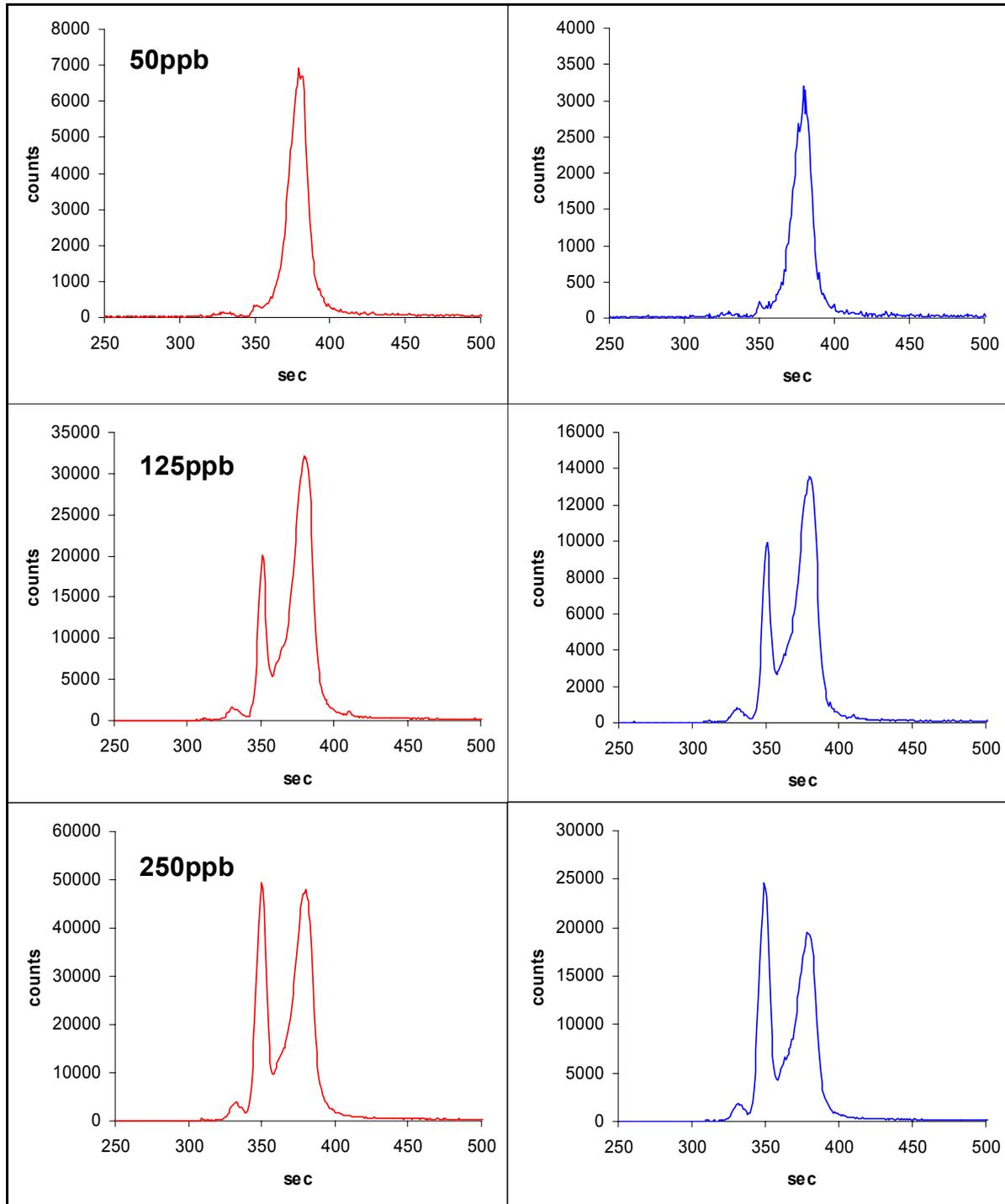


Abb. 47: CE-Elektropherogramme von Eu- (rote Spur) und Gd- (blaue Spur). Metallkonzentrationen von 50 bis 250ppb. U=30kV, p=3psi

Innerhalb der Probenzone wandert das ursprünglich huminsäurekomplexierte Metall als dreifach positiv geladener Aquokomplex schneller in Richtung Kathode als das ursprünglich *nicht* huminsäurekomplexierte Metall (kleines Signal bei ca. 330sec, Peak 1), aus welchem sich sehr schnell nach Durchmischung mit dem Laufmittel ein schwächer positiv geladener Acetatkomplex bildet. Geht der Aquokomplex in die Elektrolytzone über, so bildet sich ebenfalls der Acetatkomplex, der genau so schnell wandert wie das nicht huminsäurekomplexierte Metall. Dies erklärt das mittlere Signal in den Elektropherogrammen. Bei geringen Metallkonzentrationen sind vor allem stärker bindende Stellen („highly active sites“), wie z.B. Carboxylgruppen, in der Huminsäure mit Metall belegt, was dazu führt, dass nur wenig Metall auf der Trennstrecke aus dem Komplex entfernt wird; das mittlere Signal ist klein. Zu höheren Konzentrationen hin, gut zu sehen in *Abb. 47* im Vergleich zwischen 50, 125 und 250ppb, wächst vor allem dieses mittlere Signal stark an. Es werden zunehmend schwächer bindende Koordinationsstellen in der Huminsäure mit Lanthanoiden belegt, die der angelegten Trennspannung und der Acetatkonkurrenz weniger gut standhalten können. Man kann somit anhand der Größe des mittleren Signals in den Elektropherogrammen qualitative und eventuell halbquantitative Aussagen über die Stabilität der Metallhumate treffen. Die Kinetik der Komplexbildung scheint zumindest bei den schwächer bindenden Stellen relativ schnell zu sein, so dass erhebliche Anteile an Metall während der CE-Trennung aus dem Humat entfernt werden.

Im Vergleich aller Elektropherogramme von *Abb. 47* bis *Abb. 49* ist zu erkennen, dass sich Peak 2 mit steigender Konzentration zu niedrigeren Trennzeiten hin verschiebt. Durch während der Trennung aus der Probenzone herauswandernde Metallionen und dem damit verbundenen Acetatverbrauch steigt der positive Ladungsüberschuss im Bereich von Peak 2. Dies führt was zu einer schnelleren Wanderung im elektrischen Feld, da die Kationen über einen größeren Zeitraum als Aquokomplex vorliegen. Im Laufe der Bewegung dieser Zone in Richtung Kathode, und somit acetathaltigen Elektrolyten, vervollständigt sich die Acetatkomplexierung dann wieder, so dass Peak 2 erst bei sehr hohen Metallkonzentrationen die Quantifizierung von Peak 1 stört.

Das für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten wichtige linke Signal des nicht huminsäurekomplexierten Metalls ist von der Dissoziation des Komplexes

während der Trennung glücklicherweise zumindest im niedrigen Konzentrationsbereich nur wenig betroffen. Eine Auswertung zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten ist hier uneingeschränkt möglich. Im Bereich zwischen 50 und 250ppb steigt der Anteil an freiem Metall, da bei sehr niedrigen Konzentrationen, wie oben erwähnt, zunächst stärker komplexierende Huminsäurefraktionen mit Metall belegt werden. Deshalb ist das erste Signal bei 50ppb sehr klein, etwa im Bereich der Nachweisgrenze. Bei 125 und 250 ppb ist dieser Metallanteil bereits deutlich angestiegen. Um den großen Vorteil der CE-ICP-MS, die Simultanbestimmung aller Spezies, ausspielen zu können, muss neben dem Anteil an nichtkomplexiertem Metall in den Proben auch der Anteil an Metallhumat quantifiziert werden. Dazu werden die Peakflächen des mittleren und des rechten Signals zusammengefasst und als komplexiertes Metall angenommen.

Tab. 3: Verlauf der mit CE-ICP-MS bestimmten Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ in Abhängigkeit der Lanthanoidkonzentration mit 25ppm Huminsäure, pH=5, LC(Eu)=66,5%, LC(Gd)=68,7%, letztere bestimmt mit Ultrafiltration

Metallkonzentration	$\log \beta$ (Eu)	$\log \beta$ (Gd)
50ppb	6,53(6)	6,59(7)
125ppbt	6,26(3)	6,20(2)
250ppb	6,16(1)	6,12(1)
350ppb	6,38(1)	6,34(2)
500ppb	6,34(2)	6,32(1)

Die Bestimmung von durch die LC (siehe *Kap. 2.5.2*) korrigierten Komplexbildungskonstanten kann für die Konzentrationen von 50 bis 500ppb erfolgen. Bei höheren Konzentrationen sind die Grenzen der Analysenmethode, was die quantitative Auswertbarkeit betrifft, erreicht, da ab 750ppb (siehe *Abb. 48*) das Signal des nicht huminsäurekomplexierten Metalls mit dem Signal des während der Trennung aus der Huminsäure entfernten Metalls überlappt. Die in *Tab. 3* gezeigten Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ liegen im Bereich zwischen 6 und 6,5. Es ist ein Minimum bei 250ppb zu erkennen, zu kleineren und größeren Konzentrationen hin steigt der Wert wieder an. Dieses Minimum ist gut zu erklären, wenn man in Betracht zieht, dass Huminsäure als anionisches Tensid angesehen werden kann und die Tenside je nach Probenbedingungen zu Mizellenbildung neigen.

Mittlerer Konzentrationsbereich

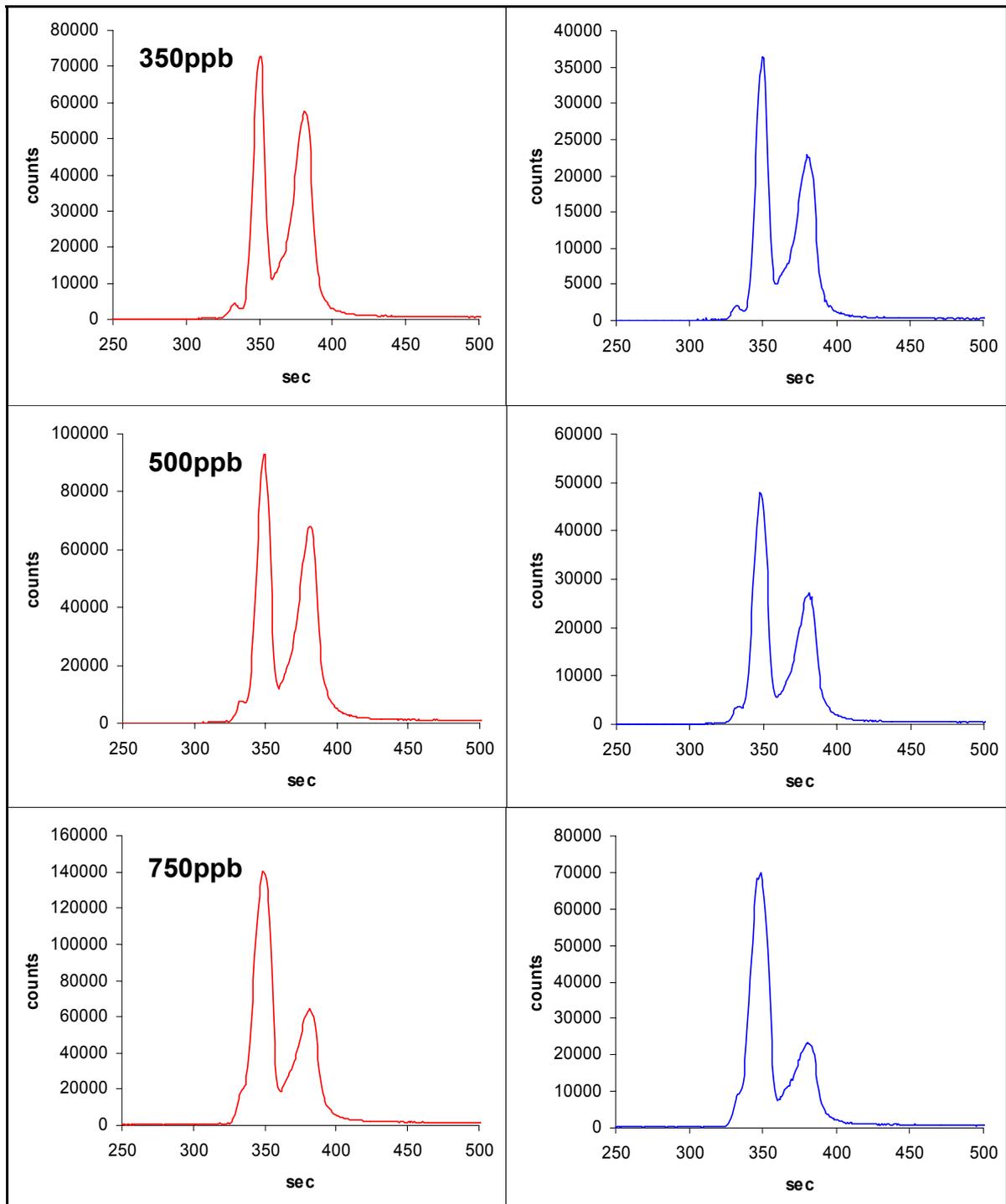


Abb. 48: CE-Elektropherogramme von Eu- (rote Spur) und Gd- (blaue Spur). Metallkonzentrationen von 350 bis 750ppb. U=30kV, p=3psi

Liegt die Huminsäure in mizellarer Form in Lösung vor, so wird die Komplexbildung abgeschwächt, es kommt zu niedrigeren $\log \beta$ -Werten, wie in diesem Fall bei 250ppb und angrenzenden Konzentrationen (Tab. 3). Ein ausführlicher Erklärungsversuch zu diesem Verhalten wird in Kap. 4.2.4 gegeben. Bei Konzentrationen >500ppb ist zu

erwarten, dass die Komplexierung aufgrund der Sättigung der Huminsäure stark abnimmt.

Im mittleren Konzentrationsbereich (*Abb. 48*) setzt sich der Trend fort, dass die während der Trennung aus der Huminsäure entfernte Metallmenge mit höherer Metallkonzentration ansteigt. Sehr gut zu sehen ist dies im Vergleich zwischen 500 und 750ppb, während die in der Huminsäure verbleibende Metallmenge nahezu konstant bleibt. Betrachtet man die Schulter im Anstieg des mittleren Signals bei 750ppb als Peakspitze des Signals des ungebundenen Metalls, so kann man eine deutliche Erhöhung der Konzentration bereits bei 750ppb feststellen, welche sich wie zu erwarten bis 2ppm (*Abb. 49*) aufgrund der Metallsättigung der Huminsäure noch verstärkt.

Im hohen Konzentrationsbereich ab 1ppm (*Abb. 49*) beginnt die Huminsäure zu koagulieren. Durch die zunehmende Metallbeladung der schwächer komplexierenden Bindungsstellen, wird die negative Oberflächenladung so weit herabgesetzt, bis die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Huminsäureteilchen so groß werden, dass es zu Aggregatbildung kommt. Dies wird deutlich durch eine Verkleinerung des Humatsignals ab 1,5ppm, was bedeutet, dass ab dieser Konzentration schon erhebliche Huminsäureanteile im Probengefäß zurückbleiben und bei der Injektion nicht auf die Trennstrecke aufgegeben werden. Bei diesen hohen Lanthanoidkonzentrationen werden zudem die Grenzen der angewendeten CE-ICP-MS-Speziationsmethode deutlich sichtbar. Durch die kinetische Labilität der schwächer bindenden Metallhumate wird ein Großteil des ursprünglich vorliegenden Komplexes während der Trennung zerstört und verhindert so durch Überlappung mit dem ersten Signal die quantitative Auswertung völlig. Allerdings werden unter realen Bedingungen in einem Endlager selbst bei einem Störfall, außer in unmittelbarer Nähe zu den Lagergefäßen, normalerweise keine Metallkonzentrationen größer 1ppm auftreten.

Die wichtigste Tendenz, die sich aus den Untersuchungen zur Lanthanoidkonzentration ableiten lässt, ist, dass die Metallbindung an Huminsäure mit steigender Metallkonzentration schwächer wird. Dies kann verschiedene

Auswirkungen auf die Metallmigration in Tonen unter natürlichen Bedingungen haben (siehe auch *Kap. 4.5.1*).

Hoher Konzentrationsbereich

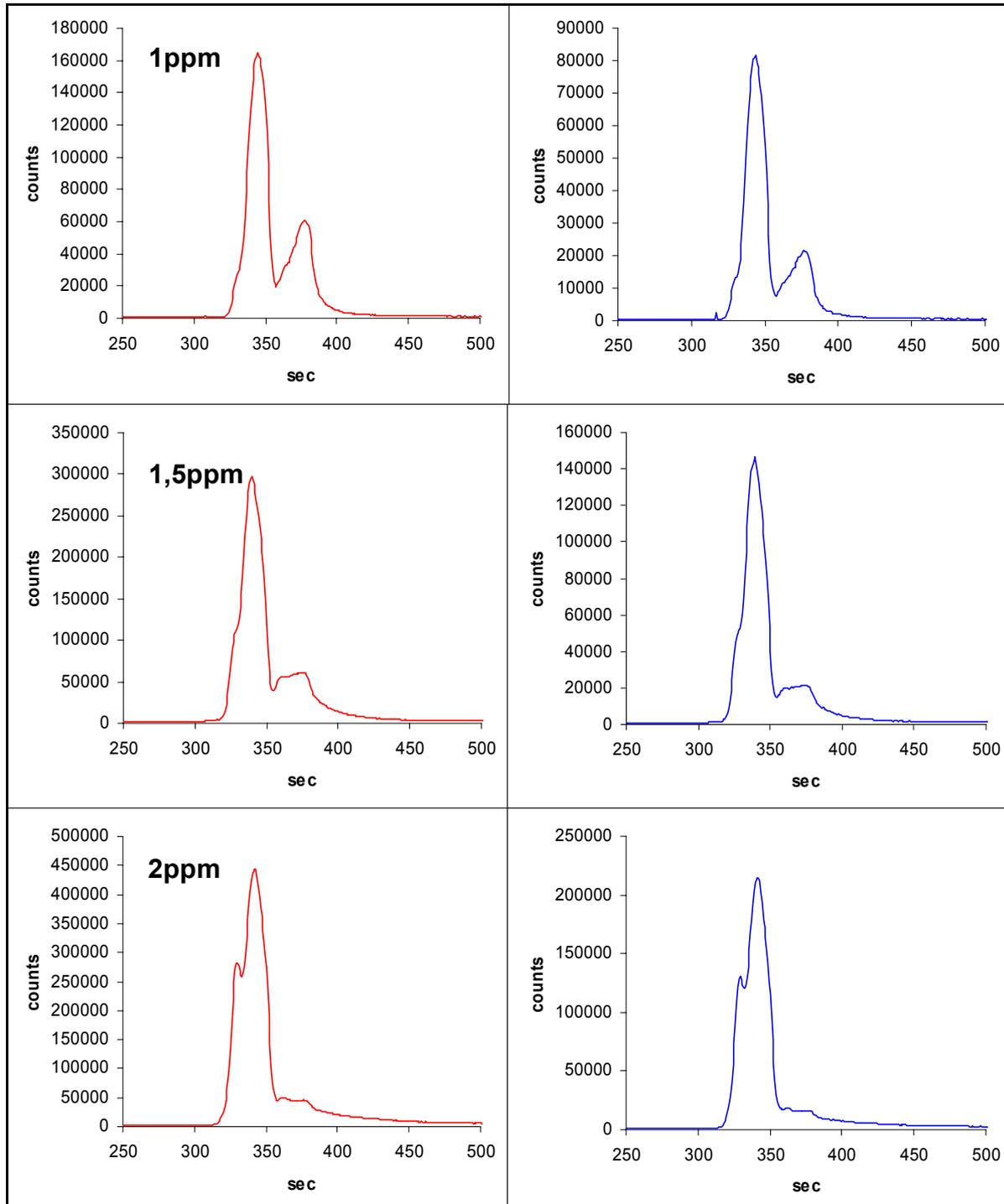


Abb. 49: CE-Elektropherogramme von Eu- (rote Spur) und Gd- (blaue Spur). Metallkonzentrationen von 1 bis 2ppm. U=30kV, p=3psi

Die in *Abb. 50* dargestellten Elektropherogramme bei 3ppm Europium- und Gadoliniumkonzentration verdeutlichen noch einmal, dass bei Metallkonzentrationen über dem Sättigungsbereich der Huminsäure kaum noch Metallhumat nach der CE-Trennung vorhanden ist.

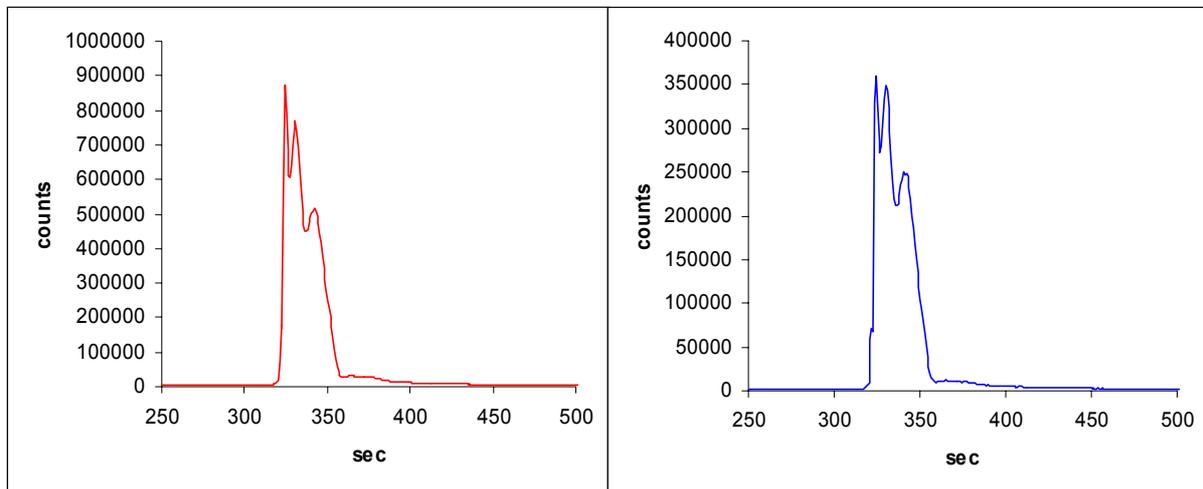


Abb. 50: CE-Elektropherogramm von Eu- (rote Spur) und Gd- (blaue Spur). Metallkonzentration 3ppm, U=30kV, p=3psi. Messung im Umschaltbereich zwischen digitalem und analogem Detektorbereich der ICP-MS

Das Humatsignal (rechter Peak) ist fast nur noch als Tailing des hohen Mischsignals aus unkomplexiertem und ursprünglich komplexiertem Metall zu erkennen. Das starke Rauschen im oberen Signalbereich kann durch ein Umschalten von digitalem auf analogen Detektormodus in der ICP-MS verursacht werden, da hier aus verschiedenen Kalibrierungen unterschiedliche Signalintensitäten resultieren. Eine vorherige Verdünnung der Probe kommt bei der Messung von Komplexbildungsgleichgewichten nicht in Frage, da sich die Gleichgewichte dann schon im Probengefäß verschieben könnten.

Europium und Gadolinium, die im PSE direkt nebeneinander stehen, haben sehr ähnliche Komplexbildungseigenschaften. Dennoch kann in allen hier gezeigten Abbildungen beobachtet werden, dass Europium immer etwas stärker von Huminsäure komplexiert wird als Gadolinium. Besonders deutlich wird dies z.B. in *Abb. 48* bei 350ppb Metallkonzentration, wo das Humatsignal der Gadoliniumspur deutlich kleiner ist als das der Europiumspur, was auf eine labilere Bindung der Gadoliniumhumate hindeutet. Weniger ausgeprägt wird dieses Verhalten deutlich, wenn man die Komplexbildungskonstanten in *Tab. 3* betrachtet. Dennoch sind auch

hier die $\log \beta$ -Werte von Europium durchgehend etwas höher als die von Gadolinium. Eine Ausnahme bildet der Wert bei 50ppb Metallkonzentration. Da man in diesem Bereich mit der angewendeten Methode allerdings nahe an der Nachweisgrenze arbeitet, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Messungenauigkeiten, zumal der Unterschied innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Eine Erklärung für die stärkeren Bindungskräfte des Europiums kann die Elektronegativität der beiden Elemente nach Allred und Rochow liefern. Sie liegt bei 1,0 für Europium und bei 1,1 für Gadolinium. Eu^{3+} dürfte also in der Lage sein, besser mit den negativen Bindungsstellen der Huminsäure wechselzuwirken. Ein Effekt der verschiedenen Ionenradien (Eu^{3+} : 98pm, Gd^{3+} : 97pm) ist aufgrund des geringen Unterschiedes nicht zu erwarten.

