



Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Bachelorarbeit

Untersuchung von Uranylacetat mittels fraktionierender
Methoden

Vorgelegt von: Hauke Bosco

Matrikelnummer: 2780770

24. November 2013

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Betreuer: Dr. Dieter Jakob

Zusammenfassung

Mit den Experimenten dieser Arbeit soll untersucht werden, ob eine Speziation von Uranylacetat durch Fraktionierung möglich ist. Verschiedene Arbeiten, die dieser vorangegangen sind, deuten darauf hin, dass Uranylacetat in wässriger Lösung drei verschiedene Spezies bildet. Daher galt es zu überprüfen, ob diese mittels einer HighPerformanceLiquid-Chromatography (HPLC) darstellbar sind. Dazu wurde eine auf Silikagel basierende, mit C-18-Ketten als Endcapping versehene, Säule eingesetzt. Als Analyse-Methode kam ein UV/Visible (UV/Vis)-Detektor zum Einsatz.

Die untersuchten Proben hatten einen pH-Wert von 2,5 bis 4,5 und sind aus in Reinstwasser gelöstem Uranylacetat hergestellt worden. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit der verwendeten Anlage konnte bei der Analyse der erhaltenen Spektren ein Hinweis auf eine beobachtete Uranylacetat-Spezies bei einem pH-Wert von 2,5 gewonnen werden. Dazu wurde den Proben Essigsäure in Konzentrationen bis zu $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ hinzugegeben und anschließend auf einen gewählten pH-Wert titriert.

Neben der HPLC wurde des Weiteren die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendet, um Anhaltspunkte für eine spätere Fraktionierung zu gewinnen. Auf diese Weise sind Erkenntnisse für weitere Untersuchungen erlangt worden, sodass eine Fraktionierung von Uranylacetat mittels einer HPLC als möglich erscheint. Daher sind weitere Experimente notwendig, um eine Fraktionierung von Uranylacetat durch eine HPLC umzusetzen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. Uranchemie	3
2.1.1. Natürliches und abgereichertes Uran	3
2.1.2. Elektronenkonfiguration des Urans	4
2.1.3. Uranylverbindungen	4
2.2. Komplexierung	4
2.2.1. Ligandenfeldtheorie	5
2.2.2. Reaktionen von Uranyl	6
2.3. Dünnschichtchromatographie	7
2.4. HPLC	8
2.5. Detektion	11
3. Technischer Setup	13
3.1. Verwendete Chemikalien	13
3.2. Dünnschichtchromatogramme	13
3.3. HPLC-Anlage von Gynkotek	14
3.4. Laufmittellentgasung	15
4. Experimenteller Teil	17
4.1. Vorarbeiten und Kalibrierung der Säulen	17
4.1.1. Dünnschichtchromatographien	17
4.1.2. Inbetriebnahme der HPLC-Anlage	19
4.1.3. Kalibrieren der Säulen	20
4.1.4. Probenvorbereitung	22
4.2. Aufnahme und Auswertung der Spektren	23
4.2.1. In Laufmittel gelöste Proben	23
4.2.2. Wässrige Proben	26
5. Diskussion	29

6. Ausblick	31
A. Anhang	33
A.1. Die Apparatur	33
A.1.1. Inbetriebnahme	33
A.1.2. Modifikationen	34
A.1.3. Verwendetes Säulenmaterial	34
A.1.4. Kalibrierung der Säulen	35
A.2. Spektrensammlung	37
A.3. Aufnahme eines Spektrums	41
A.4. Speziationsplots	41
A.4.1. Speziationsplots zu pH 2,5	42
A.4.2. Speziationsplots zu pH 3,5	44
A.4.3. Speziationsplots zu pH 4,5	46
A.5. Chemikalienverzeichnis	48

1. Einleitung

Uran kommt in der Erdkruste mit einem Anteil von $3 \cdot 10^{-6}$ vor. Es tritt daher häufiger auf, als beispielsweise Elemente wie Cadmium, Silber oder Gold. Darüber hinaus kommt es im Meerwasser in einer durchschnittlichen Konzentration von circa 3 parts per million (ppm) vor und ist damit ein in der Natur weit verbreitetes Element [13]. Weiter ist Uran ein radioaktives Schwermetall und dadurch ab bestimmten Konzentrationen für den Menschen und die Umwelt giftig.