4.2.1.1 Modell-„Komplexbildungsisotherme“

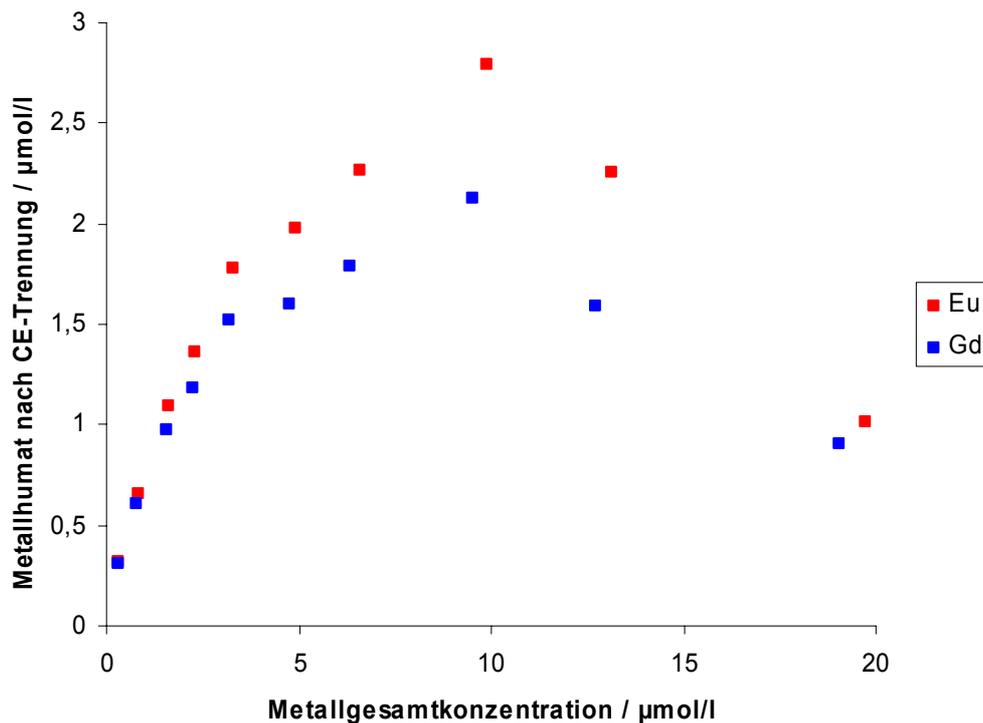


Abb. 51: Darstellung der Komplexbildung von Eu und Gd mit 25ppm Huminsäure in Abhängigkeit der Lanthanoidkonzentration, Auswertung der verbleibenden Humate nach CE-ICP-MS-Trennung

Ähnlich zu Adsorptionsisothermen bei der Wechselwirkung von Gasen oder Probenlösungen an Feststoffen kann für die Komplexbildung von Metallen mit Huminsäure eine konzentrationsabhängige „Komplexbildungsisotherme“ aufgestellt

werden (Abb. 51). Für die Ermittlung der Metallhumatkonzentration nach der CE-Trennung wurde nur das rechte Signal aus den Elektropherogrammen (Abb. 47 bis Abb. 49) integriert. Das bedeutet, dass während der Elektrophorese aus dem Humat entferntes, schwächer gebundenes Metall, im Gegensatz zur Vorgehensweise bei der Bestimmung von Komplexbildungskonstanten, nicht zu der aufgetragenen Konzentration hinzugezählt wird. Somit können aus der hier gezeigten Auftragung keine quantitativen Aussagen im klassischen Sinne abgeleitet werden, wohl aber einige sehr interessante qualitative Tendenzen, die speziell mit der Huminsäurechemie zusammenhängen. Die Isotherme zeigt im unteren Konzentrationsbereich bis etwa $2\mu\text{mol/l}$ einen relativ linearen Anstieg, was bedeutet, dass hier vor allem gleichwertige, stärker bindende Stellen der Huminsäure mit Metall belegt werden. Oberhalb von $2\mu\text{mol/l}$ beschreiben die Punkte insgesamt eine rechtsgekrümmte Kurve. Bei höheren Lanthanoidkonzentrationen wird also ein Teil der zugegebenen Metalle an schwächer bindenden Stellen komplexiert, so dass sie während der CE-Trennung durch die Spannung aus dem Komplex entfernt werden können. Hier wird die Heterogenität der Bindungsstellen der Huminsäure deutlich. Durch die Komplexbildung an den schwächer bindenden Stellen findet ein abgeschwächter Anstieg in der Humatkonzentration statt, welcher bei etwa $10\mu\text{mol/l}$ ein Maximum erreicht. Oberhalb dieser Konzentration wird das Humatsignal wieder kleiner, die mit der CE-ICP-MS nachgewiesene Humatkonzentration nimmt ab. Die Ursache dafür ist, dass die metallgesättigte Huminsäure teilweise koaguliert ist und somit als Bodensatz in den Probengefäßen verbleibt. Die Unterschiede in der Maximalkonzentration von Europium- und Gadoliniumhumat sind dadurch zu erklären, dass wie beschrieben beide Elemente gleichzeitig in den Proben vorhanden sind und Gadolinium teilweise durch Europium verdrängt wird. Würde eine ähnliche Messreihe mit nur einem der beiden Metalle durchgeführt werden, so würde die erreichbare Maximalkonzentration voraussichtlich deutlich näher zusammen liegen.

4.2.1.2 Labilität der Huminsäurekomplexe und Vergleich der Komplexbildung von Eu und Gd

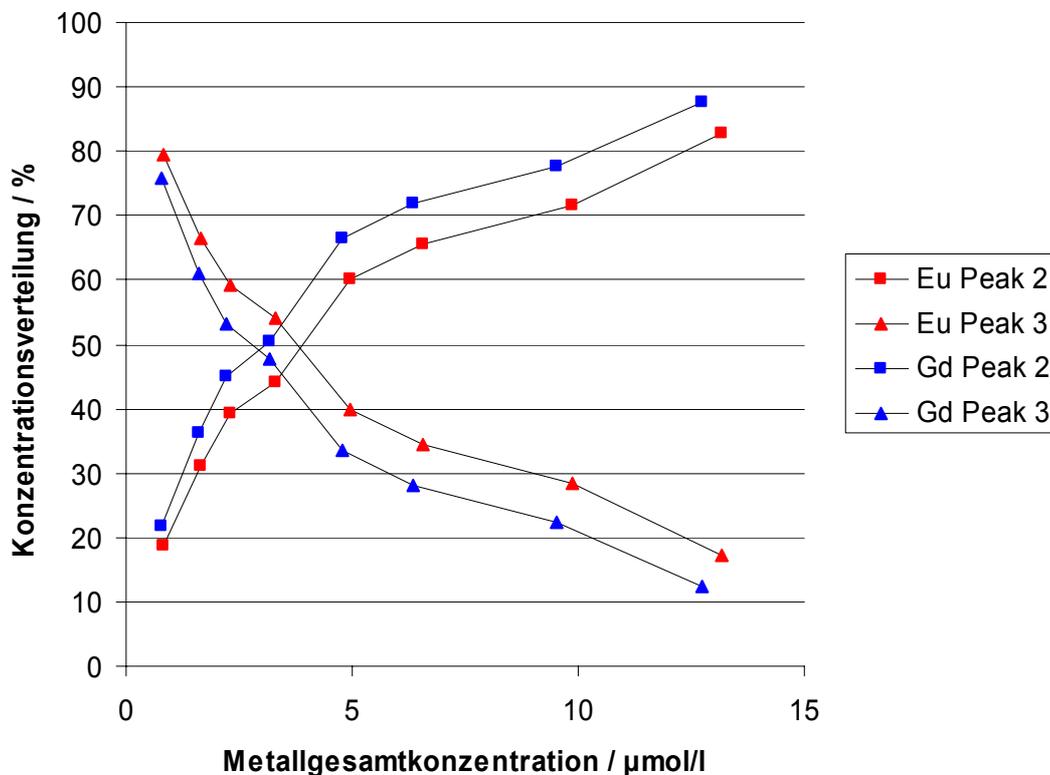


Abb. 52: Auftragung der sich aus den Peakflächen ergebenden Konzentrationsverteilungen zwischen den durch Komplexbildung verursachten Signalen von Eu und Gd.

In *Abb. 52* wird noch einmal deutlich, was bei der Variation der Lanthanoidkonzentration in huminsäurehaltigen Lösungen passiert (siehe auch voriges Kapitel). Das dritte Signal (*Abb. 52*, „Eu Peak 3“ und „Gd Peak 3“) in den CE-Elektropherogrammen repräsentiert den nach der Trennung als Humat verbleibenden Metallanteil. Das zweite Signal (*Abb. 52*, „Eu Peak 2“ und „Gd Peak 2“) stellt den Metallanteil dar, der aus schwächer bindenden Humatfraktionen während der Trennung entfernt wurde. Mit steigender Metallkonzentration nimmt die Fläche von Peak 2 zu und die Fläche von Peak 3 ab. Der Grund wurde ausführlich in vorangegangenen Kapiteln erörtert. In *Abb. 52* kann man sehr schön sehen, dass es sich um einen kontinuierlichen Anstieg bzw. Rückgang handelt und keine stabilen Zwischenstufen gebildet werden. Die Tatsache, dass Europium und Gadolinium gemeinsam in den Proben vorhanden waren ermöglicht exzellente Vergleichsmöglichkeiten zwischen den Metallen. Über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg liegt der Europiumanteil der stabileren Huminsäurefraktion aus Signal 3 über dem entsprechenden Anteil an Gadolinium.

Bei den beiden Kurven von Signal 2 sind die Verhältnisse entsprechend umgekehrt. Da dies für sämtliche Proben der Versuchsreihe gilt, sind Messfehler, die aufgrund der relativ geringen Unterschiede auftreten könnten, so gut wie auszuschließen.

Interessant ist auch, dass die Europium- und Gadoliniumkurven bei niedrigen Konzentrationen näher zusammen liegen als bei höheren. Dies ist bedingt durch den größeren „Konkurrenzkampf“ der beiden Metalle, wenn bei einer zunehmenden Sättigung der Huminsäure die begehrten, stärker bindenden Stellen bereits durch Metall belegt sind.

4.2.2 Einfluss des pH-Werts

Zur Bestimmung des Einflusses des pH-Werts auf die Lanthanoidkomplexierung im binären System Metall/Huminsäure wurden die folgenden Versuchsparameter konstant gehalten:

Huminsäure: 25ppm

Metallkonzentration: 500ppb Eu oder Gd (getrennte Versuchsreihen)

Ionenstärke: 10 mM NaClO₄

Der pH-Wert in den Batchversuchen wurde variiert zwischen pH 1,5 und pH 9. Möglicherweise im grundwasserrelevanten Bereich vorkommende pH-Werte sind somit ausreichend abgedeckt; die extrem niedrigen und hohen pH-Werte dienen vor allem dem allgemeinen Verständnis des Systems. In der Natur sind starke Abweichungen vom neutralen pH-Bereich eher selten zu erwarten. Mit den in dieser Versuchsreihe erhaltenen Ergebnissen können Aussagen darüber getroffen werden, inwiefern sich ein in einer potentiellen Endlagerstätte vorherrschender pH-Wert des Porenwassers oder aber auch äußere Einflüsse, wie z.B. saurer Regen, auf die Metallmigration in der Geomatrix auswirken können.

Es ist zu beachten, dass die Lanthanoiden in diesen Versuchsreihen im Gegensatz zum vorherigen Kapitel in getrennten Gefäßen angesetzt wurden. Die Vergleichbarkeit zwischen Europium und Gadolinium ist dadurch eingeschränkt, da es keine direkte Konkurrenz gibt. Durch geeignete Auftragungen wie in *Abb. 54* können dennoch Unterschiede ausgemacht werden.

4.2.2.1 pH-Reihen

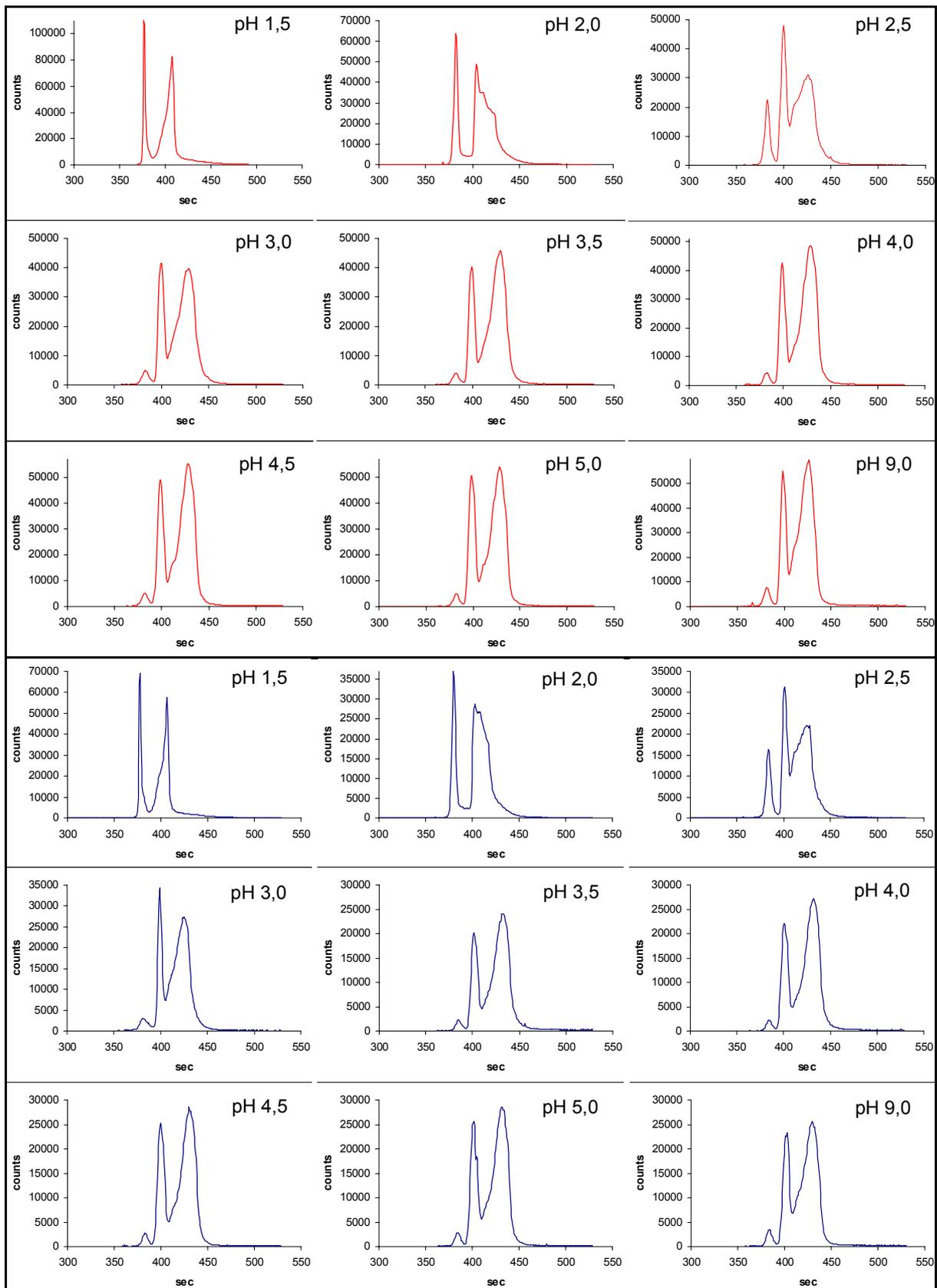


Abb. 53: CE-Elektropherogramme von Eu (rote Spur) und Gd (blaue Spur), je 500ppb mit Proben-pH-Werten von 1,5 bis 9. Huminsäurekonzentration 25ppm, Ionenstärke 10mM NaClO₄, Elektrolyt 100mM Essigsäure + 10mM NaClO₄

Wie in *Abb. 53* zu erkennen, ändert sich das Aussehen der Elektropherogramme für Europium und Gadolinium vor allem im sehr niedrigen pH-Bereich zwischen pH 1,5 und pH 3. Die Elektropherogramme von pH 3,5 bis pH 9 gleichen sich stark; hier werden die relativ kleinen Änderungen nur durch quantitative Auswertung über die Peakflächen sichtbar. Zu sehen sind im Laufe der CE-Trennung das Signal für in den Proben nicht huminsäuregebundenes Metall (Peak 1), das Signal für während der Trennung durch die angelegte Hochspannung und Acetatkonkurrenz aus dem Huminsäurekomplex entferntes Metall (Peak 2) und schließlich das Signal des Metallhumats (Peak 3). Für die Bestimmung der log K-Werte (*Tab. 4*) werden Peak 2 und 3 gemeinsam als ursprünglich komplexiertes Metall betrachtet.

Wird der pH-Wert in Batchversuchsreihen variiert, so gibt es einige Effekte, die die Lanthanoidkomplexierung beeinflussen können. Zum einen ist dies die Protonenkonkurrenz, die zu niedrigen pH-Werten hin zunimmt. Gut zu erkennen ist das in *Abb. 53* z.B. im Vergleich zwischen pH 3 und pH 2,5. Peak 1 nimmt hier sehr stark zu, was bedeutet, dass Metall durch den Protonenüberschuss aus dem Huminsäurekomplex verdrängt wurde. Gleichzeitig verschiebt sich das Humatsignal zu kürzeren Trennzeiten hin, da die negative Oberflächenladung der Huminsäure des gesamten Komplexes durch die Protonen teilweise neutralisiert wird. Noch deutlicher wird dieses Verhalten bei pH 2, wo Peak 2 und Peak 3 bereits nicht mehr zu unterscheiden sind. Unterhalb von etwa pH 3 beginnt die Huminsäure zu koagulieren, bei pH 1,5 sind dadurch die beiden durch Metallkomplex verursachten Signale bereits deutlich geschrumpft. Das Ausfallen des Humats äußert sich natürlich auch durch sinkende Komplexbildungskonstanten log K, dargestellt in *Tab. 4*. Bei rot markierten Werten ist zumindest eine teilweise Ausfällung der Huminsäure zu erwarten. Vergleiche zwischen Europium und Gadolinium können in diesem Bereich nicht mehr gezogen werden, da die Ausfällung sehr unreproduzierbar in den Probengefäßen stattfindet und die log K-Werte entsprechend verfälscht.

Zwischen pH 3 und pH 9 ändern sich die Komplexbildungskonstanten nur wenig. Zu erwarten wäre eine deutliche Abnahme der Komplexbildung durch die Protonenkonkurrenz zu kleinen pH-Werten hin und eine Zunahme durch verstärkt negative Oberflächenladung der Huminsäure bei hohen pH-Werten. Zudem verändert sich die durchschnittliche Molekülgröße der Huminsäure mit dem pH-Wert.

Tab. 4: Verlauf der mit CE-ICP-MS bestimmten Komplexbildungskonstanten $\log K$ in Abhängigkeit des pH-Wertes mit 25ppm Huminsäure, 500ppb Metallkonzentration, keine Berücksichtigung der LC (entspricht LC=1)

pH-Wert	$\log K$ (Eu)	$\log K$ (Gd)
1,5	3,90	4,80
2	4,87	4,87
2,5	5,28	5,22
3	5,86(4)	5,79(3)
4	6,02(2)	6,00(3)
5	6,01(1)	5,97(2)
6	5,95(3)	5,91(2)
7	5,92(1)	5,88(3)
8	5,86(2)	5,74(3)
9	5,85(3)	5,80(2)

Bereits vor der Koagulation im stark Sauren bilden sich vergrößerte Aggregate, was zu verringerter Komplexbildung aufgrund von Oberflächenverkleinerung führt. Im oberen pH-Bereich ist die durchschnittliche Molekülgröße kleiner; es steht mehr Oberfläche zur Verfügung, was zu erhöhter Komplexbildung führt [Car96]. Die $\log K$ -Werte bei pH 3 sind zwar etwas geringer als bei basischeren Werten, bei pH 4 müsste allerdings auch schon eine Veränderung zu erkennen sein. Im Gegenteil, oberhalb von pH 4 sinken die Werte für die Komplexbildungskonstanten wieder. Die Erklärung hierfür dürfte darin liegen, dass man sich mit 500ppb Metallkonzentration noch relativ weit unter der Sättigungskonzentration der Huminsäure befindet und somit noch andere Effekte zum Tragen kommen, die darin begründet liegen, dass es sich bei der verwendeten Aldrich-Huminsäure um einen sehr heterogenen organischen Stoff handelt. Durch den einem anionischen Tensid ähnlichen Charakter (siehe Kap. 4.2.4) kommt es wahrscheinlich gerade im höheren pH-Bereich zu verstärkter Mizellenbildung. Die negative Oberflächenladung steigt und die Zentren mit höherer negativer Ladung kehren sich nach außen. Im Gegenzug gehen durch Aggregation viele potentielle Koordinationstellen verloren; die Metalle gelangen nicht ins Innere der Mizellen. Mit fallendem pH-Wert brechen die Mizellen auf und es stehen mehr Komplexbildungszentren zur Verfügung, was in Bezug auf die Komplexbildung der verstärkten Protonenkonkurrenz entgegen wirkt und die $\log K$ -Werte relativ konstant hält. Ein Maximum der Komplexbildung ist bei pH 4 bis pH 5

erreicht. Darunter fällt sie ab aufgrund der Protonenkonkurrenz und Ausfällung der Huminsäure, darüber aufgrund von Mizellenbildung und eventuell auch wegen der Bildung von Carbonato- und Hydroxospezies der Lanthanoiden.

4.2.2.2 Vergleich zwischen Eu und Gd

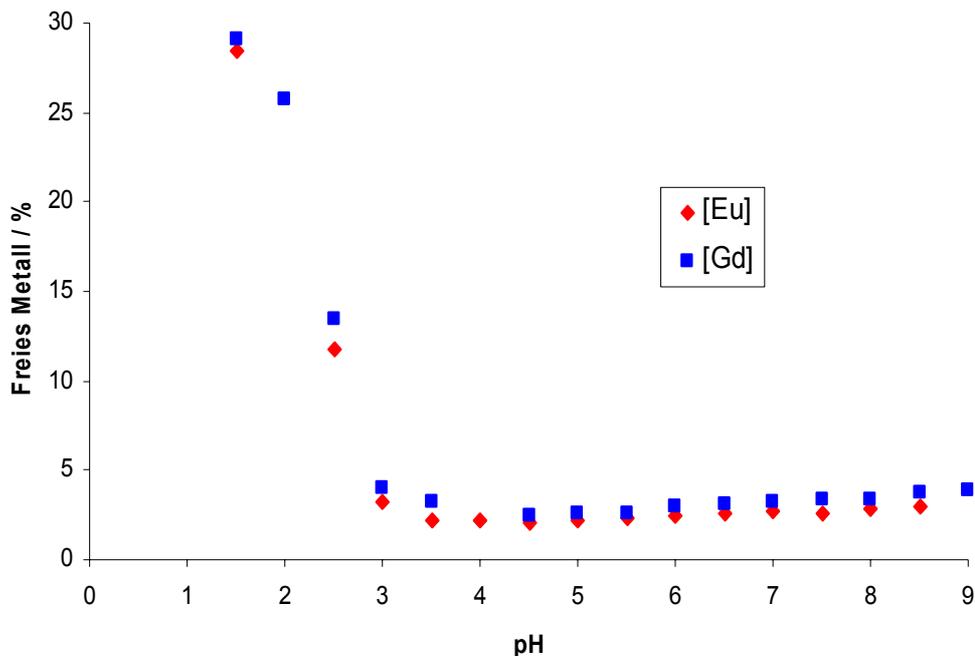


Abb. 54: Auftragung des Anteils des ursprünglich nicht huminsäurekomplexierten Lanthanoids in Abhängigkeit des pH-Wertes der mit CE-ICP-MS gemessenen Proben. Lanthanoidkonzentration: 500ppb, NaClO₄-Ionenstärke: 10mM

Abb. 54 zeigt einen Vergleich des Anteils an nicht huminsäurekomplexiertem Metall, basierend auf der Versuchsreihe aus Kap. 4.2.2.1. Durch die Vernachlässigung der Signale, die bei der CE-Trennung durch Huminsäure verursacht werden, können störende Effekte, wie z.B. die Koagulation bei kleinen pH-Werten, vermieden werden. Es ist gut zu erkennen, dass der Anteil an freiem Metall für Gadolinium stets etwas höher ist als für Europium. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass Europium das Metall ist, welches etwas stärker von Huminsäure komplexiert wird. Diese Tendenz bestätigt sich in sämtlichen Versuchsreihen dieser Arbeit; mögliche Gründe wurden bereits in Kap. 4.2.1 erörtert. Ein direkter Vergleich zwischen der Stärke von Europium- und Gadoliniumkomplexen mit Huminsäure existiert in der Literatur nicht. Sehr anschaulich ist es jedoch, sich die in Tab. 5 dargestellten Komplexbildungskonstanten mit einfachen organischen Säuren anzusehen. Diese

besitzen funktionelle Gruppen, wie sie heterogen verteilt auch in der Huminsäure auftreten.

Tab. 5: Vergleich der Komplexbildungskonstanten von Eu und Gd für einfache organische Liganden, I=0,1M, M:L=1:1 [Sin66]

Ligand	log K (Eu)	log K (Gd)
Isobuttersäure	1,98	1,87
Propionsäure	2,23	2,09
Gluconsäure	2,74	2,66
Phtalsäure	3,70	3,63

Alle in *Tab. 5* gezeigten log K-Werte zeigen, dass beim jeweiligen organischen Liganden stets Europium etwas stärker komplexiert wird als Gadolinium. Dies bestätigt die Tendenzen, die in den durchgeführten Versuchsreihen beobachtet worden sind. Es handelt sich zwar im Vergleich zu Huminsäure um wesentlich einfachere Liganden; dennoch bestätigen die Werte die höhere Komplexbildungsfähigkeit des Europiums.

4.2.3 Speziation in Gegenwart von Konkurrenzreaktionen

Vor allem die im Grundwasser vorkommenden Metalle Calcium und Magnesium, aber auch aus einem Tonmineral wie Kaolinit unter bestimmten Bedingungen herausgelöstes Aluminium, können das Komplexbildungsgleichgewicht zwischen den Lanthanoiden und Huminsäure beeinflussen. Dabei handelt es sich um Konkurrenzreaktionen welche Europium und Gadolinium aus dem Humat verdrängen können. Es wurden Messreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Konkurrenzreaktionen durchgeführt und die Lanthanoidspeziation anschließend mit CE-ICP-MS bestimmt.

4.2.3.1 Ca und Mg stellvertretend zur Wasserhärte

In der Natur vorkommende Grundwässer enthalten als Hauptbestandteile die zweiwertigen Kationen Calcium und Magnesium, sowie Natrium und Kalium. Letztere vermögen Komplexgleichgewichte der dreifach positiv geladenen Lanthanoiden kaum zu beeinflussen, weswegen sie als Konkurrenz zur Lanthanoid-Humatbildung vernachlässigt werden können. Ca^{2+} und Mg^{2+} werden aufgrund der geringeren Ladung und trotz kleinerer Atommasse vergleichbarem Ionenradius deutlich schwächer von negativ geladenen Liganden komplexiert. Dennoch können sie die Lanthanoidkomplexierung zurückdrängen, da sie in wesentlich höheren Konzentrationen auftreten können. Gewöhnlicherweise beträgt die Gesamtkonzentration an Calcium und Magnesium im Grundwasser zwischen etwa 30 und 100ppm, unter Umständen auch mehr (siehe dazu auch *Tab. 7* in *Kap. 4.4.3*).

Bei den in diesem Kapitel durchgeführten Messreihen wurden die folgenden Parameter konstant gehalten:

Huminsäurekonzentration: 25ppm

Metallkonzentration: je 250ppb Eu und Gd

Ionenstärke: 10 mM NaClO_4

pH-Wert: 5

Calcium und Magnesium wurden jeweils gemeinsam in die einzelnen Gefäße der Batchversuche zugegeben, um möglichst naturnahe Bedingungen zu schaffen. Die Konzentration wurde zwischen 5 und 100ppm Calcium und Magnesium variiert, was 10 bis 200ppm Erdalkaligesamtkonzentration entspricht.

Die Elektropherogramme bei einer Erdalkalikonzentration von 5ppm (*Abb. 55*) ähneln denen ohne Konkurrenzmetalle, wie sie z.B. in *Kap. 4.2.1*, (*Abb. 47*, 250ppb) zu sehen sind. Man kann jedoch bereits bei dieser relativ geringen Konzentration einen Anstieg des Signals der nicht huminsäurekomplexierten Lanthanoide erkennen. Wenn man allerdings beachtet, dass es sich hier um einen 20fachen Überschuss an Konkurrenzkationen handelt, fällt die Verdrängung relativ gering aus. Aufgrund der kleineren Komplexbildungskonstanten von Calcium und Magnesium (siehe *Tab. 6*)

werden bei Anwesenheit der Lanthanoiden hauptsächlich diese von der Huminsäure komplexiert.

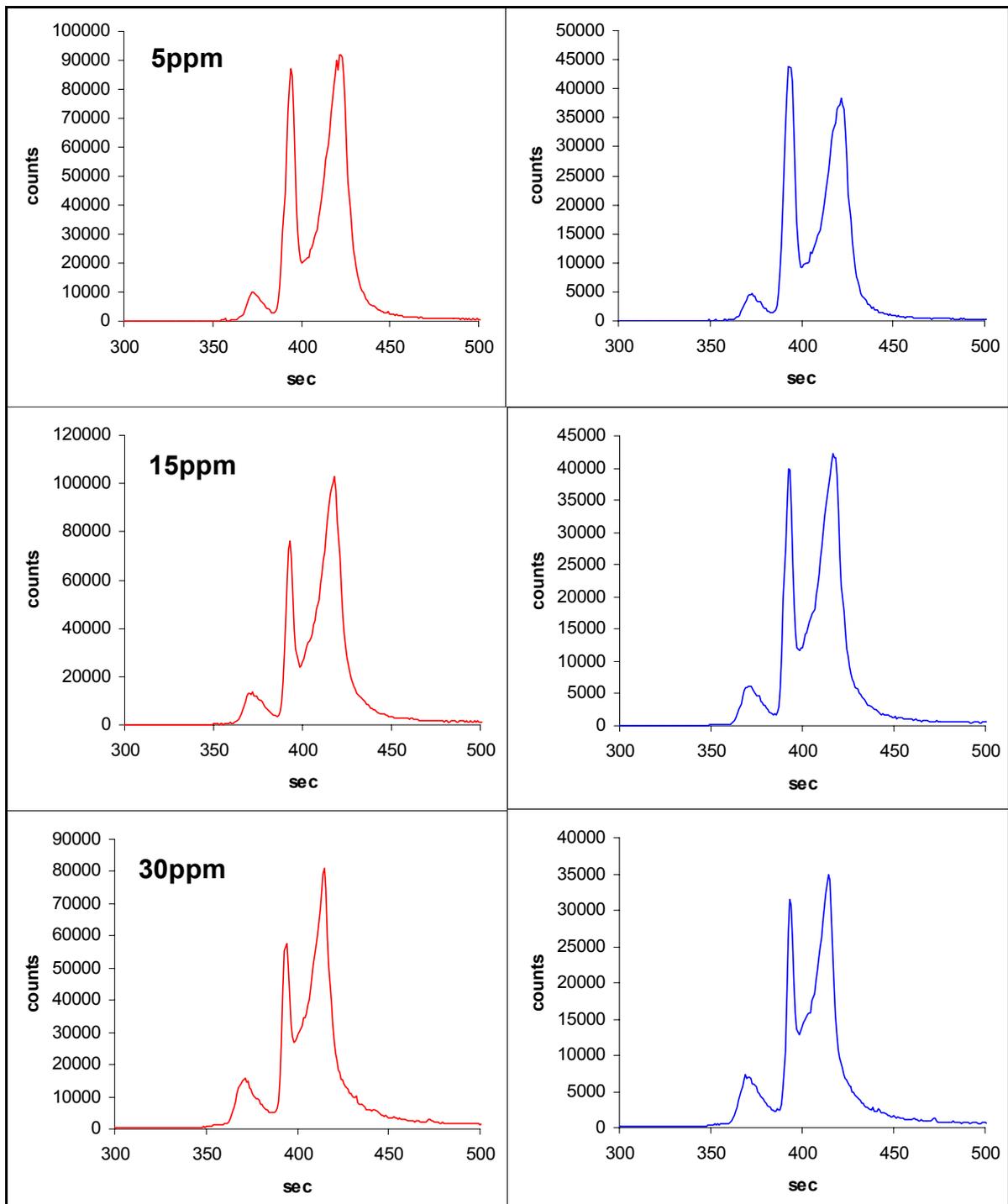


Abb. 55: CE-Elektropherogramme von Eu (rote Spur) und Gd (blaue Spur), je 250ppb, pH=5, Huminsäurekonzentration: 25ppm, Ionenstärke: 10mM NaClO₄, Laufmittel 100mM Essigsäure + 10mM Natriumacetat, Ca- und Mg-Konzentration zwischen 5 und 30ppm

Tab. 6: Vergleich der Komplexbildungskonstanten von Eu und Gd mit Ca und Mg für einfache organische Liganden, I=0,1M, M:L=1:1 [Sin66]

Ligand	log K (Eu)	log K (Gd)	log K (Ca)	log K (Mg)
Isobuttersäure	1,98	1,87	--	--
Propionsäure	2,23	2,09	0,50	0,54
Gluconsäure	2,74	2,66	(1,21)	0,70
Phtalsäure	3,70	3,63	1,07	--

Interessant ist auch, dass die Lanthanoiden im Vergleich zu Ca und Mg bevorzugt die stärker bindenden Stellen der Huminsäure zu belegen scheinen. Mit steigender Konkurrenzmetallkonzentration wächst das Signal der freien Lanthanoide zugunsten des mittleren Signals in *Abb. 55*. Es ist zu vermuten, dass das zusätzliche Metall in Peak 1 von den Erdalkalimetallen aus den schwächer koordinierten Stellen der Huminsäure entfernt wird. Ebenfalls verändert sich die Form des Signals für die nach der Trennung im Humat verbleibende Lanthanoiden (Peak 3). Die schlankere Form bei höheren Konkurrenzmetallkonzentrationen gibt einen weiteren Hinweis darauf, dass vor allem stark koordinierte Eu- und Gd-Komplexe mit relativ scharf abgegrenzten Komplexbildungskonstanten bestehen bleiben. Wie zu erwarten steigt der Anteil an nicht huminsäurekomplexiertem Metall stetig an, wenn die Erdalkalikonkonzentration steigt. Man kann diesen Trend bis hin zum schlecht auswertbaren Signal bei 50ppm in *Abb. 56* beobachten. Das Elektropherogramm mit 200ppm Erdalkaligesamtkonzentration ist nicht mehr quantitativ auswertbar, wahrscheinlich aufgrund der sehr starken Unterschiede in der Ionenstärke zwischen CE-Elektrolyt und Probe. Die in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Unterschiede zwischen Europium und Gadolinium sind auch in dieser Versuchsreihe wieder zu erkennen und werden an dieser Stelle nicht näher besprochen.

Insgesamt stellt sich also heraus, dass das Vorhandensein von Wasserhärte in Form von Calcium und Magnesium je nach Konzentration der Konkurrenzmetalle zu einer geringeren Komplexbildung von Europium und Gadolinium mit Huminsäure führt. In *Abb. 57* kann man erkennen, dass die Verdrängung fast linear mit der Erdalkalikonkonzentration steigt.

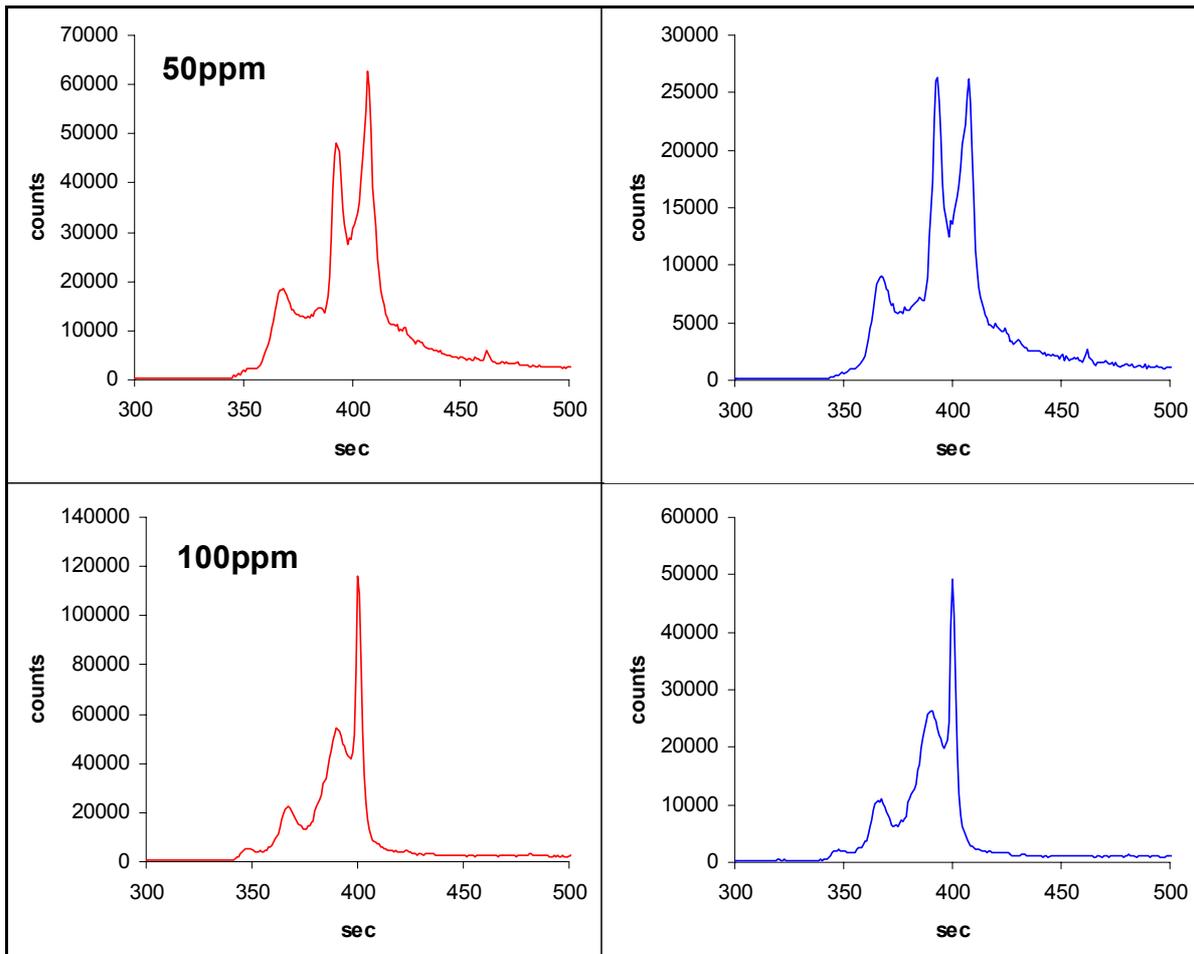


Abb. 56: CE-Elektropherogramme von Eu (rote Spur) und Gd (blaue Spur), je 250ppb, pH=5, Huminsäurekonzentration: 25ppm, Ionenstärke: 10mM NaClO₄, Elektrolyt 100mM Essigsäure + 10mM Natriumacetat, Ca- und Mg-Konzentration 50 und 100ppm

Ausgehend von über 95% Anteil an komplexiertem Metall bei Abwesenheit von Konkurrenzkationen wird bei 50ppm Ca- und Mg- Konzentration und damit 200fachem Überschuss im Vergleich zu Eu und Gd ein Wert von etwa 77% komplexiertem Metall erreicht. Damit kann man festhalten, dass sich im System Metall/Huminsäure die Anwesenheit von Ca und Mg nur relativ schwach auf die Lanthanoidkomplexbildung auswirkt. Erst bei sehr hohen Konkurrenzmetallkonzentrationen sind wesentliche Veränderungen zu erwarten. Die Belegung der schwächer bindenden Koordinationsstellen in der Huminsäure hat allerdings gravierende Effekte, wenn Untersuchungen in Anwesenheit von Tonmineral vorgenommen werden (siehe dazu *Kap. 4.5.3*).

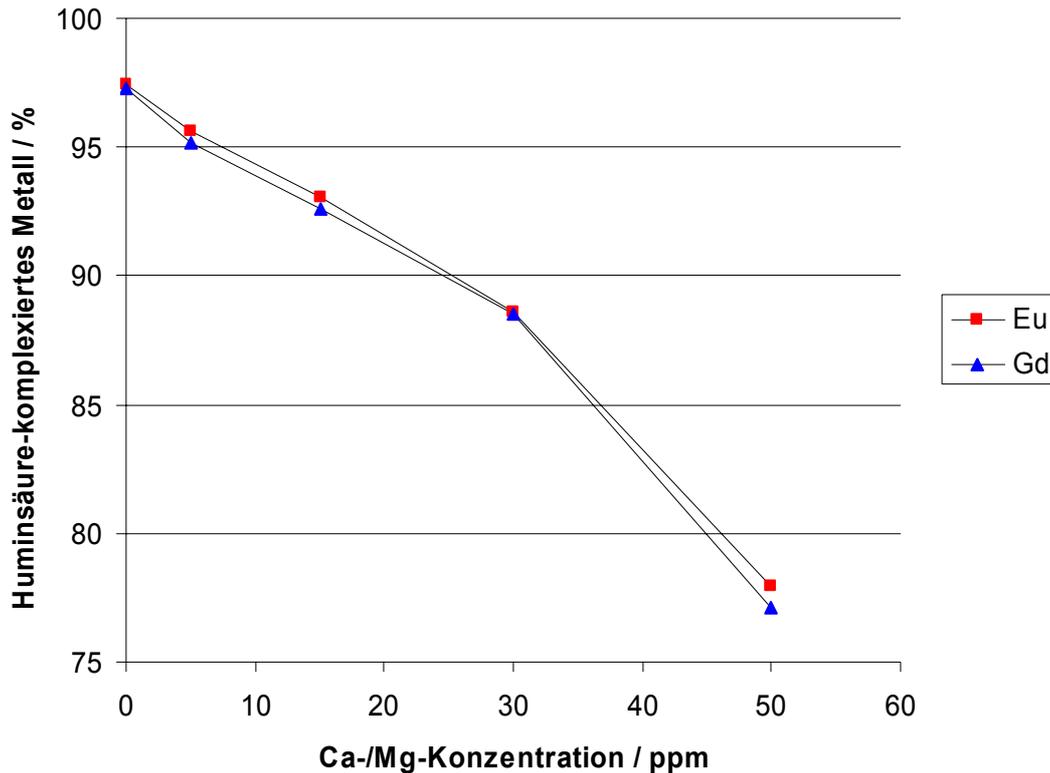


Abb. 57: Auftragung des durch CE-ICP-MS-Speziation bestimmten Anteils an Lanthanoidhumat in Abhängigkeit der Ca- und Mg-Konzentration, pH=5, NaClO₄-Ionenstärke: 10mM, je 250ppb Eu und Gd

4.2.3.2 Al als Konkurrenz

Versuchsreihen mit Kaolinituspensionen bei verschiedenen pH-Werten und Ionenstärken und anschließender Aluminiumbestimmung per FIA [Now04] haben gezeigt, dass je nach Bedingungen mehr oder weniger hohe Aluminiumkonzentrationen auftreten. Diese sind ein Zeichen dafür, dass sich der Kaolinit „auflöst“ oder zumindest teilweise die Struktur zerstört wird und somit die vorhandenen Aluminiumionen frei in Lösung vorliegen. Abb. 58 zeigt, dass dieses Verhalten vor allem bei sehr niedrigen und hohen pH-Werten in Verbindung mit hohen Ionenstärken (hier: NaClO₄) auftritt.

Al³⁺ stellt als dreiwertiges Kation mit sehr kleinem Ionenradius eine starke Konkurrenz zu Eu³⁺ und Gd³⁺ sowohl bei der Komplexbildung mit Huminsäure als auch, wie später in Kap. 4.4.3 zu sehen, bei der Sorption der Metalle an Kaolinit dar. Es wurden Versuchsreihen für Aluminiumkonzentrationen zwischen 250ppb und 5ppm durchgeführt.

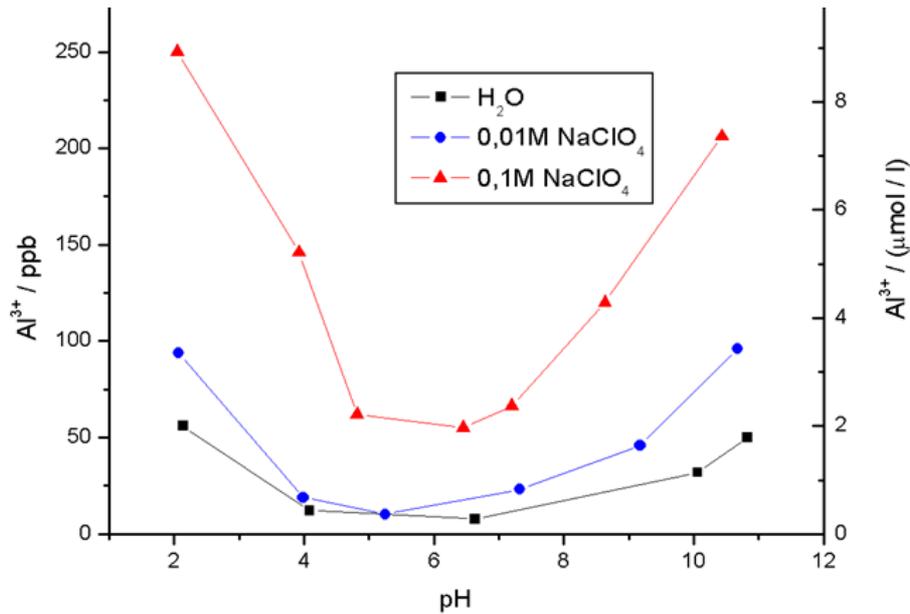


Abb. 58: Auftretende Al^{3+} -Konzentrationen bedingt durch Kaolinit-Auflösung in Abhängigkeit von pH-Wert und NaClO_4 -Ionenstärke

Die folgenden Versuchsparameter wurden dabei konstant gehalten:

Huminsäure: 25ppm

Metallkonzentration: je 250ppb Eu und Gd

Ionenstärke: 10mM NaClO_4

pH-Wert: 5

Bereits bei 250ppb Al-Konzentration (*Abb. 59*) ist eine sehr starke Beeinflussung des Lanthanoid-Komplexbildungsgleichgewichts, im Vergleich zu Elektropherogrammen ohne Al-Konkurrenz zu erkennen (siehe z.B. *Abb. 47*, 250ppb). Das mittlere Signal (Peak 2), unter welchem sich die während der CE-Trennung aus dem ursprünglich vorhandenen Metallhumat herausgezogenen Lanthanoiden befinden, ist stark erhöht. Dies steht in völligem Gegensatz zu den Konkurrenzversuchen mit Calcium und Magnesium (*Kap. 4.2.3.1*), bei welchen selbst bei hoher Konkurrenzionenkonzentration das mittlere Signal nahezu unverändert blieb. Während die Erdalkaliionen nur dazu in der Lage sind, schwächere Koordinationsstellen an der Huminsäure zu belegen, verdrängt das Aluminium die Lanthanoiden teilweise von den stark koordinierenden Stellen. Eu und Gd weichen auf die schwächeren aus. Insgesamt wird die Komplexbildung der Lanthanoiden mit steigender Aluminiumkonzentration zurückgedrängt. Leider ist aufgrund des hohen

mittleren Signals eine quantitative Auswertung nicht möglich, da das Signal der nicht huminsäurekomplexierten Lanthanoiden im Fronting von Peak 2 verschwindet.

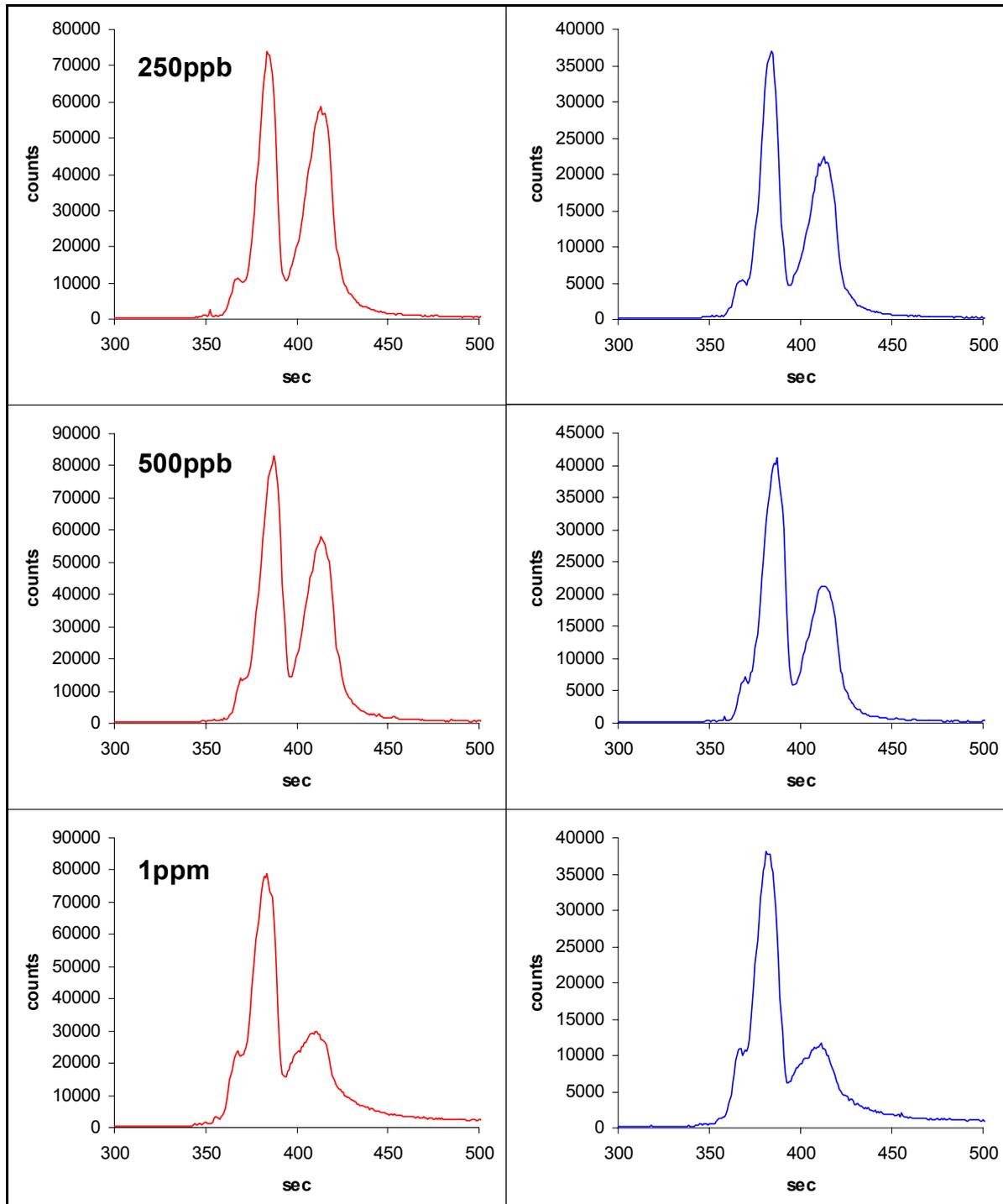


Abb. 59: CE-Elektropherogramme von Eu (rote Spur) und Gd (blaue Spur), je 250ppb, pH=5, Huminsäurekonzentration: 25ppm, Ionenstärke: 10mM NaClO₄, Elektrolyt 100mM Essigsäure + 10mM Natriumacetat, Al-Konzentration 250ppb, 500ppb und 1ppm

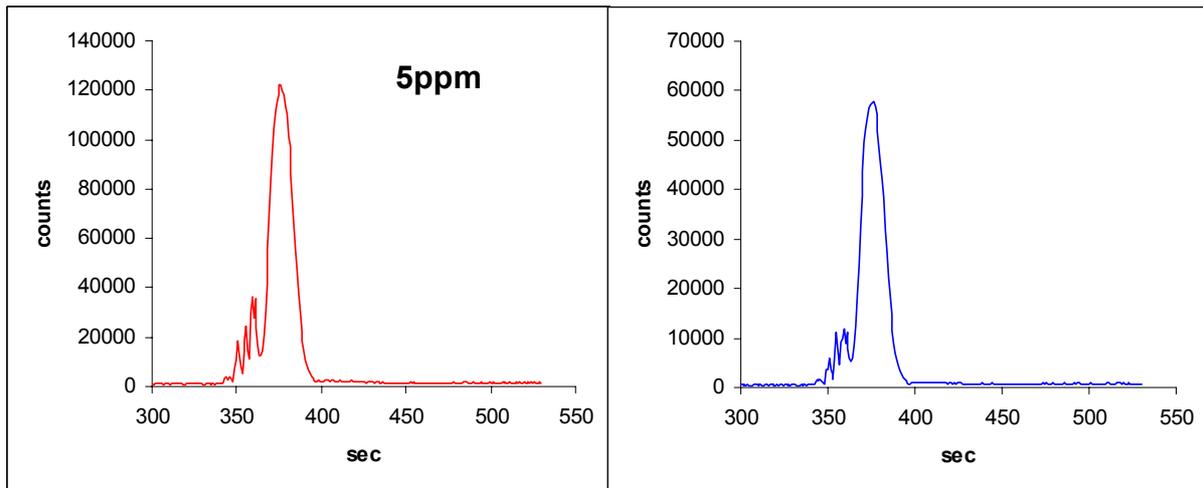


Abb. 60: CE-Elektropherogramme von Eu (rote Spur) und Gd (blaue Spur), je 250ppb, pH-Wert:5, Huminsäurekonzentration: 25ppm, Ionenstärke: 10mM NaClO₄, Laufmittel 100mM Essigsäure + 10mM Natriumacetat, Al-Konzentration 5ppm

Bei einer auf 5ppm gesteigerten Aluminiumkonzentration ist so gut wie kein Europium mehr von Huminsäure komplexiert (Abb. 60), welche bei diesen Metallkonzentrationen zumindest teilweise koaguliert ist. Das unruhige Signal um etwa 360sec ist wohl durch starke Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen zwischen CE-Laufmittel und Probenzone zu erklären.