Aufgrund seiner Spaltbarkeit ist Uran ein wichtiger Brennstoff in der Kernenergieindustrie. Daher wird es in vielen Teilen der Welt durch Bergbau gewonnen, so zum Beispiel in Kanada, Kasachstan und Australien [13]. Weiter fand ein Uranabbau im großen Stil in der ehemaligen DDR und belgisch Kongo statt. Durch das Lagern des uranhaltigen Abraums in großen Halden gelangt es in erhöhter Konzentration in die Umwelt [2]. Weiter wurde und wird Uran durch Unfälle in Kerntechnischen Anlagen freigesetzt, wie beispielsweise in Tschernobyl.

Daher ist es wichtig, die chemischen Eigenschaften von Uran genau zu kennen, insbesondere seine Mobilität in der Umwelt. Die Löslichkeit von Uran, die maßgeblich dessen Mobilität bestimmt, ist stark von der Oxidationsstufe und seinen Liganden abhängig, weshalb das Verhalten von Uran in seiner in der Natur häufigsten Erscheinungsform, dem Uranyl, untersucht wird. Aus diesem Grund stehen Reaktionen von Uran mit kleinen organischen Liganden im Mittelpunkt aktueller Forschung [8], [4], [14]. Als Modellsystem für das Verhalten mit kleinen organischen Liganden wird Uranylacetat verwendet, da Essigsäure sowohl im Boden, als auch im Wasser vorkommt.

Da schon andere Versuche bezüglich einer Speziation von Uranylacetat vorgenommen worden sind (vgl. [8] und [14]), soll nun versucht werden, alle beobachteten Uranylspezies gleichzeitig darzustellen. Dazu werden Proben sowohl mit Hilfe der DC, als auch der HPLC untersucht. Die Methode der HPLC ist bislang nur für eine Separation verschiedener Actinide eingesetzt worden ([6], [15]), nicht jedoch für eine Speziation von Uran. Daher ist dieses Experiment ein neuer Ansatz mit dem Ziel zu untersuchen, ob eine Fraktionierung von Uranylacetat mit eben diesem Verfahren möglich ist.

2. Theorie

2.1. Uranchemie

2.1.1. Natürliches und abgereichertes Uran

Seit 1789 ist Uran als das Element mit der Ordnungszahl 92 bekannt. Die meisten der 23 Isotope weisen so kurze Halbwertszeiten auf, dass sie seit ihrer Entstehung längst durch Alphastrahlung zerfallen sind [9]. Ein weiterer, kleiner Teil zerfällt durch Betastrahlung oder Spontanspaltung. In der Natur kommen daher nur drei Isotope vor, wobei es sich um ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U handelt.

Das Erste ist eine Tochter von ^{238}U und steht nach einer gewissen Zeit mit diesem im säkularen Gleichgewicht, da es eine wesentlich kürzere Halbwertszeit als ^{238}U aufweist, die $2,455 \cdot 10^4$ Jahre beträgt. Im Mittel hat ^{234}U einen Anteil von 0,0054% an natürlichem Uran, weshalb es meist eine untergeordnete Rolle spielt. Das zweite Isotop ^{235}U besitzt eine Halbwertszeit von $7,038 \cdot 10^8$ Jahren und macht etwa 0,72% des Gesamturans aus. Der Großteil des in der Natur vorkommenden Urans besteht im Mittel zu 99,27% aus dem Isotop ^{238}U . Es zerfällt mit einer Halbwertszeit von $4,468 \cdot 10^9$ Jahren durch Alphastrahlung, wie die beiden anderen natürlich vorkommenden Isotope [13], [9].

Durch die Zerfälle ist in jeder Uranprobe aus natürlichen Quellen immer ein Gemisch aus verschiedenen Isotopen des Urans und seiner Tochterprodukte vorhanden. Im Folgenden sei mit *Uran* ein Gemisch aller natürlich vorkommenden Uranisotope und unvermeidlicherweise in geringer Konzentration auch deren Töchter gemeint.

Für die Kernenergietechnik ist das Isotop ^{235}U aufgrund seiner Spaltbarkeit durch thermische Neutronen von Interesse, weshalb es von den anderen Isotopen separiert wird. Als "Abfall" bleibt abgereichertes Uran mit einem kleineren Anteil an ^{235}U und einem größeren an ^{238}U . Für Versuche, bei denen kein hoher Anteil an ^{235}U benötigt wird, kommt das verhältnismäßig günstige, abgereicherte Uran zum Einsatz, da es für einen Gebrauch in Reaktoren heutiger Bauweisen ungeeignet ist. Diese sind, in der Regel, als mit thermischen Neutronen arbeitende Leichtwasserreaktoren ausgelegt.

2. Theorie

2.1.2. Elektronenkonfiguration des Urans

Uran besitzt die Elektronenkonfiguration des Radons. Darüber hinaus hat es noch sechs weitere Elektronen, wobei im Grundzustand drei im 5f-, eines im 6d- und zwei im 7s-Orbital zu finden sind. Diese drei Orbitale sind sich energetisch sehr ähnlich. Dadurch ist Uran in der Lage, drei, vier, fünf oder auch alle sechs Außenelektronen abzugeben. Durch die große Anzahl von Oxidationsstufen besitzt Uran eine sehr vielfältige Chemie. Unter in der Natur üblichen chemischen Bedingungen, wie dem Einwirken von Sauerstoff und dem Vorliegen von Säuren oder Basen, liegt Uran in der Oxidationsstufe (+VI) vor, da diese chemisch besonders stabil ist. Dabei bildet es, abgesehen von schwer löslichem Urandioxid, Urantrioxid, Uranchlorid und wenigen weiteren Verbindungen, Uranylionen, die in verschiedenen Komplexen vorkommen [13], [9].

2.1.3. Uranylverbindungen

Uranyl ist eine Sauerstoffverbindung des Urans, wobei das Uran in der Oxidationsstufe (+VI) vorliegt. Es hat zwei Sauerstoffatome an sich gebunden, wodurch sich als Summenformel UO_2^{2+} ergibt. Die Sauerstoffatome sind, ähnlich dem Kohlenstoffdioxidmolekül, in einer Achse mit dem Uranatom angeordnet [9]. Durch die negativen Ladungen der Sauerstoffatome und die kurze Bindungslänge von etwa 175 pm, ist es für ein drittes Sauerstoffatom unmöglich an die positive Restladung des Urans zu binden, weshalb das Uranylion zweifach positiv geladen ist [7]. Dadurch bleibt die positive Restladung des Uranylions unausgeglichen und für weitere Reaktionen verfügbar. Das Uranylion bildet Komplexe mit unterschiedlichen Liganden, die sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein können [13].

2.2. Komplexierung

Neben ionischen und kovalenten Bindungen existiert eine weitere Art, die Komplex- oder Koordinationsbindung. Bei einem Komplex geht ein Zentralion mit mehreren anderen Ionen oder Molekülen, den sogenannten Liganden, eine Bindung ein. Das Zentralion ist in den allermeisten Komplexen ein Übergangsmetallion, wie zum Beispiel Fe^{2+} oder Fe^{3+} . Zentralionen zeichnen sich durch ungefüllte d-Orbitale in der Außenhülle aus, da über diese eine Koordinationsverbindung zustande kommt.