Die Beeinflussung des Komplexbidungsgleichgewichtes der Lanthanoiden mit Huminsäure durch Aluminium sieht zunächst, vor allem im Vergleich zum Einfluss der Wasserhärte, sehr dramatisch aus. Man darf jedoch nicht vergessen, dass Aluminiumkonzentrationen, wie die hier untersuchten, in der Natur normalerweise nicht vorkommen. Allerdings wird deutlich, dass es wichtig ist, sich bewusst zu sein, welchen Einfluss die Auflösung eines Tonminerals auf die Komplexbildung haben kann. Wenn z.B. Laborarbeiten mit Tonmineralen bei nicht natürlich vorkommenden pH-Werten und NaClO₄-Ionenstärken von 0,1M und höher durchgeführt werden, so ist die Auswertbarkeit der Ergebnisse immer in Hinblick auf eventuell in den Probenlösungen vorhandenem Aluminium als Störion zu hinterfragen.

4.2.4 Huminsäure als anionisches Tensid

Die im System mit Hilfe der weiterentwickelten CE-ICP-MS Kopplung gezeigten Ergebnisse lassen sich zum Teil über das Vorliegen von Huminsäure in Mizellenform erklären [Gue94]. Bei Huminsäure handelt es sich jedoch nicht um ein klassisches

anionisches Tensid, bei welchem ein Teilchen mit hydrophobem Grundgerüst und hydrophilem Molekülende vorliegt. Vielmehr liegt ein heterogenes Gemisch von Molekülen mit negativen Ladungszentren unterschiedlicher Stärke vor. Dabei existieren stärker saure Bereiche, wie z.B. Carboxylgruppen, welche auf Metalle stärker komplexierend wirken, sowie je nach Versuchsbedingungen schwächer negativ geladene Bereiche, die eine geringere Komplexbildungsfähigkeit besitzen.

Tenside allgemein neigen unter bestimmten Bedingungen zur Mizellenbildung. Dies ist immer dann der Fall, wenn die polarerer Bereiche in ionisierter Form vorliegen. Bei höheren pH-Werten und niedrigen Metallkonzentrationen (Lanthanoiden oder Konkurrenzmetalle) werden die negativen Ladungen am Huminsäuremolekül schlecht kompensiert. Die hydrophoben Bereiche mehrerer Huminsäureteilchen schließen sich zu einem Knäuel zusammen und die stärker negativ geladenen Zentren zeigen zum Rand des Knäuels hin. In *Abb. 61* ist der Querschnitt durch eine solche Huminsäuremizelle schematisch dargestellt. Die Gegenionensphäre bilden wenige, in der Lösung vorhandene Kationen und Wasser.

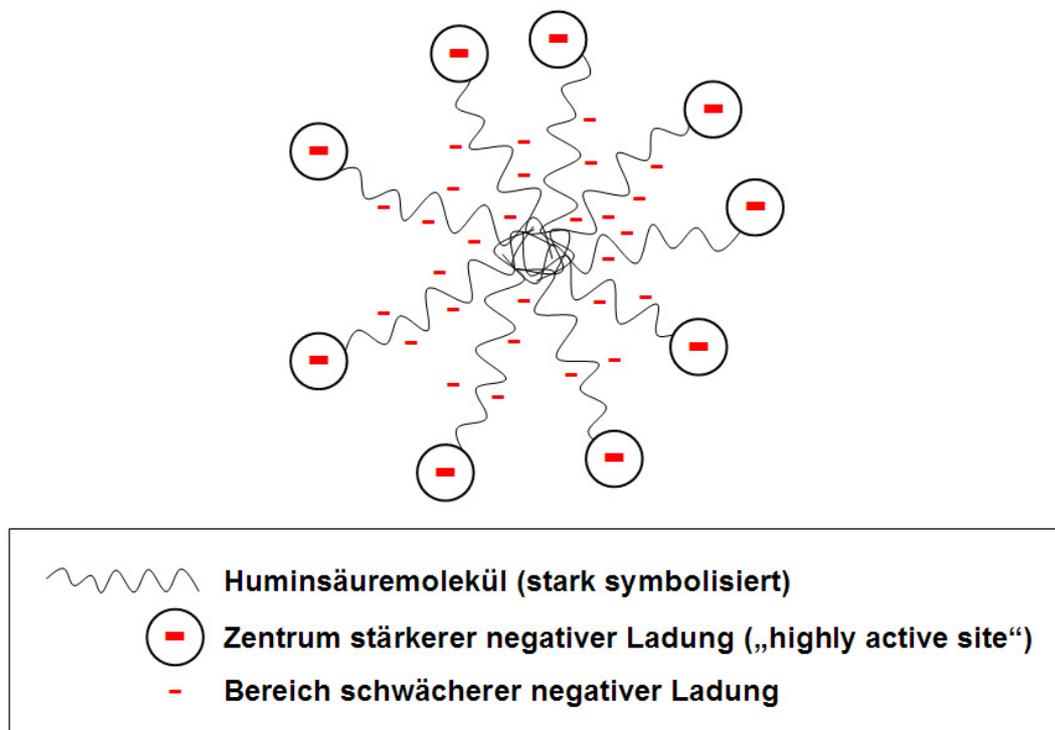


Abb. 61: Modellzeichnung einer Huminsäure-Mizelle bei niedrigen Ionenkonzentrationen und/oder höheren pH-Werten, Gegenionensphäre nicht dargestellt

Durch die Agglomeration der Huminsäuremoleküle, welche an den unterschiedlichsten Stellen negative Ladungen tragen, geht ein Großteil der potentiellen komplexbildungsfähigen Koordinationsstellen verloren. Dies führt zu verringerten $\log K$ -Werten unter Versuchsbedingungen, in denen Huminsäuremizellen vorliegen und die „highly active sites“ am Rande der Mizellen schon weitgehend belegt sind. Unterhalb der Sättigung dieser, beim Vorliegen von Mizellen zugänglichen, funktionellen Gruppen erhält man jedoch im Vergleich sehr hohe $\log K$ -Werte, da es sich dabei um Bereiche mit hoher Kationenaffinität handelt. Wird eine bestimmte Ionenstärke überschritten bzw. eine bestimmte Protonenkonzentration erreicht, so brechen die Mizellen auf und die vormals nicht zugänglichen Bereiche schwächerer negativer Ladung werden zur Komplexbildung und/oder Protonierung freigegeben.

4.2.5 Bedeutung der Ergebnisse der Speziationsanalysen für Metallmigration und Endlagersicherheit

Für das binäre System Metall/Huminsäure konnten mit Hilfe der weiterentwickelten CE-ICP-MS Speziationsanalytik interessante Besonderheiten der Huminsäurechemie aufgezeigt werden. Je nach Affinität der an der Komplexbildung beteiligten Metalle werden unterschiedlich aktive Stellen der Huminsäure belegt. So sind die, je nach Wasserhärte in unterschiedlichen Mengen vorkommenden, Konkurrenzkationen Ca und Mg nur bedingt dazu in der Lage die trivalenten Lanthanoiden aus den Komplexen zu verdrängen (*Kap. 4.2.3.1*). Vielmehr belegen sie noch freie weniger stark aktive Stellen der Huminsäure und sorgen somit für eine Ladungsneutralisierung des Moleküls ohne stark in die eigentliche Komplexbildung einzugreifen. Die Versuchsreihen mit Al (*Kap. 4.2.3.2*) zeigen, dass stärkere Konkurrenzkationen in der Lage sind, Eu und Gd in die schwächer komplexierenden Stellen der Huminsäure zu verdrängen.

Diese Ergebnisse bestätigen deutlich die Heterogenität der Huminsäure auch als Komplexbildner. Bei Variation der Lanthanoidkonzentration (*Kap. 4.2.1*) können ähnliche Schlussfolgerungen gezogen werden. Die „highly active sites“ der Huminsäure werden bei steigender Konzentration zuerst belegt bis nur noch schwächer komplexierende Bereiche zur Verfügung stehen. Es ist zu erwarten, dass die Wirkung von Huminsäure als Migrationsbeschleuniger oder Inhibitor stark von den

an einem bestimmten Standort vorliegenden Umweltbedingungen abhängt. In den Untersuchungen des ternären Systems (Kap. 4.5) wird sich dies bestätigen. Die dort vorgenommenen Interpretationen beruhen teilweise auf den Ergebnissen dieses Kapitels, wengleich aus den Speziationsanalysen alleine noch keine endgültigen Migrationsvorhersagen getroffen werden können.

4.3 Kinetik und Gleichgewichte im System HS/Kaolinit

Im lanthanoidfreien binären System Huminsäure/Kaolinit wurde die Sorption der Aldrich-Huminsäure an das Tonmineral in Abhängigkeit des pH-Wertes und der NaClO_4 -Ionenstärke (Abb. 62) untersucht [Now04]. Wengleich die dort durchgeführten Messungen keine direkte Bedeutung in Bezug auf die Metallmigration haben, so erleichtern sie dennoch das Verständnis der in späteren Kapiteln erhaltenen Ergebnisse. Je nach Versuchsbedingungen sorbiert Huminsäure durch hydrophobe Wechselwirkungen in unterschiedlichen Anteilen an Kaolinit. Ein weiterer untersuchter Aspekt ist die Kinetik dieser Sorption.

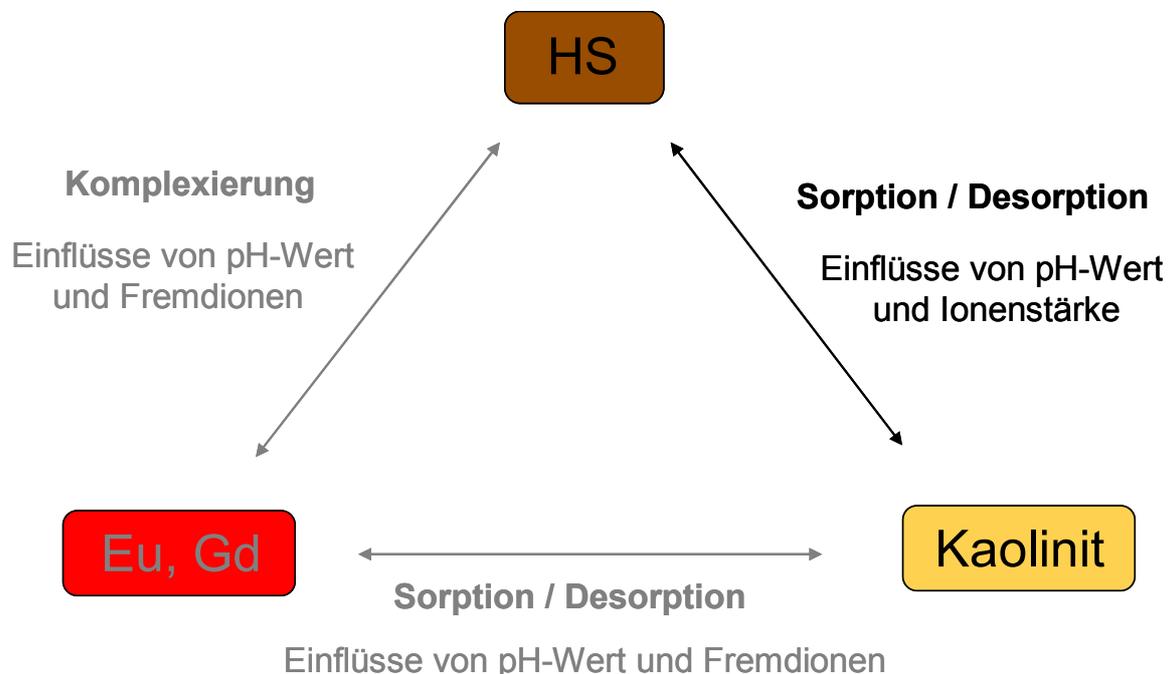


Abb. 62: Einordnung des Systems Huminsäure/Kaolinit in die Gesamtheit der untersuchten Arbeitspakete und Hervorhebung der wichtigsten Einflussfaktoren

In diesem System wurden zunächst kinetische Aspekte der Huminsäuresorption an Kaolinit untersucht. Dazu wurde die in Lösung verbleibende Menge an Huminsäure,

nach verschiedenen Equilibrierungszeiten mit dem Tonmineral, mit TOC-Analytik gemessen. Zusätzlich wurden die Proben mit verschiedenen NaClO_4 -Ionenstärken angesetzt, um den Einfluss der Teilchengrößenverteilung auf die Geschwindigkeit der Huminstoffsorption zu bestimmen [Now04]. Im Unterschied zu den Versuchen im binären System Metall/Kaolinit und dem ternären System wurde hier die Phasentrennung mit Spritzenvorsatzfiltern (Porendurchmesser $0,25\mu\text{m}$) durchgeführt. Die Wiederfindung der Huminsäure nach der Filtration wurde in die Diagramme mit eingearbeitet.

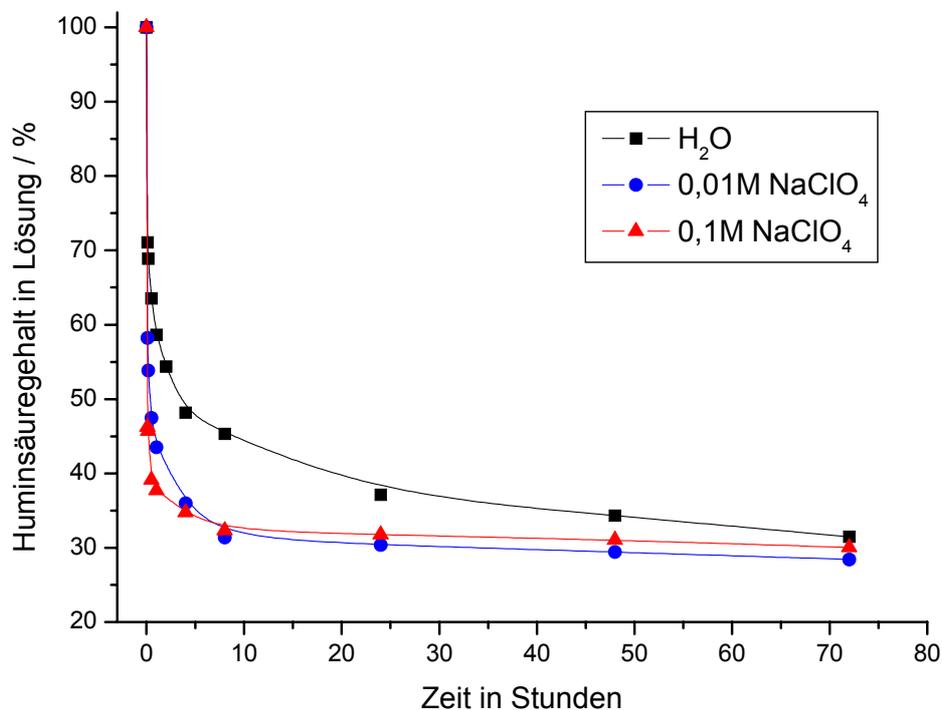


Abb. 63: Darstellung der Kinetik der Sorption von Aldrich-HS an Kaolinit unter dem Einfluss verschiedener NaClO_4 -Ionenstärken, $\text{pH}=4$ [Now04]

Wie in *Abb. 63* zu erkennen ist, nimmt der Huminsäuregehalt in Lösung mit der Zeit ab und damit die Sorption an Kaolinit zu. Abhängig von der NaClO_4 -Ionenstärke ist die Gleichgewichtseinstellung nach etwa 10 bis spätestens etwa 70 Stunden abgeschlossen. In reinem MilliQ-Wasser dauert die Equilibrierung am längsten, da aufgrund der fehlenden Alkaliionen relativ große Tonaggregate vorliegen, an denen die Sorptionsprozesse nur langsam stattfinden. Aufgrund der Oberflächenvergrößerung, resultierend aus der Teilchengrößenverkleinerung bei höheren NaClO_4 -Ionenstärken [Now04], ist die Huminsäuresorption bei 10mM und

100mM NaClO₄ bereits sehr viel früher abgeschlossen, mit nur leichtem Vorteil für die höchste Ionenstärke. Da bei 100mM NaClO₄ unerwünschte Effekte auftreten können, wie z.B. die Freisetzung von Aluminium (abhängig von anderen Versuchsbedingungen, siehe dazu auch *Kap. 4.2.3.2*), wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messreihen mit 10mM NaClO₄ angesetzt. Die Equilibrierungszeiten betragen gewöhnlich mindestens 48h, so dass in allen Fällen von einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung ausgegangen werden kann.

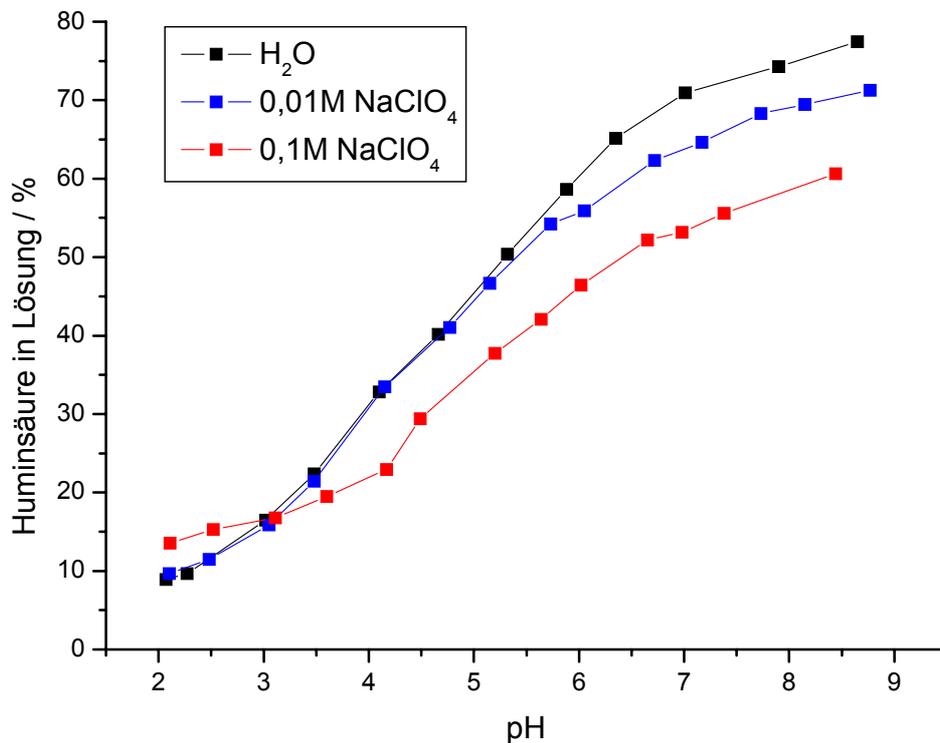


Abb. 64: Darstellung der pH-Abhängigkeit der Sorption von Aldrich-HS an Kaolinit unter dem Einfluss verschiedener NaClO₄-Ionenstärken

Die Sorption von Huminsäure an Kaolinit unterliegt einer pH-Abhängigkeit (*Abb. 64*). Huminsäure liegt bei niedrigen pH-Werten als schwache organische Säure protoniert vor und neigt zur Koagulation unterhalb von etwa pH 3. Aufgrund ihrer heterogenen Zusammensetzung besitzt Huminsäure keinen festen pKs-Wert; ihre negative Gesamtladung nimmt mit steigendem pH-Wert kontinuierlich zu. Bei hohen pH-Werten liegen die meisten funktionellen Gruppen deprotoniert vor. Die Oberflächenladung des Kaolinites verhält sich proportional zur Molekülladung der Huminsäure. Bei niedrigen pH-Werten ist die Kaolinitoberfläche nur schwach geladen und Huminsäure sorbiert aufgrund hydrophober Wechselwirkungen. Mit steigendem

pH-Wert nimmt die negative Oberflächenladung zu, weswegen sich mehr Huminsäure in Lösung befindet. Somit ergibt sich der grundsätzliche Kurvenverlauf in Abhängigkeit des pH-Wertes. In Proben vorhandene Metallionen, wie z.B. Na^+ aus der NaClO_4 -Background-Lösung besitzen eine den Protonen ähnliche, neutralisierende Wirkung. Daraus lässt sich ableiten, weshalb mit steigender Ionenstärke weniger Huminsäure bei gleichem pH-Wert an Kaolinit sorbiert wird. In *Abb. 64* ist zu erkennen, dass unterhalb von pH 3 eine Umkehr des Sorptionsverhaltens zu erkennen ist. Mit der höchsten gemessenen Ionenstärke befindet sich hier mehr Huminsäure in Lösung als mit den niedrigeren. Dies ist dadurch zu erklären, dass Natrium wahrscheinlich die Oberflächenladung nicht so vollständig neutralisieren kann wie die kleineren Protonen. Durch die relativ hohe NaClO_4 -Konzentration von 100mM findet eine teilweise Verdrängung der Protonen statt, welche bei den niedrigeren Ionenstärken die Kaolinitoberfläche besser neutralisieren.

Die Vorkenntnisse aus dem System Huminsäure/Kaolinit lassen noch keine Aussagen über das Migrationsverhalten von Lanthanoiden in Gesteinsschichten zu. Sie erlauben jedoch einen Einblick in das Verhalten der potentiellen Partner für Metall-Interaktionen und zeigen, dass vor allem der Anteil an positiv geladenen Teilchen in einem wässrigen System, seien es Metallkationen oder Protonen, einen großen Einfluss auf die Sorption von Huminstoffen an Feststoffteilchen mit negativer Oberflächenladung haben.

4.4 Metallsorption an Kaolinit

Die Untersuchung des binären Systems Metall/Kaolinit bildet den Schlüssel zum Verständnis der Metallmigration in der Geomatrix. Die Huminsäure, die das ternäre System vervollständigt kann im Grunde als weiterer, wenn auch äußerst wichtiger, Einflussfaktor betrachtet werden. Die Lanthanoide sind durch Ionenaustausch dazu in der Lage an Tonmineralen mit negativer Oberflächenladung, wie z.B. Kaolinit, in wässrigen Suspensionen zu sorbieren. Dabei spielen vor allem geochemische Einflüsse wie pH-Wert oder das Vorhandensein von Fremdionen (*Abb. 65*) eine Rolle, aber auch die Lanthanoidkonzentration.

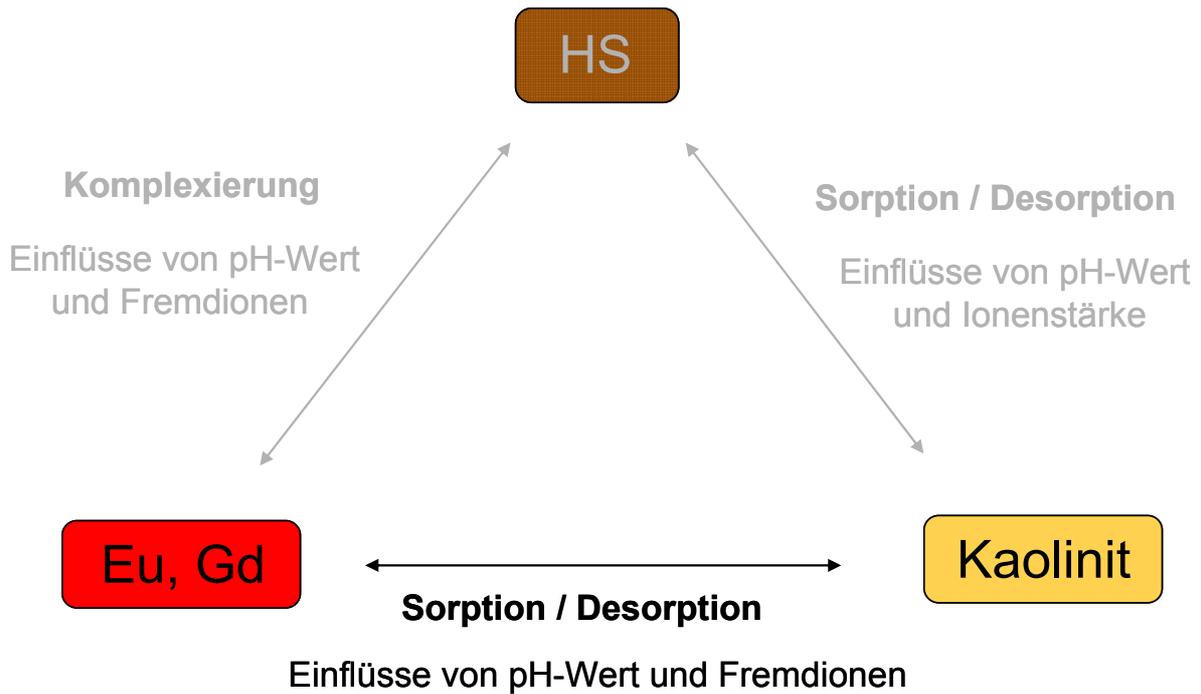


Abb. 65: Einordnung des Systems Metall/Kaolinit in die Gesamtheit der untersuchten Arbeitspakete und Hervorhebung der wichtigsten Einflussfaktoren

Im Folgenden sind einige Versuchsbedingungen genannt, wie sie in den Messreihen dieses Systems zum Einsatz kamen. Genauer zur Versuchsdurchführung ist auch in *Kap. 3.3* zu finden.