Als Liganden kommen alle Moleküle und Ionen in Frage, die freie Elektronenpaare besit-

zen. Wichtige Liganden sind zum Beispiel Carboxylate, da sie in der Natur fast überall zu finden sind. Weiter ist ihre Vielfalt sehr groß, da es von kleinen, wie Acetat, bis hin zu größeren Carboxylaten, wie beispielsweise Citrat, eine große Bandbreite gibt. Wie stark oder schwach ein Ligand an sein Zentralion gebunden ist, kann aus der Komplexbildungskonstanten gefolgert werden.

Eine Bindung zwischen einem Zentralion und einem Liganden entsteht nicht durch ein Überlappen von Orbitalen, wie bei einer kovalenten Bindung. Auch findet kein Austausch von Elektronen zwischen den Reaktionspartnern statt, wie es bei einer ionischen Bindung der Fall wäre. Bei einem Komplex wird ein freies Elektronenpaar des Liganden vielmehr so deformiert, dass es in ein leeres Orbital des Zentralions passt. Über dieses Elektronenpaar bindet der Ligand an das Zentralion. Der Unterschied zu Wasserstoffbrückenbindungen ist, dass die Elektronen allein vom Liganden bereitgestellt werden, der daher auch Donor genannt wird. Das Zentralteilchen fungiert als Akzeptor, sodass nach dem Konzept von Lewis eine Säure-Base-Reaktion stattfindet [3], [11].

Wie bereits erwähnt, ist die Vielfalt an Liganden groß. So können einige dadurch, dass im Molekül mehrere freie Elektronenpaare vorhanden sind, ebenso viele Orbitale des Zentralions mit Elektronenpaaren füllen. Wie viele Orbitale von einem einzigen Liganden besetzt werden können hängt davon ab, wie viele freie Elektronenpaare (auch Zähne genannt) der Ligand in welchem Abstand besitzt. Beispielsweise hat Ethylendiamin zwei freie Elektronenpaare, jeweils eines an den Stickstoffatomen. Damit ist es im Gegensatz zu Acetat in der Lage, mit zwei Elektronenpaaren gleichzeitig an ein Zentralion zu koordinieren. Es entsteht sogar ein sechszähliger Ligand, wenn das Ethylendiamin mit Essigsäure zu Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) reagiert. Liganden wie EDTA werden aufgrund ihrer Form und ihres Verhaltens Chelatliganden genannt (Chelat von griech. Chele=Krebsschere) [1].

2.2.1. Ligandenfeldtheorie

Zum Verständnis, warum eine Bindung zwischen Zentralion und Ligand entstehen kann und warum sich diese Verbindungen immer in charakteristischen Formen anordnen, wird die dies beschreibende Theorie kurz diskutiert.

In der Ligandenfeldtheorie wird ein Zentralion betrachtet, an das sich ein isotropes Feld aus Liganden annähert. Dieses Feld besteht durch die freien Elektronenpaare der Liganden aus (partiellen) negativen Ladungen. Nach einer Änderung vom isotropen zu einem, dem Fall entsprechenden Feld hin, spalten die d-Orbitale des Zentralions aus ihrer energetischen Entartung auf. Die einen Orbitale erfahren eine Abstoßung durch das Feld, andere eine Anziehung, sodass erstere energetisch günstiger als letztere werden. Dadurch kommt eine Aufspaltung der Energien der Orbitale zustande, was in Abbildung 2.1 verdeutlicht wird.

2. Theorie

Hierdurch lassen sich die freien Elektronenpaare der Liganden in bestimmten Orbitalen binden, sodass entweder tetraedrische, oktaedrische oder auch andere Formen entstehen. Ob ein Ligand mit einem oder mehreren Zähnen an ein Zentralteilchen bindet, hängt davon ab, ob der "Arm" zwischen den Zähnen genau eine solche Länge hat, dass die Elektronenpaare in die freien Orbitale gefügt werden können. Die Farbigkeit vieler Komplexe kann ebenfalls mit dieser Theorie erklärt werden, da in der Regel nicht alle Orbitale des Zentralions besetzt werden. Die Aufspaltung der Energien zwischen den Orbitalen hat dabei einen Betrag im Bereich des sichtbaren Lichts, sodass es absorbiert und emittiert werden kann, wodurch der Eindruck von Farbe entsteht [16].