Feststoffanteil an Kaolinit KGa-1b: 4 g/l

NaClO₄-Ionenstärke: 10 mM

Vorkonditionierung des Kaolinit: 72 h im Überkopfschüttler bei 40 U/min

pH-Wert-Einstellung sofort nach Metallzugabe mit HClO₄ und NaOH

Kontaktzeit Metall-Kaolinit: 60 h

Phasentrennung: Zentrifugation bei 11000 g (10000 U/min)

Da in wässrigen Kaolinit suspensionen gearbeitet wird, ist die direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse auf feste Gesteinsformationen eingeschränkt. Die thermodynamischen Gleichgewichte, die sich in den Batchversuchen mit 4g/l [Now03] Kaolinit einstellen, liefern jedoch wertvolle Informationen über das Rückhaltevermögen innerhalb einer Gesteinsschicht. Um diese Informationen weiter auszubauen, wurden in dem in diesem Kapitel besprochenen System, zusätzlich zu den Sorptionsversuchen, Desorptionsversuche durchgeführt. Diese simulieren die Auswaschung von mit Metallen belegtem Ton.

4.4.1 Adsorptionsisothermen

Es ist wichtig zu wissen, welche maximale Metallmenge an einer bestimmten Menge Kaolinit sorbiert werden kann. Wird dieser Wert überschritten, so kann zusätzlich eingebrachtes Metall nahezu ungehindert durch eine Gesteinsschicht diffundieren. Interessant ist es auch herauszufinden, ob es bei Lanthanoidkonzentrationen unterhalb dieser Sättigung bereits zu einer verringerten Sorption kommt, was für das Vorhandensein von stark sorbierenden Bindungsstellen („highly active sites“) neben weniger aktiven Bereichen spräche. In dieser Messreihe wurden folgende Versuchsparameter konstant gehalten:

Ionenstärke: 10mM NaClO₄

pH-Wert: 5, eingestellt mit HClO₄ und NaOH

Europium und Gadolinium wurden gemeinsam als Mischstandard in den Batchversuchen eingesetzt. Die Konzentration wurde zwischen 1ppb und 10ppm variiert, was 6,58nmol/l bis 65,8µmol/l für Eu und 6,36nmol/l bis 63,6µmol/l für Gd entspricht.

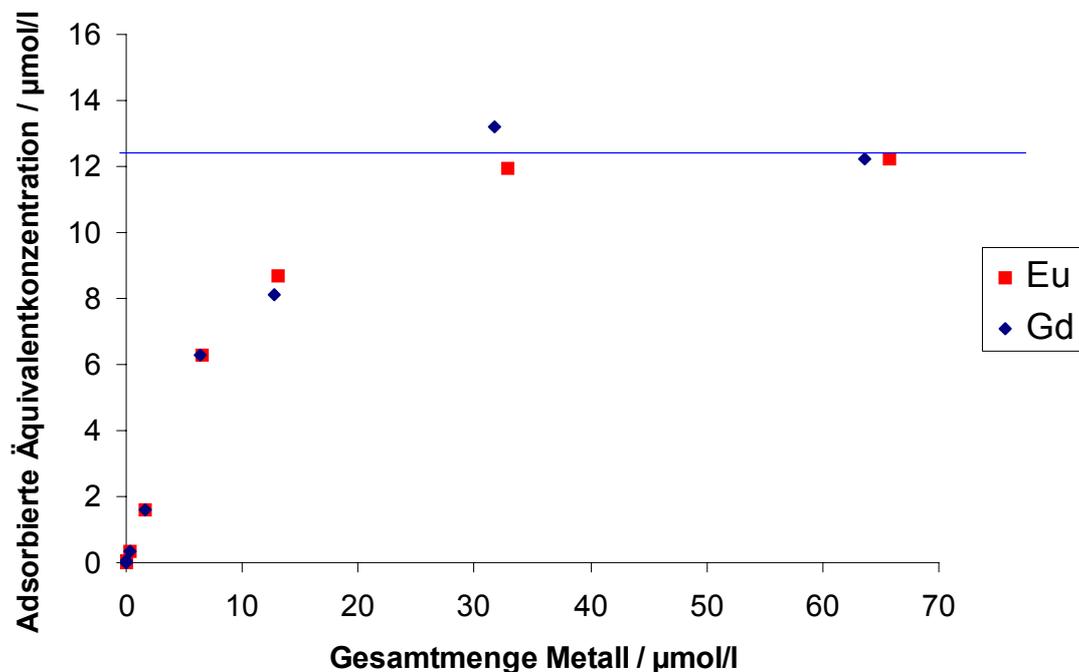


Abb. 66: Darstellung einer Adsorptionsisotherme von Eu und Gd an Kaolinit, pH=5, NaClO₄-Ionenstärke: 10mM

In *Abb. 66* ist die eingesetzte Gesamtmetallkonzentration von Eu und Gd gegen die an Kaolinit sorbierte Lanthanoidkonzentration aufgetragen. So wird deutlich, bis zu welchem Konzentrationsbereich der Kaolinit in der Lage ist, Metall gemäß dem entsprechenden thermodynamischen Gleichgewicht an sich zu binden. Ab einer eingesetzten Konzentration von etwa $8\mu\text{mol/l}$ beginnt die Steigung der Kurve abzunehmen bis die Kurve sich einem Grenzwert annähert. Dieser liegt bei etwa $12,5\mu\text{mol/l}$ (bei 4g/l Kaolinit) insgesamt an Kaolinit sorbiertes Europium und Gadolinium und entspricht umgerechnet einer maximalen Austauschkapazität dieser Metalle von **$0,94\text{meq}/100\text{g}$** (Kaolinit). In früheren Experimenten [Now04] wurde die Kationenaustauschkapazität CEC für Kaolinit KGa-1b durch NH_4Cl -Austausch zu $1,24\text{meq}/100\text{g}$ bestimmt. Der hier gefundene, etwas geringere Wert, ist durch die unvollständigere Belegung aller Sorptionsstellen durch die dreiwertigen Lanthanoiden zu erklären. Sie belegen im Gegensatz zu NH_4^+ eine größere Anzahl möglicher Koordinationsstellen und stoßen sich durch die höhere Ladung stärker gegenseitig ab, so dass wahrscheinlich einige potentielle Sorptionsstellen am Kaolinit ungenutzt bleiben. Die ermittelte Austauschkapazität ist also kein allgemein vergleichbarer Wert, sondern bezieht sich spezifisch auf die in diesem System eingesetzten Lanthanoiden unter Einbeziehung aller sonstigen Parameter wie pH-Wert und Ionenstärke. Eine Unterscheidung zwischen Eu und Gd ist im Rahmen der Messfehler hier nicht möglich. Die Ursache für die langsam abnehmende Steigung liegt in der bevorzugten Belegung von highly active sites am Kaolinit durch die Lanthanoiden bei geringeren Konzentrationen. Kommt man in den Bereich der Sättigung mit Metall, so werden auch die weniger stark bindenden Stellen belegt.

Betrachtet man den unteren Konzentrationsbereich, der in *Abb. 67* als Ausschnittsvergrößerung von *Abb. 66* dargestellt ist, so erkennt man, dass der Kurvenverlauf dort linear ist. Es gibt also keine direkt ersichtlichen Effekte durch die Belegung von highly active sites bei sehr niedrigen Konzentrationen. Diese Effekte sind dennoch vorhanden, werden aber erst bei der Durchführung von Desorptionsexperimenten (*Kap. 4.4.1.1*) deutlich. Eine Bewertung der Metallmigration in Abhängigkeit der Lanthanoidkonzentration erfolgt ebenfalls im Zuge der Erläuterung der Metalldesorption.

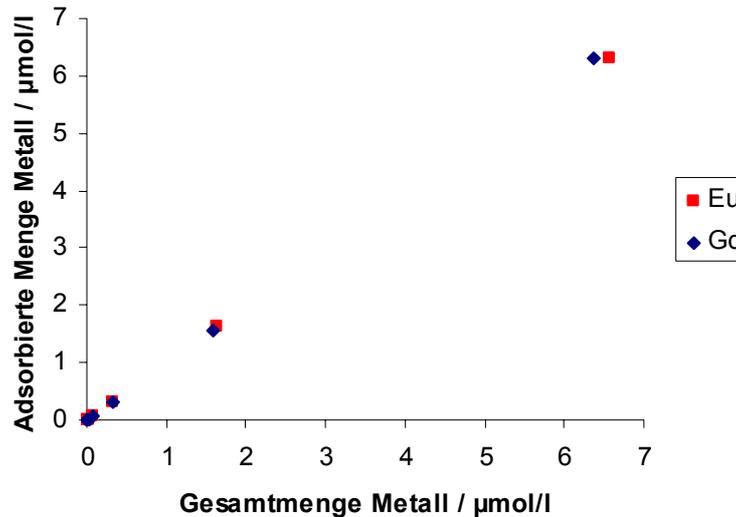


Abb. 67: Darstellung einer Ausschnittsvergrößerung des unteren Konzentrationsbereichs aus *Abb. 66*

4.4.1.1 Desorption

Die Desorptionsversuche wurden basierend auf der Versuchsreihe aus *Kap. 4.4.1* aufgebaut. Dazu wurden die PP-Gefäße, in denen die Batchversuche durchgeführt wurden und in denen sich der noch feuchte Kaolinit (Zentrifugationsrückstand) befand, erneut mit Flüssigkeit aufgefüllt. Im Falle dieser Desorptionsexperimente konnte in allen Fällen auf pH 5 eingestellte 10mM NaClO_4 -Lösung verwendet werden, da hier keine anderen Parameter verändert wurden. Nach dem Auffüllen wurden die Gefäße erneut 60h im Überkopfschüttler belassen, wodurch sich wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellte. Auf diese Weise desorbierte vormals auf dem Kaolinit sorbiertes Metall, das später im Zentrifugat nach der gleichen Methode wie in den Sorptionsexperimenten nachgewiesen wurde. Diese Gleichgewichtseinstellung wurde dreimal wiederholt. Dadurch kann eine Auswaschung von in der Geomatrix (z.B. nach einem Störfall) vorhandenen Lanthanoiden sehr gut simuliert werden. Diese Versuche wurden für Europiumkonzentrationen von 0,5ppm ($3,29\mu\text{mol/l}$) und 1ppm ($6,58\mu\text{mol/l}$) durchgeführt. Die Messpunkte der ersten Gleichgewichtseinstellung („GGW 1“ in *Abb. 68*) stammen jeweils aus den Messdaten der Sorptionsversuche.

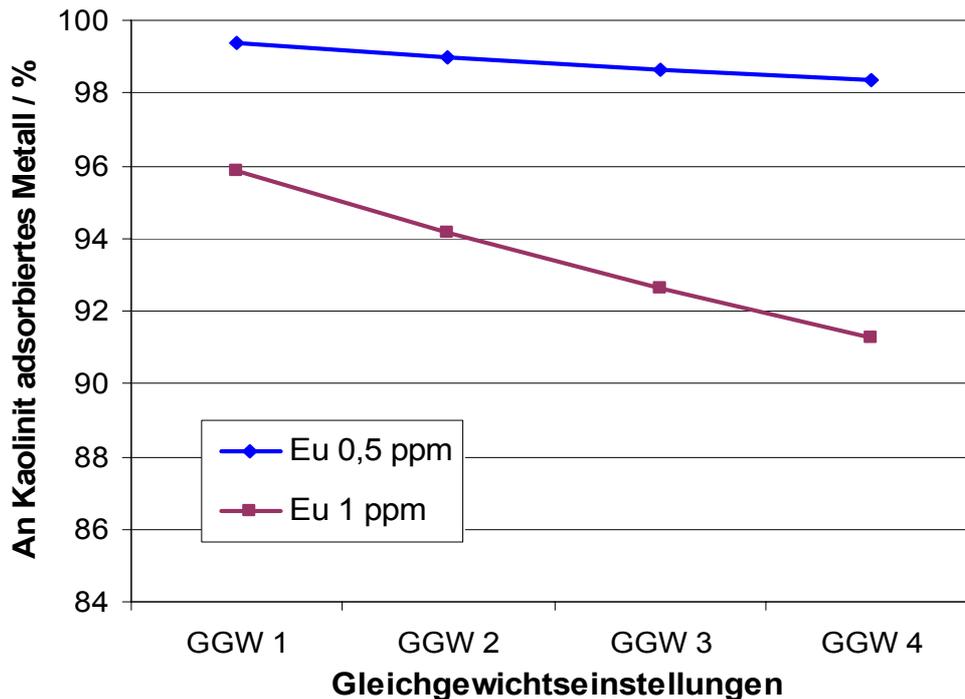


Abb. 68: Auftragung der an Kaolinit verbleibenden Lanthanoidmenge nach mehrfacher Desorption mit metallfreier, 10mM NaClO₄-Lösung in Abhängigkeit der Lanthanoidkonzentration, pH=5

In *Abb. 68* ist für zwei unterschiedliche Konzentrationen dargestellt, wie viel Europium nach den einzelnen Gleichgewichtseinstellungen noch an Kaolinit gebunden ist. Bei Betrachtung der Messpunkte der ersten Gleichgewichtseinstellung („GGW 1“) wird deutlich, dass bei beiden Konzentrationen ein relativ hoher Anteil an Metall an Kaolinit sorbiert wird. Innerhalb einer Gesteinsschicht ist somit ohne sonstige Einflüsse wie Wasserhärte (siehe *Kap. 4.4.3*) eine relativ hohe Rückhaltung verbunden mit niedriger Migration für die dreiwertigen Lanthanoiden zu erwarten. Dies gilt, sofern sich die Metallkonzentration deutlich unterhalb der maximalen Austauschkapazität des Tonminerals für das jeweilige Metall/Ton-System befindet. Auf den ersten Blick ist zu sehen, dass es schon bei GGW 1 einen großen Unterschied in der Metallsorption zwischen 500ppb und 1ppm Europiumkonzentration gibt. Während sich bei 500ppb weniger als 1% Eu in Lösung befindet, ist es bei 1ppm bereits mehr als das vierfache. Dadurch wird noch einmal deutlich, dass selbst in Konzentrationsbereichen, die in der in *Abb. 66* gezeigten Adsorptionsisothermen noch linear erscheinen, schon starke Effekte durch die bevorzugte Belegung von highly active sites bei geringeren Konzentrationen auftreten.

Betrachtet man nun die Abnahme der an Kaolinit sorbierten Restmenge im Verlauf der einzelnen Gleichgewichtseinstellungen (*Abb. 68*), so stellt man fest, dass die sorbierte Europiummenge bei 1pmm Konzentration wesentlich schneller abnimmt als bei 500ppb. Nach 4 Gleichgewichtseinstellungen sind bei der geringeren Konzentration noch mehr als 98% des eingesetzten Lanthanoids an Kaolinit immobilisiert, während es bei der höheren nur noch etwa 91% sind. Die Absolutmenge ist wegen des Konzentrationsunterschieds noch höher als die relative Differenz. Man kann also zusammenfassen, dass die Metallmigration in Kaolinit aufgrund des Vorhandenseins von highly active sites stark abhängig von der Metallkonzentration ist, auch in einem Konzentrationsbereich unterhalb der maximalen Austauschkapazität für ein bestimmtes System.

4.4.2 pH-Reihen

Bei einem Tonmineral wie Kaolinit ist es wichtig zu untersuchen, inwiefern sich eine Änderung des pH-Wertes in den Probenlösungen auf die Sorption und Desorption von Lanthanoiden auswirkt. Da die Bindung der Metalle am Ton durch die negative Oberflächenladung bedingt ist, ist es möglich, dass je nach pH-Wert eine Verdrängung durch Protonenkonkurrenz stattfindet. Weiterhin können sich Carbonato- und Hydroxospezies der Lanthanoiden bilden, was ebenfalls zu verändertem Sorptionsverhalten führen kann. Folgende Parameter waren in allen Batchproben konstant:

Ionenstärke: 10mM NaClO₄

Metallkonzentration: je 250ppb Eu und Gd

In dieser Versuchsreihe wurden Europium und Gadolinium wieder gemeinsam als Mischstandard mit einer konstanten Gesamtlanthanoidkonzentration von 500ppb in den Batchversuchen eingesetzt. Der pH-Wert wurde im Bereich zwischen 2 und 10 variiert und mit HClO₄ und NaOH eingestellt. Für das Porenwasser innerhalb von Gesteinsformationen sind extrem saure oder basische Werte nicht zu erwarten. Dennoch kann es interessant sein, das Sorptionsverhalten auch für diese Messpunkte zu ermitteln, um das System insgesamt besser verstehen zu können. Die Einstellung des richtigen pH-Wertes erfolgte hier wie in *Kap. 3.3.2* beschrieben

durch Zugabe der Säure bzw. Base ohne weitere pH-Messung, um Verunreinigungen und größere Volumenänderungen zu vermeiden. Die korrekte Zugabemenge wurde in Vorversuchen unter identischen Bedingungen bestimmt.

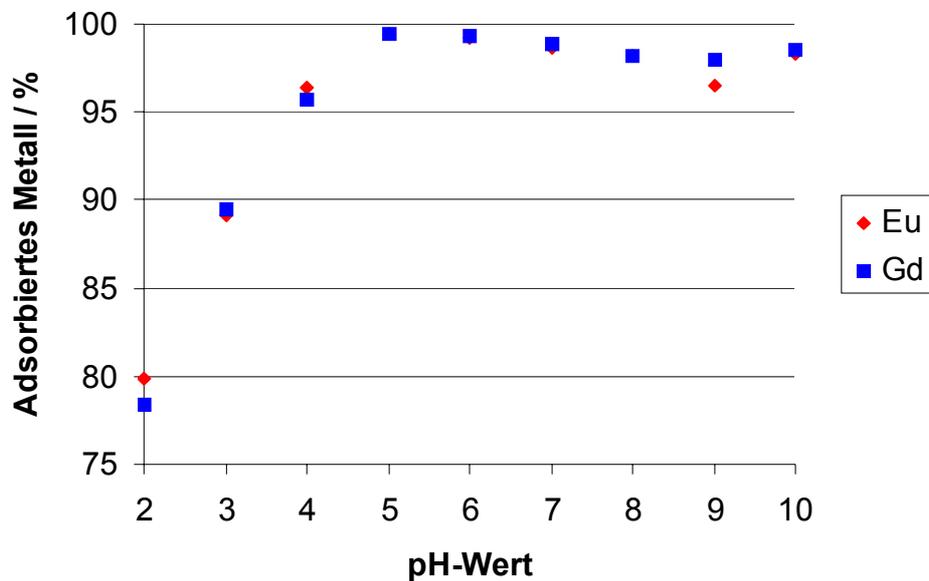


Abb. 69: Darstellung des Sorptionsverhaltens von Eu und Gd (je 250ppb) an Kaolinit in Abhängigkeit des pH-Wertes, NaClO_4 -Ionenstärke: 10mM

Für das Verständnis von *Abb. 69* ist zu beachten, dass die auf der y-Achse aufgetragene, an Kaolinit sorbierte Metallmenge, bei 75% sorbiertem Lanthanoid beginnt. Es liegt also über den gesamten gemessenen pH-Bereich eine relativ starke Sorption der dreifach positiv geladenen Kationen vor. Unterhalb von pH 5 nimmt die Sorption aufgrund der Protonenkonkurrenz leicht ab. Oberhalb von pH 5 sind stets mehr als ca. 97% der eingesetzten Lanthanoide an Kaolinit gebunden, mit einem Sorptionsmaximum bei pH 5. Der leichte Rückgang der Sorption oberhalb von pH 5 wird wahrscheinlich in der Speziation der Lanthanoiden im höheren pH-Bereich begründet sein. Wie *Abb. 70* zeigt, liegen ab pH 6 vermehrt Carbonato- und Hydroxospezies vor [Pou07], die weniger stark sorbieren als das dreifach positiv geladene Kation. Dennoch ist auch in diesen pH-Bereichen relativ viel Metall sorbiert, da es sich bei der Umwandlung in einzelne Spezies um Gleichgewichtsreaktionen handelt und somit wahrscheinlich immer ein kleiner Teil als Ln^{3+} vorliegt, welcher nach erfolgter Sorption aus den anderen Spezies nachgebildet wird.

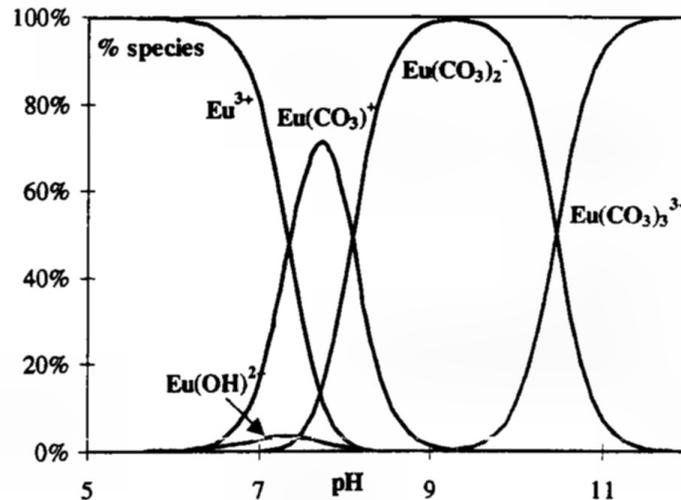


Abb. 70: Eu-Speziation bei $p(\text{CO}_2)=3,16 \times 10^{-4}$ atm und $c(\text{Eu})=1\text{ppm}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes [Pla03]

Man kann also sagen, dass der pH-Wert im System Metall/Kaolinit einen relativ geringen Einfluss auf die Sorption der Lanthanoiden am Tonmineral hat. Es treten zwar Effekte durch Protonenkonkurrenz und Carbonat- und Hydroxidbildung auf; diese sind jedoch relativ gering. Eine Bewertung der Migration in Gesteinsschichten wird aufgrund der Desorptionsexperimente im nächsten Kapitel gegeben.

4.4.2.1 Desorption

Die Desorptionsexperimente wurden auf den durchgeführten Batchexperimenten der pH-Reihen aus Kap. 4.4.2 aufgebaut. Die Durchführung ist ähnlich, wie in Kap. 4.4.1 für die Adsorptionsisotherme bereits ausführlich beschrieben, jedoch mit einigen Abänderungen. Der Zentrifugationsrückstand aus den in den pH-Versuchen verwendeten PP-Gefäßen wurde erneut mit 10mM NaClO_4 -Lösung mit voreingestelltem pH-Wert aufgefüllt. Nach dem Auffüllen wurden die Gefäße 60h im Überkopfschüttler belassen. Das desorbierte Metall wurde mit ICP-MS-Messung bestimmt. Auch hier erfolgte die Gleichgewichtseinstellung dreimal. Diese Versuche wurden für Proben bei pH 3, pH 5 und pH 8 durchgeführt, was sowohl saure, basische und grundwasserrelevante pH-Bereiche abdeckt. Die Messpunkte der ersten Gleichgewichtseinstellung („GGW 1“ in Abb. 71) stammen jeweils aus den Messdaten der Sorptionsversuche.