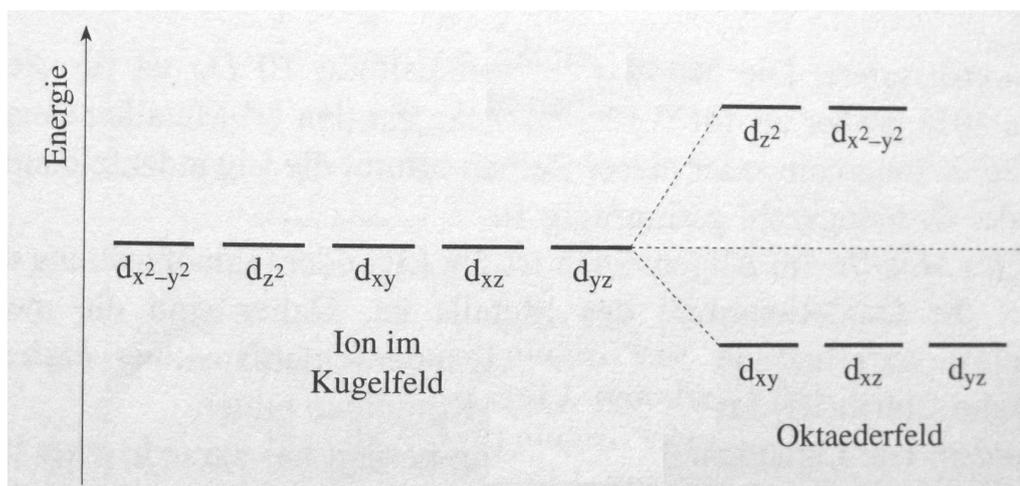


Abbildung 2.1.: Schema der Aufspaltung der d-Orbitale durch ein oktaedrisches Ligandenfeld. [1]

2.2.2. Reaktionen von Uranyl mit Wasser, Acetat- und Malonationen

Die Anzahl der Reaktionen von Uranyl mit Liganden ist groß und von vielen Parametern abhängig, weshalb einige der Reaktionen in den folgenden Tabellen dargestellt sind. Die aufgelisteten Komplexierungskonstanten sind den Speziationsplots im Anhang unter Punkt A.4 zugrunde gelegt worden. Die Plots bilden die Verhältnisse der Reaktionsprodukte sowohl in den Probenflaschen, als auch im Laufmittel zu den drei verwendeten pH-Werten mit einem Uranyl- zu Acetationen-Verhältnis von eins zu zehn ab, wobei allen Plots eine Uranylkonzentration von $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ zugrunde liegt. Die Speziationsplots sind dabei so zusammengefasst, dass jeweils die Plots für einen pH-Wert auf einer Doppelseite abgebildet sind. Sie sollen Anhaltspunkte für eine spätere Zuordnung von Peaks in den ausgewerteten Spektren geben. In diese Plots sind die Bildung von Spezies der Uranylhydrolyse, Uranylacetat und Uranylmalonat einbezogen worden.

Tabelle 2.1.: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten für Uranylionen mit den Hydrolyseprodukten bei einer Ionenstärke von 0 und einer Temperatur von 25°C [9].

<i>Uranium(+VI) Chemical reaction</i>	<i>log* $\beta_{p,q}$</i>
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5,25
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH})_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+$	-12,15
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}_3^- + 3\text{H}^+$	-20,25
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{OH}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-32,40
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2,7
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5,62
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15,55
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-32,7
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21,9

Tabelle 2.2.: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten für Uranylionen mit Acetatliganden (Ac abgekürzt) bei einer Ionenstärke von 0 und einer Temperatur von 25°C [9].

<i>Uranium(+VI) Chemical reaction</i>	<i>log β_n</i>
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Ac}^+$	2,44
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Ac}_2$	4,42
$\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Ac}_3^-$	6,43

Tabelle 2.3.: Stöchiometrie und Stabilitätskonstanten für Uranylionen mit Malonatliganden bei einer Ionenstärke von 0 und einer Temperatur von 25°C [4].

<i>Uranium(+VI) Chemical reaction</i>	<i>log $\beta_{1,2}$</i>
$\text{UO}_2^{2+} + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$	4,48
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	7,42

2.3. Dünnschichtchromatographie

Die DC ist eine Methode, mit der die Entwicklung aller Chromatographieverfahren begann. Für eine DC wird eine, durch Kapillarkräfte erzeugte, Saugwirkung des DC-Materials ausgenutzt. Zu Beginn wurde dafür Papier verwendet, um darin ein Lösungsmittel aufsteigen zu lassen. Bei einem solchen Verfahren spaltet sich eine heterogene Probe in mehrere Teile

2. Theorie

auf, da das Lösungsmittel verschiedene Bestandteile unterschiedlich mit sich führt. Die Trennung liegt in unterschiedlichen Diffusionseigenschaften der jeweiligen Stoffe begründet. Dadurch kann eine optische Auftrennung von einem als homogen erscheinenden Stoff erzielt werden. So können zum Beispiel die Farblösungen von Filzstiften in die einzelnen Komponenten zerlegt werden.

Das Material für die DC hat sich dahingehend verändert, als dass auf einen Träger aus Aluminium oder Glas eine dünne Schicht aufgetragen wird. In dieser steigt die flüssige Phase auf. Die Schicht besteht beispielsweise aus reinem oder modifiziertem Kieselgel, aus Aluminiumoxid oder ähnlichen Stoffen. Wichtig ist, dass das Material feine Poren besitzt. In diese lagern sich die Bestandteile der Probe aus der flüssigen Phase ab und werden von dort zurück gelöst.

Zum Entwickeln der DC wird die Probe als möglichst kleiner Punkt aufgetragen. Das Lösungsmittel der Probe sollte verdunstet sein, bevor die DC-Platte in die DC-Kammer gestellt wird. In die Kammer wurde zuvor das Laufmittel gegeben, sodass der Boden der Kammer bedeckt ist. Der Eluent steigt durch Kapillarkräfte in der stationären Phase auf und erreicht nach kurzer Zeit die Probe. Die Bestandteile der Probe werden zum Teil gelöst und im Laufmittel transportiert. Dabei werden die verschiedenen in der Probe enthaltenen Verbindungen unterschiedlich stark von der stationären Phase festgehalten. Durch den kontinuierlichen Laufmittelfluss wird eine räumliche Trennung der verschiedenen Stoffe auf dem Träger erzielt.

2.4. HighPerformanceLiquidChromatographie

Da eine Fraktionierung mit dem Verfahren einer HPLC das Kernstück der Arbeit darstellt, soll ihre Funktionsweise hier näher beschrieben werden.

Die HPLC ist ein Chromatographieverfahren, bei dem mit hohem Druck, einer flüssigen und festen Phase eine Trennung von Stoffen in der mobilen Phase angestrebt wird. Die HPLC wurde entwickelt, um Moleküle von der Größe des Benzols, bis hin zu Enzymen, Vitaminen oder Aminosäuren zu trennen und zu analysieren. Durch eine kontinuierliche Entwicklung der Methode ist es mittlerweile möglich, weit mehr als nur die oben genannten Stoffe zu untersuchen. So kann durch die Entwicklung anderer Säulenmaterialien zum Beispiel eine Trennung von Ionen in Lösung durchgeführt werden.

Das Kernstück einer HPLC-Anlage ist die Säule. Neben ihr gibt es weitere Komponenten, die für einen reibungslosen Betrieb der Anlage erforderlich sind oder optional benutzt werden können. Eine HPLC-Apparatur besteht folglich aus mehreren Bauteilen, in denen die erforderlichen Prozesse während des Betriebs geschehen. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Er ähnelt dem Schema der für diese Arbeit verwendeten Anlage.