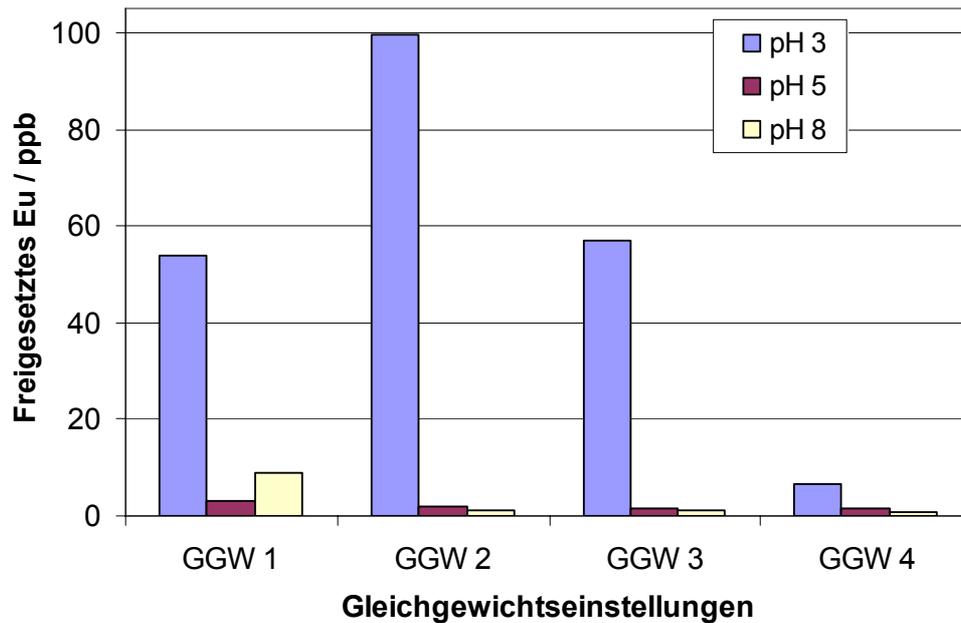


Abb. 71: Auftragung der bei der jeweiligen Gleichgewichtseinstellung freigesetzten Lanthanoidkonzentration nach Desorption mit metallfreier, auf den korrekten pH-Wert eingestellter 10mM NaClO₄-Lösung

In *Abb. 71* ist im Gegensatz zu *Abb. 68* (Kap. 4.4.1.1, Desorptionsversuche bei verschiedenen Metallkonzentrationen) die im Zentrifugat gemessene Europiumkonzentration gegen die einzelnen Gleichgewichtseinstellungen aufgetragen. Ein höherer Wert bedeutet hier größere Desorption. Bei pH 3 fällt auf, dass der Wert für GGW 2 größer ist als der GGW 1-Wert. Dieses Verhalten erscheint zunächst ungewöhnlich, da eine stetige Abnahme der desorbierten Metallmenge wegen der Zugabe metallfreier Lösungen zu erwarten wäre. Nun ist schon aus *Kap. 2.3* bekannt, dass sich die Teilchengröße des Kaolinit bei extremen Ionenstärken und pH-Werten verändert, bis hin zur Auflösung des Minerals. Die Flüssigkeit in den PP-Gefäßen, die für die Desorptionsversuche verwendet wurden und in welchen sich der noch feuchte Kaolinit befand, wies die pH-Werte auf, die für die pH-Reihen eingestellt wurden. Diese Gefäße wurden einige Tage gelagert bevor sie für die Desorptionsversuche erneut aufgefüllt wurden. Dadurch trat wohl eine Teilchengrößenverkleinerung bzw. Auflösung des Kaolinit in der pH3-Probe auf, die in den 60h Kontaktzeit der ersten GGW-Einstellung noch nicht beobachtet werden konnte. Existiert eine Teilchengrößenfraktion unterhalb einer gewissen Größenschwelle, so ist man nicht mehr in der Lage, diese Teilchen, und damit das darauf sorbierte Metall, durch die hier angewendete Zentrifugation von dem in Lösung befindlichen Metall zu trennen. Sorbiertes Metall konnte so wahrscheinlich

ins Zentrifugat gelangen. Rein optisch konnte allerdings keine Trübung beobachtet werden. Sollten solche extremen pH-Werte aber in der Natur auftreten, so ist es möglich, dass diese Kaolinit-Sorbate sich aus dem Gesteinsverbund lösen und mit ungebundenem Metall zusammen migrieren.

Bei pH 5 und pH 8 nimmt die Desorption mit jeder Gleichgewichtseinstellung ab. Aber im Vergleich zwischen pH 5 und pH 8 gibt es wieder ein unerwartetes Verhalten. Die Menge an erneut freigesetztem Lanthanoid ist aufgrund der Metallspeziation (siehe *Kap. 4.4.2*) bei GGW 1 und pH 8 größer als bei pH 5. Allerdings kehrt sich dieses Verhalten mit allen weiteren Gleichgewichtseinstellungen um. Dann ist die Desorption bei pH 5 etwas größer als bei pH 8. Begründet liegt dies wahrscheinlich auch hier in der Bildung von weniger stark positiv geladenen Spezies bei pH 8 und im fast völligen Fehlen von potentiellen, starken Austauschionen. Durch Carbonat- und Hydroxidbildung wird zunächst weniger Europium sorbiert. Ist ein gewisser Anteil aber erst einmal an Kaolinit gebunden, so ist die Desorption aufgrund der fehlenden Protonen stark abgeschwächt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich auch um einen kinetischen Effekt, was in weiteren Versuchen mit längeren Gleichgewichtseinstellungszeiten bewiesen werden könnte.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine relativ langsame Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit über einen weiten pH-Bereich ohne die Einwirkung von anderen Störfaktoren zu erwarten ist. Lediglich bei sehr niedrigen pH-Werten unterhalb von etwa pH 4 gibt es eine verstärkte Desorption und eine damit verbundene schnellere Migration aufgrund von Protonenkonkurrenz und Teilchengrößenveränderung des Kaolinites. Einflüsse von Carbonat- und Hydroxidbildung der Lanthanoide sind vorhanden, wirken sich aber nur schwach auf die Sorption und Desorption aus.

4.4.3 Einfluss der Wasserhärte und von Aluminium

Auch im System Metall/Kaolinit ist es wichtig zu untersuchen, inwiefern sich das Vorhandensein von Calcium und Magnesium, stellvertretend für die Wasserhärte in natürlichen Umgebungen, auf die Rückhaltung der Lanthanoide auswirkt. Ähnlich der in *Kap. 4.2.3* besprochenen Verdrängung aus Huminsäurekomplexen ist auch hier eine Belegung von Sorptionsstellen durch die Erdalkalimetalle anstelle der

Lanthanoide möglich. Der Grad der Substitution wiederum ist abhängig von der eingesetzten Konzentration der Konkurrenzmetalle. Die übrigen relevanten Versuchsparameter wurden konstant gehalten:

Ionenstärke: 10mM NaClO₄

Metallkonzentration: je 250ppb Eu und Gd

pH-Wert: 5

Die Konzentration der Erdalkalimetalle wurde zwischen 100ppb und 30ppm variiert, was sowohl sehr geringe als auch normalerweise natürlich vorkommende Konzentrationen simuliert. 30ppm Ca entsprechen beispielsweise etwa 4,2°dH, was immer noch einem weichen Wasser entspricht. In *Tab. 7* sind Beispiele gegeben von üblicherweise in Grundwasser vorkommenden Konkurrenzmetallkonzentrationen.

Tab. 7: In saarländischen Grundwässern vorkommende Konzentrationen an Mineralstoffen, hervorgehoben: Ca- und Mg-Konzentrationen [Net05]

Herkunft/Name	Inhaltsstoffe mg/l (gerundet)								Mineralgehalt mg/l (gerundet)		
	Hydrogen-carbonat	Sulfat	Chlorid	Nitrat	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium	sehr gering	gering	hoch
STADTWERKE SAARBRÜCKEN											
Wasserwerk Rentrisch	58	36	15	10	25	7	9	4	164		
Wasserwerk Blietal	215	15	6	4	32	16	18	4	310		
Wasserwerk St. Arnual	251	54	89	0,7	53	27	58	6	539		

In dieser Versuchsreihe wurden getrennte Batchexperimente für Calcium und Magnesium durchgeführt, um die durch die beiden Elemente verursachte Konkurrenz vergleichen zu können. Europium und Gadolinium wurden zu je 250ppb in den Proben gemeinsam eingesetzt. Die Erdalkalielemente wurden hier nicht als HNO₃-saurer ICP-Standard eingesetzt, sondern als wässrige Metallnitratlösung. Ansonsten wäre gerade bei den hohen Konzentrationen ein Zusatz enormer Mengen an NaOH-Lösung zum Einstellen von pH 5 notwendig gewesen.

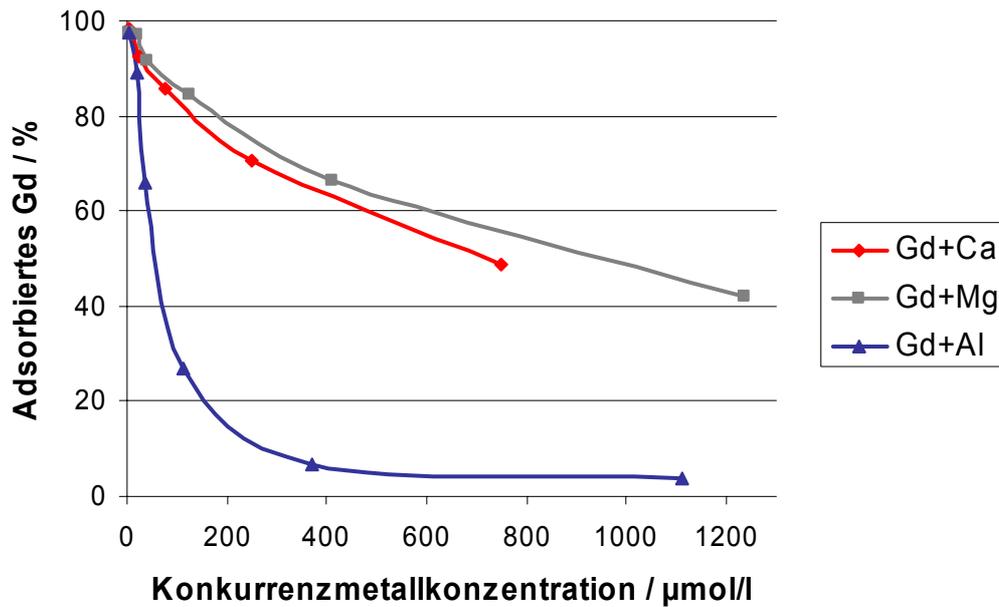


Abb. 72: Darstellung des an Kaolinit sorbierten Gadoliniums in Abhängigkeit der Konzentration verschiedener Konkurrenzmetalle, $c(\text{Eu})$, $c(\text{Gd})$ je 250ppb, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$

Wie zu erwarten, nimmt die an Kaolinit sorbierte Lanthanoidmenge mit steigender Konkurrenzmetallkonzentration ab. In *Abb. 72* ist dies am Beispiel von Gadolinium gezeigt. Die ohne Anwesenheit zusätzlicher Metalle sehr hohe Lanthanoidsorption von nahezu 100% geht schon bei geringen Konzentrationen an Calcium, Magnesium und Aluminium stark zurück. Die Verdrängung der dreifach positiv geladenen Lanthanoide beruht auf Ionenaustausch mit den Konkurrenzkationen und ist somit stark von deren Konzentrationen abhängig. Bei einer Erdalkalikonkonzentration von 30ppm liegt bereits mehr als die Hälfte der Lanthanoiden in Lösung vor. Al^{3+} stellt als kleines, ebenfalls dreifach positiv geladenes Kation eine noch stärkere Konkurrenz dar als die Erdalkalitionen. Hier liegt bereits bei 10ppm Al-Konzentration etwa 93% des Gadoliniums ungebunden vor. Solch hohe Al-Konzentrationen sind allerdings im Normalfall nicht zu erwarten. Selbst unter Bedingungen, bei denen sich der Kaolinit teilweise auflöst, sollten maximal etwa 250ppb Al zu erwarten sein [Now04]. Die freie Lanthanoidmenge beträgt an dieser Stelle ca. 10%, was in etwa dem Wert für 1ppm Ca oder Mg entspricht. Vergleicht man die durch Ca und Mg verursachte verringerte Gadoliniumsorption (*Abb. 72*), so stellt man fest, dass sich eine bestimmte Ca-Konzentration stärker auswirkt als die entsprechende Mg-Konzentration. Die Ursache für dieses Verhalten dürfte die für Calcium mit einem Wert von 1,0 im Vergleich zu Magnesium (1,3) um 0,3 Punkte niedrigere Elektronegativität nach Pauling sein, was zu einer stärkeren Konkurrenz des Calciums zu den Lanthanoiden führt. Die durch

den im Vergleich zu Ca^{2+} (Ionenradius: 106pm) höhere Solvationsenergie von Mg^{2+} (Ionenradius: 78pm) könnte zusätzlich für die etwas schwächere Lanthanoidverdrängung des Magnesiums verantwortlich sein.

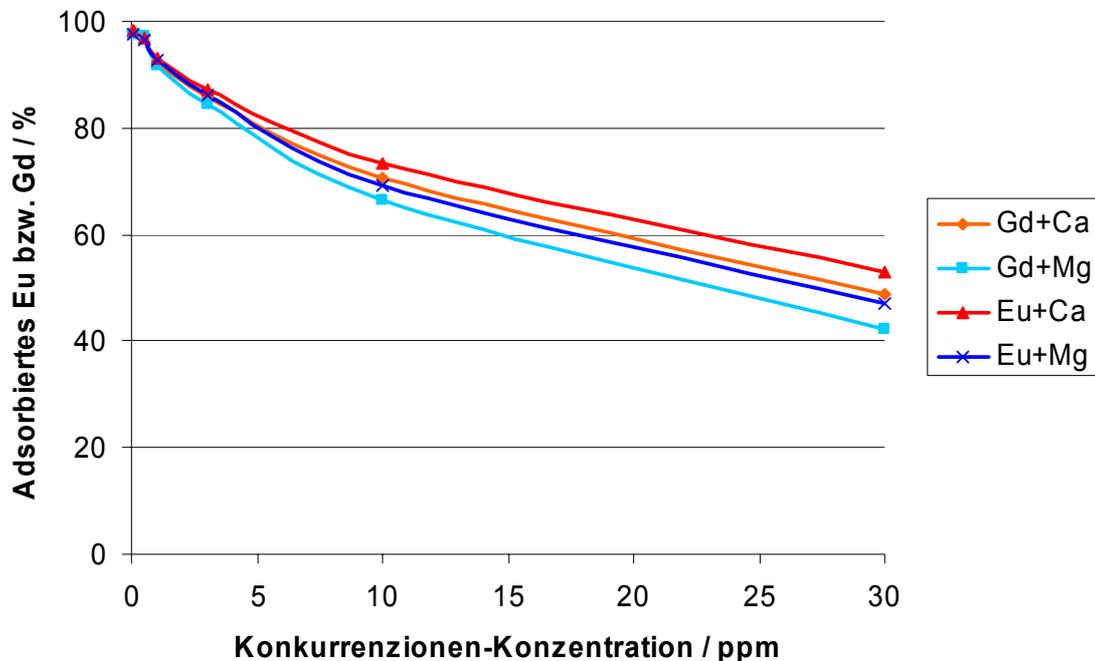


Abb. 73: Vergleich zwischen Eu und Gd bezüglich der an Kaolinit sorbierten Metallmenge in Abhängigkeit der Konkurrenzmetallkonzentration, $c(\text{Eu})$, $c(\text{Gd})$ je 250ppb, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$, $\text{pH}=5$

Abb. 73 zeigt einen Vergleich zwischen Europium und Gadolinium für die von Calcium und Magnesium verursachte verringerte Sorption an Kaolinit. Es ist zu beachten, dass man die unterschiedliche Verdrängung zwischen Calcium und Magnesium in dieser Darstellung nicht vergleichen kann, da die Erdalkalikkonzentrationen in massenbezogener Konzentration aufgetragen sind. Wie in allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen, stellt sich auch hier die Europiumsorption an Kaolinit etwas höher dar als die Sorption des Gadoliniums, in diesem Fall auch bei Anwesenheit von Konkurrenzionen. Mit steigender Ca- und Mg-Konzentration werden die Unterschiede sogar noch deutlicher. Die Ursache ist auch hier wahrscheinlich die niedrigere Elektronegativität des Europiums.

Die Versuchsreihen haben deutlich gemacht, dass die Anwesenheit von Konkurrenzionen wie Calcium und Magnesium (stellvertretend für eine möglicherweise vorhandene Wasserhärte) oder Aluminium (bedingt durch eine

eventuelle Kaolinitauflösung) einen starken Einfluss auf die Sorption von Europium und Gadolinium im binären System Metall/Kaolinit haben. Abhängig von der Konzentration dieser Konkurrenzmetalle ist eine starke Beeinflussung der Metallmigration zu erwarten, was im folgenden Kapitel über die Durchführung von Desorptionsexperimenten untersucht werden soll.

4.4.3.1 Desorption

Die Desorptionsversuche zum Einfluss von Konkurrenzkationen auf die Lanthanoidsorption an Kaolinit basieren auf den Experimenten aus *Kap. 4.4.3*. Auch hier wurde bei der Probenaufbereitung im Prinzip nach dem in *Kap. 4.4.1.1* beschriebenen Schema vorgegangen. Der gelagerte Zentrifugationsrückstand aus den in den Konkurrenzversuchen verwendeten PP-Gefäßen wurde erneut mit 10mM NaClO₄-Lösung aufgefüllt. Vorher wurden dieser Lösung je nach Probe 30ppm Calcium oder Magnesium zugesetzt und ein pH-Wert von 5 eingestellt. Hier wurden wieder nicht angesäuerte Standards verwendet, um eine eventuell zur pH-Einstellung notwendige Zugabe von NaOH-Lösung möglichst klein zu halten. Nach dem Auffüllen wurden die Proben 60h im Überkopfschüttler gemischt. Das desorbierte Metall wurde nach Zentrifugation mit ICP-MS-Messung bestimmt. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt, so dass mit den aus *Kap. 4.4.3* übernommenen Daten insgesamt 4 Messpunkte zur Verfügung stehen. Als Calcium- und Magnesiumkonzentration wurden 30ppm gewählt, da dieser Wert am ehesten natürlich vorkommenden Konzentrationsbereichen entspricht. Diese Versuchsreihe simuliert eine Auswaschung von metallkontaminiertem Tonmineral mit einem Ca- und Mg-haltigen Wasser, stellvertretend für eine eventuell im Grundwasser vorliegende Wasserhärte.

In *Abb. 74* sind zusätzlich zu den Desorptionsreihen für die Konkurrenzkationen die bereits in *Kap. 4.4.1.1* besprochenen Ergebnisse für verschiedene Europiumkonzentrationen dargestellt, um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben. Während die an Kaolinit verbleibende Restmenge an Lanthanoid bei den zwei unterschiedlichen Europiumkonzentrationen trotz gewisser Unterschiede stets relativ hoch war, stellt man bei Anwesenheit von Ca oder Mg einen dramatischen Rückgang der sorbierten Lanthanoidmenge fest. Bei der ersten Gleichgewichtseinstellung liegt der Wert des an Kaolinit sorbierten Metalls je nach Lanthanoid und Konkurrenzkation

bei etwa 50%. Nach der letzten Gleichgewichtseinstellung hat sich eine fast vollständige Desorption eingestellt, was bedeutet, dass fast das komplette eingesetzte Lanthanoid vom Tonmineral ausgewaschen wurde. Einschränkend muss man bemerken, dass sich eventuelle Messfehler im Laufe der einzelnen Gleichgewichtseinstellungen addieren können, da die jeweils in Lösung analysierte Metallmenge von dem errechneten, an Kaolinit sorbierten Metall subtrahiert wurde.

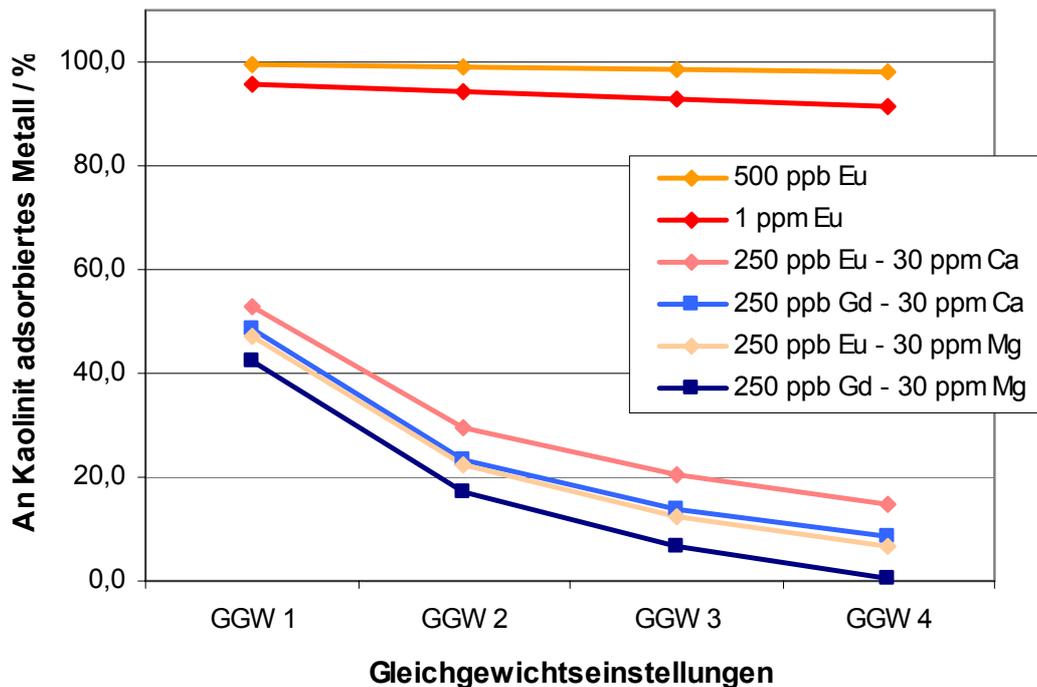


Abb. 74: Auftragung der an Kaolinit verbleibenden Lanthanoidmenge nach mehrfacher Desorption mit lanthanoidfreier, 10mM NaClO₄-Lösung in Anwesenheit von Konkurrenz-kationen, pH=5

Dennoch sind die Tendenzen eindeutig. Die relative Lage der einzelnen Desorptionskurven lässt sich durch die unterschiedlichen Affinitäten der vier relevanten Metalle zur negativ geladenen Kaolinitoberfläche erklären. Gadolinium ist etwas elektronegativer als Europium und Magnesium elektronegativer als Calcium. Somit ist die Bindung von Europium an Kaolinit stärker und die entsprechenden Desorptionskurven liegen aufgrund des geringen Anteils des Europiums in Lösung über den Gadoliniumkurven. Calcium verdrängt die Lanthanoiden stärker von Kaolinit als Magnesium, was die relative Lage der Kurven der beiden Konkurrenzmetalle erklärt. Zur Affinität der hier untersuchten Metalle zu Kaolinit gilt also:



Die Untersuchungen zum Einfluss von Calcium und Magnesium auf die Desorption von Europium und Gadolinium von Kaolinit haben einen sehr großen Einfluss der Konkurrenzmetalle erkennen lassen. Die Erdalkalimetalle verdrängen, auch aufgrund ihrer im Vergleich zu den Lanthanoiden höheren Konzentration, Europium und Gadolinium nach mehreren Gleichgewichtseinstellungen fast vollständig vom Kaolinit. Bei Anwesenheit dieser Konkurrenzmetalle im Grundwasser einer von Tonmineral umgebenen Endlagerstätte ist ein stark beschleunigter Transport durch die Gesteinsschichten zu erwarten.

4.4.4 Bewertung der Ergebnisse aus dem binären System Metall/Kaolinit in Hinblick auf Metallmigration und Endlagersicherheit

Alle im System untersuchten Einflüsse auf die Lanthanoidsorption an Kaolinit können die Metallmigration stark verändern. Grundsätzlich bildet das Tonmineral einen guten Puffer, der leichte Variationen der Versuchsbedingungen kompensieren kann. Erreicht man jedoch extreme Werte bei Lanthanoidkonzentration (*Kap. 4.4.1*) oder pH-Wert (*Kap. 4.4.2*), so kann die Rückhaltewirkung des Kaolinitis nahezu vollständig aufgehoben werden. Schon vergleichsweise geringen Mengen der Konkurrenzmetalle Calcium und Magnesium führen zu einer erheblichen Erhöhung des Anteils an nicht-sorbierten Lanthanoiden (*Kap. 4.4.3*). Vor allem mit Hilfe der Desorptionsexperimente zeigt sich, dass in grundwasserrelevanten Konzentrationsbereichen der Erdalkalitionen eine erhebliche Beschleunigung der Metallmigration durch den verdrängenden Ionenaustausch zu erwarten ist. Vor dem Hintergrund der ausgeführten Versuchsreihen mit Huminsäure (*Kap. 4.5*) und dem Wissen aus dem System Metall/Huminsäure (*Kap. 4.2*) können diese alarmierenden Ergebnisse jedoch wieder relativiert werden.

4.5 Huminsäureeinfluss auf die Metallsorption (ternäres System)

Das ternäre System, welches aus den drei Komponenten Metall, Huminsäure und Kaolinit besteht, simuliert die Gegebenheiten, wie sie in der Natur vorkommen, am besten. Die Untersuchung der binären Systeme kann man als Vorversuche sehen. Sie sind dazu geeignet zu erforschen, welche Experimente im ternären System überhaupt interessant sind und bei welcher Variation der relevanten Versuchsparameter Veränderungen in der Metallmigration zu erwarten sind. Allerdings stellen sie in gewisser Weise auch Grenzfälle von im ternären System durchgeführten Untersuchungen dar, wobei eine der untersuchten Komponenten auf die Konzentration „null“ zurückgefahren wird.

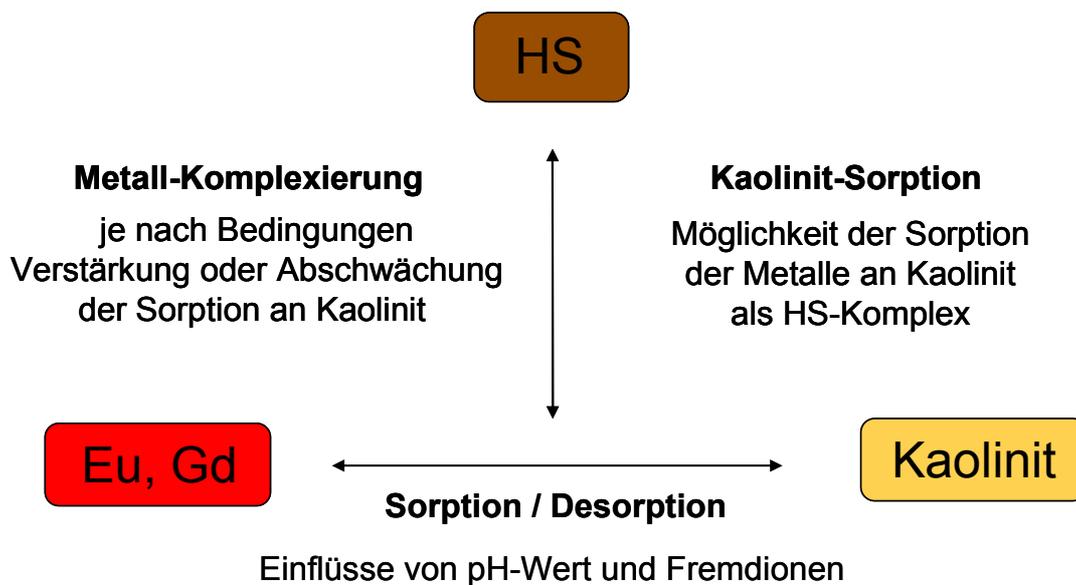


Abb. 75: Einordnung des ternären Systems, bestehend aus den Komponenten Lanthanoid, Huminsäure und Kaolinit und wichtige Einflussfaktoren

Im Prinzip basieren die im ternären System durchgeführten Versuche auf den Experimenten im binären System Metall/Kaolinit. Ziel der Arbeiten ist es, etwas über das Migrationsverhalten der Lanthanoiden Europium und Gadolinium in Tonmineralen herauszufinden. Die Huminsäure kann in diesem Zusammenhang als einer von vielen Einflussfaktoren gesehen werden, wenngleich als äußerst wichtiger. In *Abb. 75* sind die wichtigsten Faktoren dargestellt, welche hier untersucht wurden und der Zusammenhang mit den einzelnen binären Systemen.