Im Folgenden werden die einzelnen Bauteile einer HPLC-Apparatur näher beschrieben. Zu Beginn wird ein Vorrat an Laufmittel benötigt. Mit Eluent oder Laufmittel wird das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch bezeichnet, in der die Probe gelöst und durch die Säule gepresst wird. Die zur Herstellung der Eluenten verwendeten Chemikalien müssen möglichst frei von Verunreinigungen sein. Dies ist wichtig, da sonst in der Detektion nach der Säule Peaks von Stoffen erscheinen, die nicht aus dem untersuchten Analyten, sondern aus dem Laufmittel stammen. Weiter ist es wichtig zu verhindern, dass Verunreinigungen in den Eluenten vorhanden sind, da die Nachweisgrenzen bei diesem Verfahren von einigen ppm recht niedrig sind. Wasser für eine HPLC sollte beispielsweise frei von Rückständen an Mineralien, Ionen oder sonstigen Bestandteilen, wie kleinen organischen Molekülen sein, was durch Destillation allein nicht erreichbar ist.

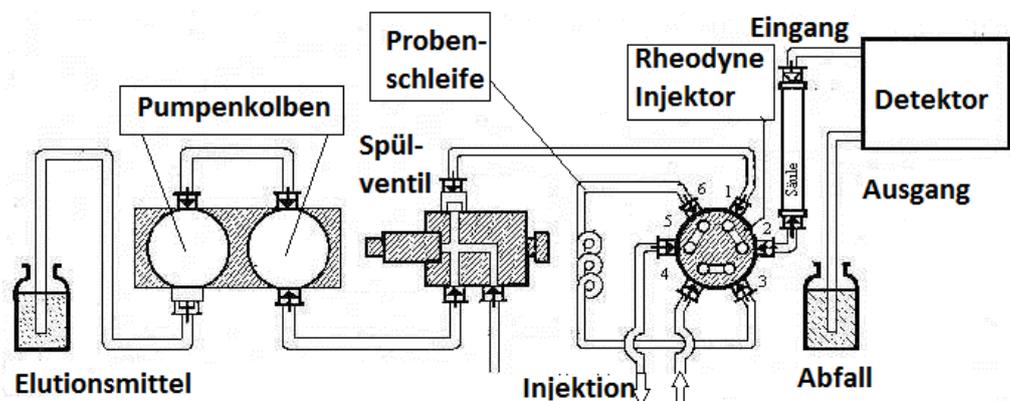


Abbildung 2.2.: Schema einer HPLC-Apparatur mit den wichtigsten Bauteilen.

Gezeigt ist die Ansaugung der Laufmittel, deren Komprimierung in der Doppelkolbenpumpe, das darauf folgende Probenaufgabeventil, die Säule und der sich daran anschließende Detektor.

©Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland [12]

Die Laufmittel werden aus dem Vorrat entnommen, wobei hier zwei Methoden möglich sind. Bei der Ersten werden mit Hilfe eines programmierbaren Mischers verschiedene Lösungsmittel in ein gewünschtes Verhältnis gesetzt (Gradientensystem). Ein programmierbarer Mischer wird als Gradientenmischer bezeichnet. Mit seiner Hilfe ist es möglich, Änderungen der Zusammensetzung des Eluenten während des Betriebs der Anlage vorzunehmen. Bei der zweiten Methode wird das fertig gemischte Laufmittel direkt in den Prozess aufgenommen (isokratisches System). Eine feste Konzentration kann gewisse Nachteile gegenüber einem Gradientensystem aufweisen. Wenn zum Beispiel ein Bestandteil einer Probe nur ab einer gewissen Konzentration an Zusatz durch die Säule transportiert werden kann, jedoch ab dieser Konzentration keine Trennung der einzelnen Teile mehr erfolgt, so kann mittels eines Gradienten der Konzentration dennoch eine Trennung erfolgen. Aller-

2. Theorie

dings ist der Einsatz eines isokratischen Systems in manchen Fällen unumgänglich, wie sich zum Beispiel in Abschnitt 4.2.1 zeigen wird.