Die Versuchsdurchführung verlief ähnlich wie in *Kap. 3.3* und *4.4* beschrieben. Der Kaolinit wurde ohne Huminsäurebelegung vorkonditioniert. Danach wurde die Huminsäure zugegeben, anschließend die Lanthanoiden und je nach Versuch noch Konkurrenzkatonen. Der pH-Wert wurde nach dem in *Kap. 3.3.2* beschriebenen Verfahren eingestellt. Im Folgenden sind die wichtigsten Versuchsbedingungen aufgelistet:

Feststoffanteil an Kaolinit KGa-1b: 4g/l

NaClO₄-Ionenstärke: 10mM

Huminsäurekonzentration: 25ppm

Vorkonditionierung des Kaolinit: 72h im Überkopfschüttler bei 40U/min

pH-Wert-Einstellung sofort nach Metallzugabe mit HClO₄ und NaOH

Kontaktzeit Metall-Kaolinit: 60h

Phasentrennung: Zentrifugation bei 12900g (10000U/min)

Die Ergebnisse aus den hier durchgeführten Messungen sollten die Verhältnisse in realen Gesteinsschichten im Hinblick auf die Metallverteilung relativ gut simulieren können, da alle wesentlichen Einflussfaktoren berücksichtigt werden. Man kann somit Aussagen über das Rückhaltevermögen einer bestimmten Gesteinsformation treffen. Allerdings ist auch hier zu beachten, dass es dort noch weitere Parameter gibt, die die Migration beeinflussen und hier nicht berücksichtigt werden können, wie z.B. Rissbildungen oder Diffusion unter Bedingungen, die anders sind als in wässrigen Suspensionen.

4.5.1 Einfluss der Huminsäure bei unterschiedlicher Metallkonzentration

Diese Versuchsreihe, in welcher der Huminsäureeinfluss auf die Sorption von Europium und Gadolinium an Kaolinit bei verschiedenen Lanthanoidkonzentrationen untersucht wurde, basiert auf den in *Kap 4.4.1* (System Metall/Kaolinit) durchgeführten Messungen. Hier wurden zusätzlich zur Metallkonzentrationsreihe Versuche in Anwesenheit von Huminsäure durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

In dieser Versuchsreihe wurden konstant gehalten:

NaClO₄-Ionenstärke: 10mM

Huminsäurekonzentration: 25ppm

pH-Wert: 5

Europium und Gadolinium wurden gemeinsam als Mischstandard eingesetzt mit Konzentrationen zwischen 50ppb und 1ppm. Das entspricht 0,329µmol/l bis 6,58µmol/l für Eu und 0,318µmol/l bis 6,36µmol/l für Gd. Man befindet sich somit in einem Konzentrationsbereich, der von einer nur geringen Belegung der Huminsäure mit Lanthanoid bis kurz vor den Koagulationspunkt reicht. Mit der eingesetzten ICP-MS Analytik in Verbindung mit vorheriger Zentrifugation ist es möglich, den Anteil von Lanthanoiden in Lösung von an Kaolinit sorbiertem Europium und Gadolinium zu trennen. In Lösung befinden sich sowohl nicht komplexiertes Lanthanoid als auch Metallhumat, welche gemeinsam analysiert werden. Eine Unterscheidung ist mit ICP-MS nicht möglich. An Kaolinit sorbieren können sowohl die nicht komplexierten Spezies durch ionische Wechselwirkungen als auch Humatspezies durch hydrophobe Wechselwirkungen der unpolaren Anteile der Huminsäure mit dem Kaolinit. Auch denkbar wäre eine Wechselwirkung der an der Huminsäure gebundenen Metalle mit der Kaolinitoberfläche als eine Art Brücke zwischen der negativ geladenen Tonoberfläche und den polaren, ebenfalls negativ geladenen Bindungsstellen der Huminsäure.

In *Abb. 76* ist zu erkennen, dass vor allem bei niedrigen Lanthanoidkonzentrationen in Abhängigkeit der Anwesenheit von Huminsäure ein großer Unterschied in der an Kaolinit sorbierten Menge Europium und Gadolinium besteht. Oberhalb etwa 3µmol/l ist die Sorption nahezu gleich. Betrachtet man die Kurven für die Konzentrationsreihen ohne Huminsäure, so beschreiben sie den in *Kap. 4.4.1* bereits erläuterten Verlauf. Zunächst werden highly active sites am Tonmineral belegt, bei höheren Konzentrationen dann auch die schwächer bindenden Stellen. Dies führt zu einem Gefälle in der roten und blauen Kurve in *Abb. 76*. Die Absolutmenge an sorbiertem Metall steigt jedoch stetig an. Mit den hier eingesetzten Konzentrationen wird noch keine Sättigung des Kaolinit erreicht.

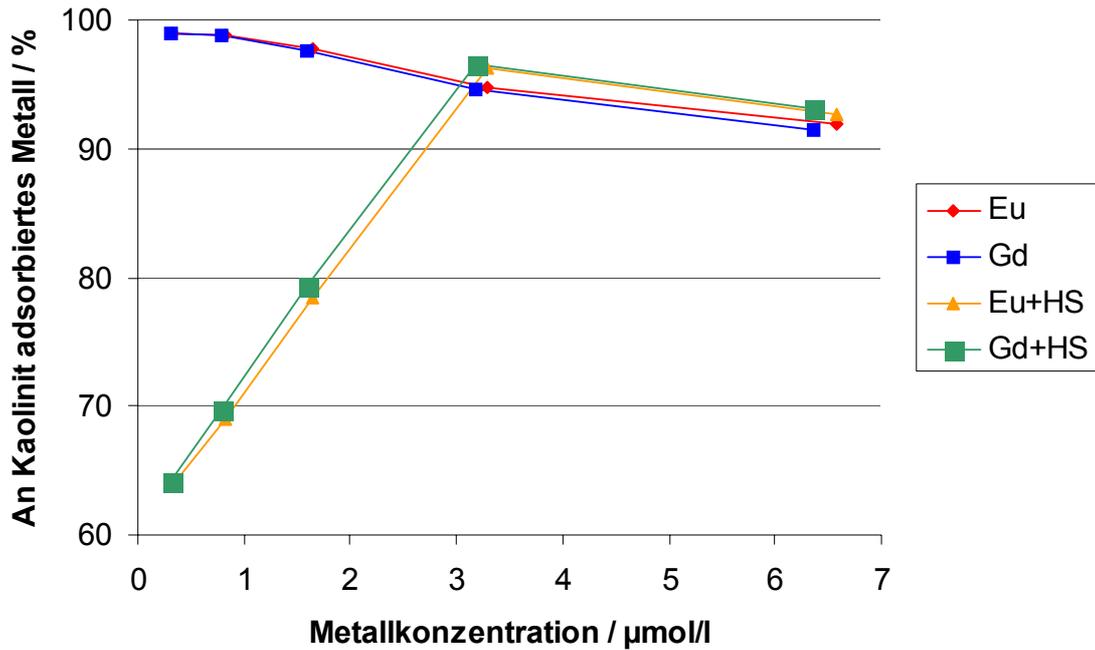


Abb. 76: Darstellung des Einflusses der Lanthanoidkonzentration auf die Sorption von Eu und Gd an Kaolinit, mit und ohne Huminsäure (25ppm), pH=5, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$

In huminsäurehaltigen Lösungen mit geringen Lanthanoidkonzentrationen ist die Abnahme der Sorption sehr stark ausgeprägt. Die Metallkomplexierung durch den organischen Liganden konkurriert hier mit der Sorption der Kationen an der negativ geladenen Tonoberfläche. Die Metallkonzentration ist so gering, dass nur ein Teil des Huminsäuremoleküls mit Metall belegt ist und es somit insgesamt noch negative Ladung besitzt. Diese Ladung verhindert eine Sorption des Humats an Kaolinit durch hydrophobe Wechselwirkungen, so dass bei geringen Metallkonzentrationen das Humat in Lösung und somit mobilisiert vorliegt. Mit steigender Lanthanoidkonzentration wird der Huminsäurekomplex zunehmend neutraler. Dadurch kann ein höherer Anteil dieses Komplexes zusammen mit den darin komplexierten Metallen an der Kaolinitoberfläche sorbieren. Ab einer Konzentration von etwa $3\mu\text{mol/l}$ Europium und Gadolinium ist dadurch der Lanthanoidgehalt in Lösung etwa genau so hoch wie bei der Abwesenheit von Huminsäure. Dies deutet darauf hin, dass sich der größte Anteil des Humats zusammen mit dem nicht komplexierten Metall auf der Tonoberfläche sorbiert befindet. Die etwas höhere Sorption an Kaolinit in Gegenwart von Huminsäure in diesem Bereich könnte jedoch auch durch Messungenauigkeiten verursacht sein. Ergänzende CE-ICP-MS Messungen der zentrifugierten Lösungen würden in diesem System weitere Informationen zur genauen Metallverteilung im

ternären System geben. Vor allem relevant ist jedoch die Gesamtmenge an sorbiertem Metall, unabhängig von der vorliegenden Spezies.

Im System Metall/Huminsäure/Kaolinit ist aufgrund der durchgeführten Experimente ein starker Einfluss der Huminsäure auf die Migration der Lanthanoide in einem Tongestein zu erwarten, vor allem bei geringen Metallkonzentrationen. Dort befindet sich bei Anwesenheit von Huminsäure durch die Bildung insgesamt negativ geladener, wasserlöslicher Komplexe ein erheblich höherer Anteil Europium und Gadolinium in der mobilen flüssigen Phase, was zu beschleunigter Migration führen kann. Dieses Ergebnis ist überraschend, da die Verhältnisse bei Abwesenheit von Huminsäure genau umgekehrt sind (siehe dazu auch *Kap. 4.4.3*). Folgende (immer relativ zu sehende) Tendenzen lassen sich aus den Untersuchungen ableiten unter der Voraussetzung, dass man sich unterhalb der Sättigungskonzentration des Kaolinit und der Huminsäure befindet:

Erhöhte Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- höhere Metallfracht in Abwesenheit von Huminsäure
- niedrigere Metallfracht in Anwesenheit von Huminsäure

Niedrige Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- niedrigere Metallfracht in Abwesenheit von Huminsäure
- höhere Metallfracht in Anwesenheit von Huminsäure

4.5.2 pH-Reihen mit Huminsäureeinfluss

Die Experimente, die den Einfluss der Huminsäure auf die Verteilung von Europium und Gadolinium zwischen wässriger Phase und Kaolinit bei verschiedenen pH-Werten klären sollten, basieren auf den in *Kap. 4.4.2* durchgeführten Messungen. Die gleiche Messreihe wurde unter Zugabe von Huminsäure wiederholt und die abzentrifugierten Lösungen mit ICP-MS vermessen.

Konstante Versuchsparameter:

NaClO_4 -Ionenstärke: 10mM

Huminsäurekonzentration: 25ppm

Eu- und Gd-Konzentration: je 250ppb in jedem Batchversuch

Variiert wurden die pH-Werte im Bereich zwischen 3 und 9, jeweils eingestellt mit HClO_4 bzw. NaOH nach dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen Verfahren. Die zu erwartenden Sorptionsmechanismen ähneln den im vorherigen Kapitel beschriebenen. Europium und Gadolinium sind in der Lage, sowohl als nicht komplexiertes Kation als auch als Metallhumat an der Kaolinitoberfläche zu sorbieren [Fai98]. In welchem Maße die Sorption stattfindet ist vor allem bei Anwesenheit von Huminsäure stark vom pH-Wert abhängig, da dieser die Gesamtladung der Komplexe direkt beeinflusst. Mit ICP-MS wurde der sich nach Zentrifugation in Lösung befindende Metallgehalt bestimmt und somit die an Kaolinit sorbierte Metallmenge berechnet.

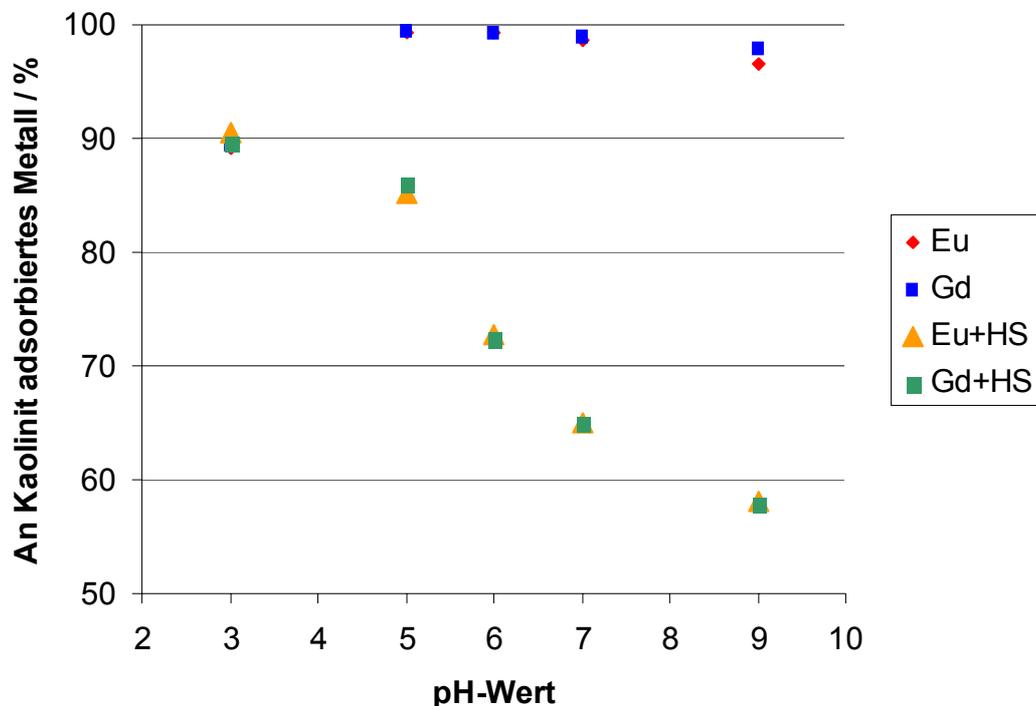


Abb. 77: Darstellung des Einflusses des pH-Wertes auf die Sorption von Eu und Gd an Kaolinit, mit und ohne Huminsäure (25ppm), $c(\text{Eu}+\text{Gd})=500\text{ppb}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$

Der Verlauf der Sorptionskurven ohne Huminsäureeinfluss (rote und blaue Messpunkte in *Abb. 77*) wurde in *Kap. 4.4.2* ausführlich diskutiert. Nur bei kleinen pH-Werten ist die Sorption durch die Protonenkonkurrenz leicht vermindert. Im Falle der pH-Reihen, bei denen eine konstante Lanthanoidkonzentration von je 250ppb Eu und Gd eingesetzt wurde, liegen alle Messpunkte bei Anwesenheit von Huminsäure in *Abb. 77* unterhalb derer ohne Huminsäure. Das bedeutet, dass der organische Komplexbildner die Metallsorption an Kaolinit über den kompletten pH-Bereich vermindert. Schon bei geringer Erhöhung des pH-Werts ($>pH 5$) wirkt sich die Sorptionsverminderung stark aus. Bei pH 9 ist die Sorption von über 95% ohne Huminsäure auf weniger als 60% vermindert. Die Huminsäure komplexiert einen Teil des Metalls, welches dann nicht mehr zur Sorption durch Ionenaustausch zur Verfügung steht. Bei hohen pH-Werten ist die organische Huminsäure deprotoniert und weist eine relativ starke negative Gesamtladung auf. Eine Sorption des Humats durch hydrophobe Wechselwirkungen an der Kaolinitoberfläche findet somit nur sehr eingeschränkt statt. Zu kleineren pH-Werten hin verändert sich durch zunehmende Protonierung die Gesamtladung des Humatkomplexes in die positive Richtung, was zu einer vermehrten Sorption des huminsäurekomplexierten Metalls an der Oberfläche des Tonminerals führt. Bei etwa pH 3 ist der Punkt erreicht, an dem sich ohne Huminsäure etwa gleich viel Metall in Lösung befindet wie bei deren Anwesenheit. Bei noch kleineren pH-Werten wäre sogar eine Umkehr zu erwarten, so dass mit Huminsäure mehr Metall sorbieren würde. Allerdings befindet man sich bei diesen Protonenkonzentrationen bereits im Koagulationsbereich der Huminsäure, was die Auswertung erschwert und in der Natur nicht vorkommen dürfte, außer bei sehr hoher Metallfracht.

Für die Migration der Lanthanoide in aus Tonmineral bestehenden Gesteinsschichten ist aufgrund der durch diese Messreihen erhaltenen Ergebnisse eine starke Beeinflussung der Migrationsgeschwindigkeit durch den pH-Wert des Grundwassers zu erwarten. Je nachdem ob Huminsäure anwesend ist verändert sich die Metallverteilung zwischen Ton und umgebender wässriger Lösung. Es lassen sich aufgrund der Ergebnisse Voraussagen zur Lanthanoidmigration treffen:

Erhöhte Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- niedrigere pH-Werten (<pH4) in Abwesenheit von Huminsäure
- höhere pH-Werte in Anwesenheit von Huminsäure

Niedrige Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- höhere pH-Werte (>pH4) in Abwesenheit von Huminsäure
- niedrigere pH-Werte in Anwesenheit von Huminsäure

4.5.3 Einfluss von Konkurrenzreaktionen im ternären System

Analog zu den Versuchen, die, wie in *Kap. 4.4.3* beschrieben, den Effekt von Konkurrenzreaktionen auf die Sorption von Europium und Gadolinium an Kaolinit untersuchten, wurden für das ternäre System zusätzliche Messreihen in Anwesenheit von Huminsäure durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe konstante Versuchsparameter:

NaClO₄-Ionenstärke: 10mM

Huminsäurekonzentration: 25ppm

Eu- und Gd-Konzentration: je 250ppb in jedem Batchversuch

pH-Wert: 5

Es wurden getrennte Messreihen für Calcium und Magnesium mit Konzentrationen zwischen 10ppm und 60ppm durchgeführt. Als Standards wurden nicht angesäuerte Metallnitratlösungen verwendet. Dennoch musste der pH-Wert vor allem bei den höheren Erdalkalikonzentrationen durch die Zugabe von NaOH-Lösung auf pH 5 korrigiert werden. Die Quantifizierung der Lanthanoide erfolgte nach Zentrifugation durch ICP-MS. Die Einflüsse, die von Ca und Mg auf die Lanthanoidsorption zu erwarten sind, sind vielfältig. Möglich ist eine direkte Konkurrenzwirkung zu den dreiwertigen Metallen sowohl bei der Huminsäurekomplexierung als auch bei der Adsorption an Kaolinit. Weiterhin kann die Oberflächenladung des Kaolinit, sowie die Gesamtladung der Huminsäure beeinflusst werden.

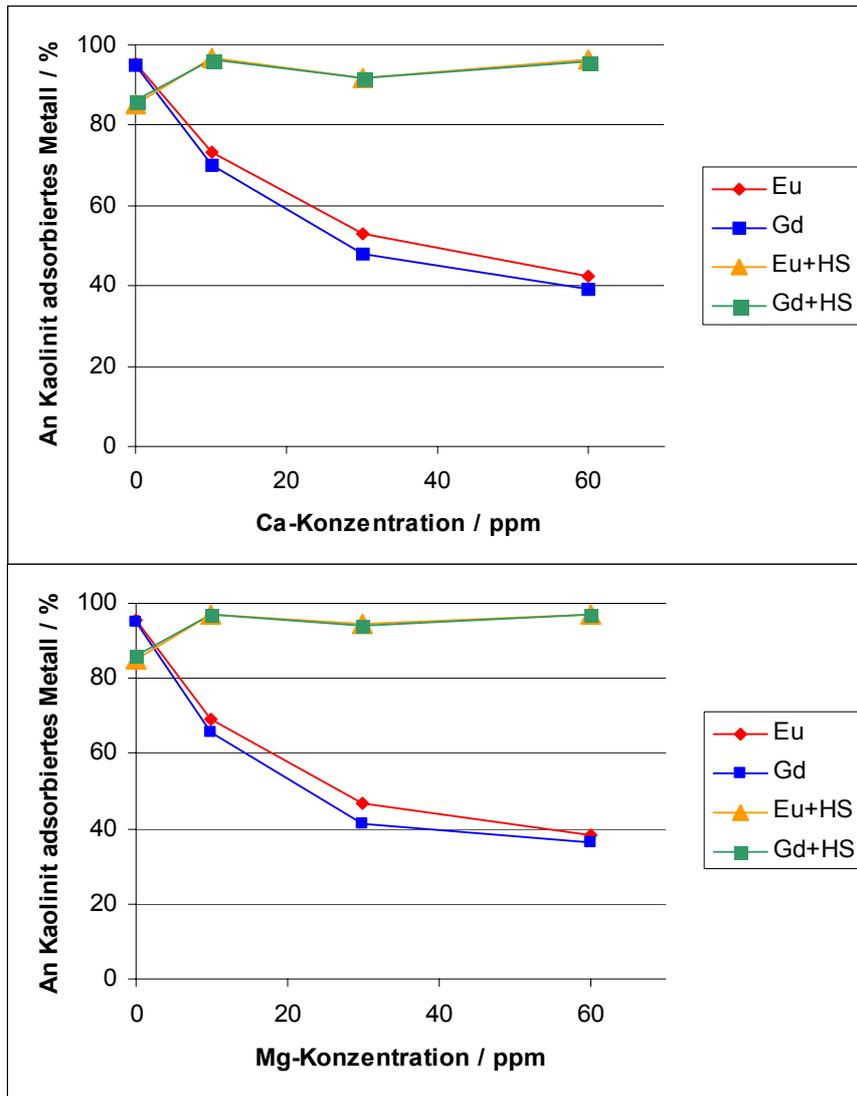


Abb. 78: Darstellung des Einflusses unterschiedlicher Konzentrationen von Ca (oben) und Mg (unten) auf die Sorption von Eu und Gd an Kaolinit, mit und ohne Huminsäure, pH=5, $c(\text{Eu}+\text{Gd})=500\text{ppb}$, $c(\text{NaClO}_4)=10\text{mM}$

Die Anwesenheit von Konkurrenzkatzen wie Calcium und Magnesium hat durch Verdrängungseffekte zur Folge, dass die Sorption von Europium und Gadolinium an Kaolinit mit steigender Erdalkalikonzentration geringer wird (*siehe Kap. 4.4.3*). Bringt man Huminsäure als dritte Hauptkomponente in das System mit ein, so kehren sich die Verhältnisse um. Wie in *Abb. 78* zu sehen ist, erhöht sich die Sorption der Lanthanoiden in Anwesenheit von Erdalkaliionen, sofern auch Huminsäure zugegen ist. Dies ist zunächst ein sehr überraschendes Ergebnis, da die Konkurrenzmetalle sowohl in der Lage sind, die Huminsäurekomplexierung der Lanthanoiden zurückzudrängen (*Kap. 4.2.3.1*), als auch in noch stärkerem Maße die Sorption an Kaolinit zu vermindern (*Kap. 4.4.3*). Eine mögliche Erklärung für das hier gezeigte Verhalten ist, dass Calcium und Magnesium huminsäurekomplexiertes Europium und

Gadolinium nur in sehr geringem Maße aus dem Komplex verdrängen (Belegung von schwächer bindenden Stellen, *Kap. 4.2.3*), jedoch die negative Gesamtladung weitgehend neutralisieren. Dadurch wird eine Sorption des metallhaltigen Komplexes an der Kaolinitoberfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen möglich. Dies führt dazu, dass die Lanthanoidsorption über den gesamten untersuchten Erdalkalikonzentrationbereich nahezu konstant hoch ist. Die adsorbierte Menge ist stets >90%, was etwa den gemessenen Werten ohne Anwesenheit von Konkurrenzmetallen entspricht. Im Vergleich zwischen Calcium und Magnesium sind nur geringe Unterschiede festzustellen. Die Messreihe mit Calcium zeigte insgesamt eine leicht geringere Sorption der Lanthanoiden als es mit Magnesium der Fall war.

Die hier erhaltenen Ergebnisse bedeuten, dass die Wasserhärte in huminsäurehaltigem Grundwasser eine geringere Rolle spielt als aufgrund der in *Kap. 4.4.3* durchgeführten Untersuchungen zunächst angenommen wurde. Im Gegenteil, bei sehr geringen Konkurrenzmetallkonzentrationen ist sogar eine höhere Migrationsgeschwindigkeit von Europium und Gadolinium zu erwarten, da dort ein gewisser Anteil insgesamt negativ geladener Metallhumate existiert, welche nur schwach an der negativen Kaolinitoberfläche sorbieren und die Gesteinsschichten somit schneller passieren. Man kann daraus folgern, dass Calcium und Magnesium im untersuchten System dazu in der Lage sind, die metallhaltigen Huminsäurekomplexe durch Neutralisierung von negativen Ladungen zu immobilisieren. Zumindest sollte deren Wanderungsgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt werden. Für den Einfluss von Erdalkalitionen auf die Lanthanoidmigration in Kaolinit können die folgenden Tendenzen festgestellt werden:

Erhöhte Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- höhere Erdalkalimetallkonzentration (z.B. durch Wasserhärte) in Abwesenheit von Huminsäure
- niedrigere Erdalkalimetallkonzentration in Anwesenheit von Huminsäure

Niedrige Lanthanoidmigration ist zu erwarten für:

- niedrigere Erdalkalimetallkonzentration in Abwesenheit von Huminsäure
- höhere Erdalkalimetallkonzentration in Anwesenheit von Huminsäure

4.6 Abschließende Bewertung der Metallmigration

Fasst man die gesammelten Erkenntnisse aus den untersuchten binären und dem ternären System zusammen, so kommt man zu der grundsätzlichen Schlussfolgerung, dass die Migration der Lanthanoiden Europium und Gadolinium in Kaolinit stark von den Rahmenbedingungen an einem potentiellen Endlagerstandort abhängt. Dazu zählen vor allem Wasserhärte, der Gehalt an Huminstoffen und der pH-Wert. Besonders gut zeigt sich dies im Vergleich zwischen dem binären System Metall/Kaolinit, welches bis auf die Huminsäure alle wichtigen Einflüsse auf die Metallsorption berücksichtigt, und dem ternären System. Lässt die Metallverteilung bei Abwesenheit von Huminsäure und Verdrängung durch die Konkurrenz kationen Calcium und Magnesium noch auf eine stark erhöhte Migration bei hoher Wasserhärte schließen (Kap. 4.4.3.1), so kehren sich die Verhältnisse bei Anwesenheit von Huminsäure um. Der Metallanteil am Feststoff steigt sogar bei erhöhter Konkurrenzmetallkonzentration (Kap. 4.5.3). Ähnliches gilt für variierende Lanthanoidkonzentrationen und pH-Werte (Kap. 4.5.1 und 4.5.3).

Man kann die Wirkung der Huminsäure als die eines Vermittlers zwischen Lanthanoiden und Ton unter bestimmten Bedingungen beschreiben. Nur unter nicht naturnahen Laborbedingungen, wie beispielsweise die völlige Abwesenheit von grundwasserrelevanten Kationen, sorgt Huminsäure für eine Mobilisierung von Lanthanoiden vom Feststoff in die wässrige Phase, was zu beschleunigter Migration führen könnte. Dennoch handelt es sich bei den Sorptions- und Komplexbildungsvorgängen um relativ empfindliche Gleichgewichte, die stark abhängig von einzelnen Versuchsparametern sind. Dies bestärkt nochmals die Notwendigkeit, konkrete Untersuchungen im speziellen Bezug auf einen möglichen Endlagerstandort anzustellen, welche unter anderem die genannten Einflussfaktoren sowie die Art der zu lagernden Stoffe berücksichtigen sollten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Erforschung des komplexen Systems, bestehend aus Lanthanoiden, Kaolinit KGa-1b und Aldrich-Huminsäure stellt hohe Anforderungen an die analytische Chemie. Zum Zwecke der Metallspeziation, d.h. die Unterscheidung von freien und huminsäurekomplexierten Kationen, wurde die Trennmethode Kapillarelektrophorese (CE) mit der Nachweismethode induktiv gekoppeltes Plasma- Massenspektrometrie (ICP-MS) verbunden (*Kap. 3.1.3*). Diese Analysenmethode vereint die hohe Trennschärfe der CE mit der hervorragenden Nachweisempfindlichkeit der ICP-MS und wurde in speziellem Bezug auf das hier vorliegende Thema verbessert und optimiert (*Kap. 4.1*). So können Europium und Gadolinium durch die Massenanalyse sehr empfindlich nachgewiesen werden. Die Huminsäure entgeht mangels ausreichender Konzentrationen gut quantifizierbarer Bestandteile jedoch der ICP-MS-Bestimmung. Zur eindeutigen Identifizierung aller in Elektropherogrammen erhaltenen Metallsignale wurde die Huminsäure mit einer Substitutionsreaktion am Aromaten iodiert (*Kap. 4.1.7*). Dadurch lassen sich die in Elektropherogrammen auftretenden Signale meist eindeutig entsprechenden Metallspezies zuordnen, was die hier entwickelte analytische Methode im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren äußerst vielseitig macht. Der Einsatz dieser modifizierten Huminsäure erlaubt auch das Aufzeigen der Grenzen der CE-ICP-MS, die sich aus dem Einsatz des Essigsäure/Acetat-Elektrolyten und der relativ geringen Beladbarkeit der Kapillaren ergeben. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit zur gleichzeitigen Identifizierung aller auftretenden Metallspezies, was meist geringere Messfehler zur Folge hat, während bei anderen Speziationsverfahren, wie z.B. der Ultrafiltration, häufig nur nicht komplexierte Kationen nachgewiesen werden können. Im Laufe einer CE-Trennung wird durch die angelegte Spannung, sowie durch Elektrolyteffekte freies Metall aus dem Komplexgleichgewicht der Fraktion des Humats entfernt. Dieses Verhalten kann man sich zunutze machen, um die Heterogenität der Bindungsstellen der Huminsäure und die Auswirkungen auf die Komplexbildung in Gegenwart von Metallen unterschiedlicher Affinitäten zum Huminstoff aufzuklären.

Im binären System Metall/Huminsäure (*Kap. 4.2*) können die Vorteile der leistungsfähigen CE-ICP-MS Speziationsanalytik voll ausgespielt werden. Durch Variation der Lanthanoidkonzentration kann aufgezeigt werden, dass je nach

Metallkonzentration unterschiedlich aktive Stellen der Huminsäure belegt werden. Dies äußert sich darin, dass die konditionellen Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ im Bereich zwischen 6,1 und 6,6 sowohl für Europium als auch für Gadolinium liegen. Die Unterschiede zwischen den beiden Lanthanoiden selbst sind relativ gering, wobei Europium stets etwas stärker komplexiert wird. Die Ursache für eine abgeschwächte Komplexierung im mittleren Konzentrationsbereich wird in der Tendenz der Huminsäure zur Mizellenbildung unter bestimmten Versuchsbedingungen vermutet (*Kap. 4.2.4*). Calcium und Magnesium haben aufgrund ihrer im Vergleich zu den trivalenten Lanthanoiden geringeren Affinität zu Huminsäure nur in hohem Überschuss einen relevanten Einfluss auf die Komplexbildung. Sie belegen hauptsächlich die weniger aktiven Stellen des Komplexbildners. Aluminium hingegen, welches je nach Versuchsbedingungen durch Kaolinitauflösung im System vorliegen kann, verdrängt die Lanthanoiden von den stärker aktiven in schwächer aktive Bereiche der Huminsäure und sorgt somit schon in relativ geringen Konzentrationen für eine große Herabsetzung der Komplexbildung. Ein niedriger pH-Wert der Lösung wirkt aufgrund der Protonenkonkurrenz ähnlich wie vorhandene Konkurrenzkationen. Bei hohen pH-Werten spielt die Mizellenbildung wiederum eine Rolle.

Viele wichtige Erkenntnisse können durch Adsorptions- und Desorptionsversuche von Europium und Gadolinium an Kaolinit gewonnen werden (*Kap. 4.4*). Es zeigte sich, dass über einen weiten pH-Bereich über 95% der Metalle an Kaolinit sorbiert vorliegen, was auf ein hohes Rückhaltevermögen des Tons in Bezug auf die Lanthanoidmigration schließen lässt. Mit erhöhter Metallfracht nimmt erwartungsgemäß der gelöste Metallanteil zu. In Desorptionsexperimenten, die mit mehrfach hintereinander ausgeführten Gleichgewichtseinstellungen die Verhältnisse beim Durchtritt von toxischen Stoffen durch Gesteinsschichten simulieren können, konnte z.B. eine stark erhöhte Auswaschung bei einer Verdopplung der Lanthanoidkonzentration im linearen Sorptionsbereich nachgewiesen werden (*Kap. 4.4.1.1*). Ein besonders dramatischer Anstieg der Migration ist zu erwarten, wenn grundwasserübliche Mengen an Calcium und Magnesium als Konkurrenzkationen vorhanden sind.

Bezieht man die Huminsäure in die Betrachtung der Metallsorption an Kaolinit mit ein, so kehren sich die vormals festgestellten Sorptionseigenschaften teilweise um (Kap. 4.5). Dies liegt zum einen an der Komplexbildungsfähigkeit der Huminsäure. Metalle können komplexiert und somit mobilisiert in Lösung gehalten werden, was voraussichtlich auch ihre Migration erhöhen würde. Zum anderen können weitgehend neutrale Metallhumate an Kaolinit sorbieren, so dass es in diesem Fall zu einer Verringerung der Migration kommen kann. Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Notwendigkeit der gezielten Optimierung eines Endlagers für toxische Stoffe im Hinblick auf alle wichtigen chemischen und physikalischen Prozesse, die für die Metallmigration eine Rolle spielen.

Deutliche Unterschiede zwischen Europium und Gadolinium in den untersuchten Eigenschaften konnten nicht nachgewiesen werden. Vor allem bedingt durch die etwas größere Elektropositivität und Ionengröße des Europiums ist dessen Affinität zu negativ geladenen Oberflächen und Komplexbildnern etwas größer als die des Gadoliniums. In der Praxis dürften diese Unterschiede jedoch vernachlässigbar klein sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und verbesserten Analysenmethoden sowie Verfahrenstechniken könnten auch zukünftig dazu verwendet werden, die komplexen Vorgänge, die bei der Metallmigration in geologischen Formationen ablaufen, besser zu verstehen. Ein Einsatz der CE-ICP-MS Speziationsanalytik im Huminsäure enthaltenden ternären System wäre sinnvoll, um Gewissheit über die Art der in Lösung verbleibenden Metallspezies zu erlangen. Angedacht wurden zudem miniaturisierte Säulenexperimente unter Zuhilfenahme einer HPLC-Apparatur, um Versuche unter Bedingungen durchführen zu können, die besser an natürliche Verhältnisse mit unter hohem Druck verdichteten Gesteinsformationen angeglichen sind. Durch die gemeinsame Auswertung dieser und anderer Arbeiten auf dem Gebiet der Endlagerforschung können auftretende Probleme vorhergesagt und potentielle Risiken für die Umwelt effektiv abgeschätzt werden. Dies ist sowohl wichtig für die Wahl eines Standortes, als auch für eine Erhöhung der Akzeptanz unter der Bevölkerung durch eine sachliche und wissenschaftlich fundierte Beurteilung aller zur Verfügung stehenden Daten.

6 Anhang

Verwendete Chemikalien

Element-Standardlösungen CertiPUR 1000 mg/l Eu, Gd, Ho, Cs, Ca, Mg, Al, Fa. Merck (Ansetzen von Metalllösungen unterschiedlicher Konzentrationen)

Essigsäure, p.a., Fa. Merck (Bestandteil des CE-Elektrolyten)

HClO₄, suprapur, 70%, Fa. Merck (10, 100 und 1000mM Lösungen zur pH-Einstellung)

Iod, suprapur, Fa. Merck (Iodierung der Aldrich-Huminsäure)

KCl, p.a., Fa. Merck (3,5M Lösung zur Wässerung der pH-Elektrode)

MilliQ-Wasser, (spezifischer Widerstand > 18,2 Megaohm/cm)

NaClO₄, p.a., Fa. Merck

NaOH, suprapur, Fa. Merck (10, 100 und 1000mM Lösungen zur pH-Einstellung)

Natriumacetat, suprapur, Fa. Merck (Bestandteil des CE-Elektrolyten)

Salpetersäure, suprapur, 65%, Fa. Merck (vor allem Ansäuerung von Proben zur ICP-MS-Messung)

Reinigung der technischen Aldrich-Huminsäure

Das Natriumsalz der Huminsäure wird in einer Lösung von 0,1 M NaOH / 0,01 M NaF gelöst und über Nacht aufbewahrt. Durch die Fluoridzugabe werden silikatische Verunreinigungen gelöst. Nach Abzentrifugieren wird die Lösung mit Salzsäure auf pH 1 gebracht, wobei die Huminsäure ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und anschließend mit 0,1 M HCl gewaschen. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt und die so gereinigte Huminsäure gefriergetrocknet. [Kim88].

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

%	Prozent
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
acps	flächenbezogene counts pro Sekunde
Atom%	relative Anzahl Teilchen bezogen auf insgesamt 100
bzw.	beziehungsweise
CE	Kapillarelektrophorese
CEC	Kationenaustauschkapazität
cps	Counts pro Sekunde
CZE	Kapillarzonenelektrophorese
DAD	Diodenarraydetektor
dest.	destilliert
°dH	Grad deutsche Härte
Diss.	Dissertation
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
evtl.	eventuell
Fa.	Firma
FH	Fachhochschule
FIA	Fließinjektionsanalyse
g	Gramm oder Beschleunigung in m/sec^2
Gew.%	relative Masse bezogen auf insgesamt 100%
h	Stunde
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
I	Ionenstärke
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie
IR	Infrarot
korr.	korrigiert
l	Liter
Lit.	Literatur
M	molar
m	Meter
meq	Milliäquivalent
mg	Milligramm

mM	Millimolar
mmol	Millimol
MWG	Massenwirkungsgesetz
nm	Nanometer
norm.	normiert
p.a.	zur Analyse
PCD	Partikelladungsdetektion
PE	Polyethylen
PEC	Protonenaustauschkapazität
PP	Polypropylen
ppb	parts per billion (hier: µg/l)
ppm	parts per million (hier: mg/l)
ppt	parts per trillion (hier: ng/l)
PSE	Periodensystem der Elemente
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel.	relativ
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
s.a.	siehe auch
sec	Sekunde
sog.	so genannt
s.u.	siehe unten
synth.	synthetisch
t	Zeit
Tab.	Tabelle
techn.	technisch
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
U/min	Umdrehungen pro Minute
usw.	und so weiter
v. a.	vor allem
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

7 Literaturverzeichnis

- [Bal03] Balcerzak, M., An overview of analytical applications of time of flight-mass spectrometry (TOF-MS) analyzers and an inductively coupled plasma-TOF-MS technique, *Anal. Sci* 7, 979-89 (2003)
- [Bec00] Beck, H.P., Keuth, U., Schank, H., Wagner, H., Characterization and Fractionation of Humic Acid and Determination of Complex-Formation Constants with Toxic Heavy Metals, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6557 (2000)
- [Bol06] Bolea, E., Gorriz, M.P., Bouby, M., Laborda, F., Castillo, J.R., Geckeis, H., Multielement characterization of metal-humic substances complexation by size exclusion chromatography, asymmetrical flow field-flow fractionation, ultrafiltration and inductively coupled plasma-mass spectrometry detection: A comparative approach, *J. Chromatogr. A* 1129, 236-246 (2006)
- [Bra61] Braun, D., Wirth, H.O., Patentschrift 1 088 227, Deutsches Patentamt (1961)
- [Bur98] Burba, P., Aster, B., Nifant'eva, T., Shkinev, V., Spivakov, B.Ya., Membrane filtration studies of aquatic humin substances and their metal species: a concise overview, Part 1, *Talanta* 45, 977-988 (1998)
- [Car96] Carlsen, L., Lassen, P., Warwick, P., Randall, A., Interaction between europium ions and selected size fractions of humic acids, *Chemosphere* 33, 659-670 (1996)
- [Hei90] Heiger, D.N., Cohen, A.S., Karger, B.L., Separation of DNA restriction fragments by high performance capillary electrophoresis with low and zero crosslinked polyacrylamide using continuous and pulsed electric fields, *J Chromatogr.* 516, 33-48 (1990)
- [Die02] Diemer, J, Quetel, Q.R., Taylor, P.D.P., Comparison of the performance of different ICP-MS instruments on the measurement of Cm in a water sample by ICP-IDMS, *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1137-1142 (2002)

- [Dun97] Dunkelog, R., Rüttinger, H.H., Peisker, K., Comparative study for the separation of aquatic humic substances by electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 777, 355-362 (1997)
- [Eng93] Engelhardt, H., Beck, W., Kohr, J., Schmitt, Th., Kapillarelektrophorese: Methoden und. Möglichkeiten, *Angew. Chem.* 105, 659-680 (1993)
- [Eng94] Engelhardt, H., Beck, W., Schmitt, Th., Kapillarelektrophorese, Vieweg-Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1994)
- [Eva92] Evans, E.H., Caruso, J.A., Optimization strategies for the eduction of nonspectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 47, 1001-1012 (1992)
- [Fai98] Fairhurst, A.J., Warwick, P., The influence of humic acid on europium-mineral interactions, *Colloids Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects* 145, 229-234 (1998)
- [Gla00] Glaus, M.A., Hummel, W., Van Loon, L.R., *Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants*, *Applied Geochemistry* 15, 953-973 (2000)
- [Gre06] Gregory, S.G., Barlow, K.F., McLay, K.E., The DNA sequence and biological annotation of human chromosome, *Nature* 441, 315-321 (2006)
- [Gue94] Guetzloff, T.F., Rice, J.A., Does humic acid form a micelle?, *Sci. Total. Environ.* 152, 31-35 (1994)
- [Her90] Herb, R., GIT Fachz. Lab 4, 426-434 (1990)
- [Jas93] Jasmund, K., Lagaly, G., Tonminerale und Tone, Steinkopf Verlag Darmstadt, (1993)
- [Joh03] Johns, C., Macka, M., Haddad, P.R., Highly sensitive indirect photometric detection of cations by capillary electrophoresis with the cationic dye chrysoidine, *J. Chromatogr. A* 997, 87-94 (2003)

- [Kas87] Kasper, A., Rheologische und titimetrische Untersuchungen zur Alterung eines keramischen Gießschlickers und der darin enthaltenen Rohstoffe, Dissertation Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1987)
- [Kau06] Kautenburger, R., Nowotka, K., Beck, H.P., Online analysis of europium and gadolinium species complexed or uncomplexed with humic acid by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 384, 1416-1422 (2006)
- [KE] Internet: www.kernenergie.de, INFORUM Verlags- und Verwaltungsgesellschaft mbH Informationskreis KernEnergie, Berlin
- [Kim88] Kim, J.I., Buckau, G., Report RCM 02188, Institut für Radiochemie, Technische Universität München (1988)
- [Kim96] Kim, J.I., Czerwinski, K.R., Complexation of Metal Ions with Humic Acid: Metal Ion Charge Neutralization Model, *Radiochim. Acta* 73, 5-10 (1996)
- [Kre98] Kretschmar, R., Holthoff, H., Sticher, H., Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study, *Journal of Colloid and Interface Science* 202, 95-103 (1998)
- [Kuc04] Kuczewski, B., Trennung der Oxidationsstufen des Plutoniums mit CE-ICP-MS und Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium im Grundwasser, Dissertation Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2004)
- [Mar77] Martell, A.E., Smith, R.M., Critical Stability Constants Vol. 3, Plenum Press, New York (1977)
- [Mas98] Massini, J.C., Abate, G., Lima, E.C., Hahn, L.C., Nakamura, M.S., Lichtig, J., Nagatomy, H., Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids, *Analytica Chimica Acta* 364, 223-233 (1998)
- [Mic04] Michalke, B., Manganese speciation using capillary electrophoresis-ICP-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1050, 69-76 (2004)

- [Net05] Netzwerk Magazin, Wasser für Saarbrücken, Versorgungs- und Verkehrsgesellschaft Saarbrücken mbH (2005)
- [Now03] Nowotka, K., Charakterisierung und Untersuchung von Oberflächensorptionen an Kaolin und Seesand, Studienarbeit Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2003)
- [Now04] Nowotka, K., Kinetische und thermodynamische Untersuchungen im System Huminsäure/Kaolinit, Diplomarbeit Universität des Saarlandes Saarbrücken (2004)
- [Ole95] Olesik, J.W., Kinzer, J.A., Olesik, S.V., Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Spectrometry for Rapid Elemental Speciation, *Anal. Chem.* 67, 1-12 (1995)
- [Peu97] Peuravuori, J., Pihlaja, K., Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Analytica Chimica Acta* 337, 133-149 (1997)
- [Pfe96] Pfennig, G., Klewe-Nebenius, H., Seelmann-Eggebert, W., Karlsruher Nuklidkarte, Auflage 6. A., Marktdienste Haberbeck (1996)
- [Pla03] Plancque, G., Moulin, V., Toulhoat, P., Moulin, C., Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta* 478, 11-22 (2003)
- [Pou07] Pourret, O., Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Competition between humic acid and carbonates for rare earth elements complexation, *Journal of Colloid and Interface Science* 305, 25-31 (2007)
- [Pra99] Schaumlöffel, D., Prange, A., A new interface for combining capillary electrophoresis with inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 452-456 (1999)
- [Pro00] Prohaska, T., Watkins, M, Latkoczy, C., Wenzel, W.W., Stingeder, G., Lead isotope ratio analysis by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SMS) in soil digests of a depth profile, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 365-369 (2000)

- [PQ96] PlasmaQuad3 User Guide, VG Elemental (**1996**)
- [Rig94] Rigol, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., Capillary Zone Electrophoresis of humic acids, *J. Chromatogr. A* 664, 301-305 (**1994**)
- [Röm95] Römpp Chemie Lexikon (CD-ROM), Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (**1995**)
- [Saa80] Saar, R.A., Weber, J.H., *Anal. Chem.* 52, 2095-2100 (**1980**)
- [Sei01] Seibert, A., Mansel, A., Marquardt, C.M., Keller, H., Kratz, J.V., Trautmann, N., Complexation behaviour of neptunium with humic acid, *Radiochimica Acta* 89, 505-510 (**2001**)
- [SC] Source Clay Physical/Chemical Data, Kaolin KGa-1b (low defect), The Clay Minerals Society, Chantilly, VA, USA
- [Sch66] Schnitzer, M., Skinner, S.I.M., Organo-metallic interactions in soils. 7. Stability constants of Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} fulvic acid complexes *Soil Science* 102, 361-365 (**1966**)
- [Sch99] Schank, H.N., Analytische Untersuchungen zur Struktur von Huminsäuren und zu deren Komplexierungsverhalten gegenüber Schwermetallen in naturnahen Systemen, Dissertation Universität des Saarlandes, Saarbrücken (**1999**)
- [Sch00] Schlabach, S., Auflösungsexperimente von Kaolinit, Montmorillonit, Illit, Serizit und Talk in Batch- und Durchfluss-Reaktoren, Dissertation Georg-August-Universität, Göttingen (**2000**)
- [Sin66] Sinha, S.P., Complexes of the Rare Earths, Pergamon Press, Oxford (**1966**)
- [Son03] Sonke, J.E., Furbish, D.J., Salters, V.J.M., Dispersion effects of laminar flow and spray chamber volume in capillary electrophoresis-inductively coupled plasma.mass spectrometry: a numerical and experimental approach, *J. Chromatogr. A* 1015, 205-218 (**2003**)

- [Son04] Sonke, J.E., Salters, V.J.M., Determination of neodymium-fulvic acid binding constants by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry (CE-ICP-MS), *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 235-240 (2004)
- [Ste82] Stevenson, F.J., Humus Chemistry, J. Wiley & Sons, New York (1982)
- [Tho01a] Thomas, R., A beginner's guide to ICP-MS – Part III: The plasma source, *Spectroscopy* 16, 26-30 (2001)
- [Tho01b] Thomas, R., A beginner's guide to ICP-MS – Part IV: The interface region, *Spectroscopy* 16, 31-37 (2001)
- [Tho01c] Thomas, R., A beginner's guide to ICP-MS – Part V: The ion focussing system. *Spectroscopy* 16, 38-41 (2001)
- [Tho02] Thomas, R., A beginner's guide to ICP-MS – Part X: Detectors, *Spectroscopy* 17, 34-39 (2002)
- [Tim99] Timerbaev, A.R., Buchberger, W., Prospects for detection and sensitivity enhancement of inorganic ions in capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 834, 117-132 (1999)
- [Val99] Valsecchi, S.M., Polsesello, S., Analysis of inorganic species in environmental samples by capillary electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 834, 363-385 (1999)
- [Ver00] Verma, P., García, R., Santoyo, E., Aparicio, A., Improved capillary electrophoresis method for measuring rare-earth elements in synthetic geochemical standards, *J. Chromatogr. A* 884, 317-328 (2000)
- [Zei03] M. Zeitz, Untersuchungen zur Verteilung von toxischen Schwermetallen im System: Schwermetall, Huminsäure und Seesand unter natürlichen Bedingungen, Dissertation Universität des Saarlandes, Saarbrücken (2003)

DANKE!

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 2004 bis Juli 2007 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken.

Herrn Prof. Dr. H.P. Beck danke ich für die Stellung eines interessanten Themas im Rahmen eines bedeutenden Forschungsprojektes und für die Ermöglichung der Teilnahme an Konferenzen und Tagungen, auf denen ich viele Impulse zum Fortgang der Arbeit erhielt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Wagner für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und sein großes Interesse an meinen Forschungen, sowie für die Durchführung nicht nur einer großartigen ampelographischen Exkursion.

Die hervorragende Zusammenarbeit mit Herrn Priv. Doz. Dr. Ralf Kautenburger hat mir das Erstellen der Dissertation sehr erleichtert. Viele Ideen zu Experimenten und Interpretationen beruhen auf gemeinsamen Diskussionen. Der gemeinsame Besuch der European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry in Budapest wird mir, natürlich aufgrund der vielen interessanten Vorträge, unvergessen bleiben.

Dr. Peter Weis und Dr. Bernhard Kuczewski danke ich für die Starthilfe beim Aufbau der CE-ICP-MS-Kopplung, sowie für die lehrreichen Besuche der Johannes Gutenberg Universität (Mainz) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J.V. Kratz.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanke ich mich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die stets vorhandene Hilfsbereitschaft bei allen anfallenden Problemen, insbesondere Herrn Dipl.-Chem. Hyun-Seup Ra, mit dem ich nahezu alle bezahlbaren Möglichkeiten zum Verbringen der Mittagspause im Umkreis von Saarbrücken umfassend ausgeschöpft habe und bei Frau Dipl.-Chem. Christina Möser für ihr kritisches Korrekturlesen.

Meinen Eltern und meiner Partnerin Sandra Fernsner gilt besonderer Dank für die psychische und auch finanzielle Unterstützung und für das geduldige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, Juli 2007

(Karsten Nowotka)