Vom Vorrat oder dem Gradientenmischer aus wird das Laufmittel von einer Pumpe angesaugt. Bis zu diesem Punkt werden die Chemikalien noch in Polytetrafluorethylen (PTFE)-Schläuchen geführt. Da hinter der Pumpe, je nach Widerstand der Säule, ein großer Druck entsteht, werden die Laufmittel zwischen und hinter den Pumpenkolben in Edelstahl-Kapillaren geführt.

Die Pumpe sollte einen möglichst konstanten Druck erzeugen, da hierdurch ein Rauschen des Detektors aufgrund von Druckschwankungen gering gehalten wird. Daher ist eine Druckdifferenz von einigen Zehntel bar im zeitlichen Verlauf vorgesehen. Die Pumpen sind dazu als Doppelkolbenpumpen ausgelegt, wodurch ein nahezu kontinuierlicher Fluss erzeugt werden kann.

Hinter der Pumpe ist eine Aufgabemöglichkeit für die Probe in die mobile Phase eingebaut. Je nach Bauart kann die Aufgabe zum Beispiel ein Sechs-Wege-Ventil sein, bei dem ein Volumen der Probe als Ganzes in den Laufmittelstrom gegeben und von diesem zur Säule transportiert wird. Beim Durchlaufen der Säule stellt das Säulenmaterial dem Laufmittelstrom einen großen Widerstand entgegen, der durch die Beschaffenheit des Säulenmaterials verursacht wird. Dem wirkt die Pumpe entgegen, indem sie einen hohen Druck aufbaut.

Die Säule besteht aus einem druck-beständigen Edelstahlgehäuse, in das die stationäre Phase als poröse Schichtung eingearbeitet ist. Die Poren sind meist nicht größer als einige Mikrometer, was die innere Oberfläche der Säule sehr groß werden lässt. Aufgrund der großen Oberfläche des Materials erhält die aufgegebene Probe eine große Kontaktfläche mit der stationären Phase.

Der Widerstand der Säule wird dadurch erzeugt, dass das Laufmittel durch die sehr feinen Poren hindurch gepresst werden muss. Je nach gewünschter Flussrate muss die Pumpe daher einen entsprechenden Druck von bis zu 400 bar erzeugen. Das Laufmittel tritt nach und nach durch die Poren. Dabei wechselwirkt die im Laufmittel gelöste Probe mit dem Säulenmaterial, wodurch der angestrebte Prozess beginnt.

Da die in der Probe enthaltenen Stoffe unterschiedliche Komplexierungskonstanten mit dem Säulenmaterial haben, ist die mittlere Verweildauer an der Oberfläche der Säule für verschiedene Stoffe unterschiedlich. Als Konsequenz haben die Stoffe mit unterschiedlichen Verweilzeiten auf der Säule verschiedene Retentionszeiten. Während einige Stoffe der Probe in regen Kontakt mit der Oberfläche treten und sehr spät eluiert werden, fließen andere relativ ungehindert im Laufmittel mit, sodass sie recht schnell zum Säulenausgang gelangen (vgl. Abbildung 2.3). Einige Bestandteile einer untersuchten Probe können die Säule möglicherweise erst gar nicht passieren. Daher ist es ratsam, eine Vorsäule zu verwenden. Darunter ist eine kleine Säule von einem bis zwei Zentimetern Länge zu verstehen, die ebensolche Stoffe adsorbiert. Vorsäulen sind so konstruiert, dass sie leicht gewechselt werden können, damit die Hauptsäule frei von Verunreinigungen bleibt. Weiterhin kann

hierdurch auch eine Vortrennung erzielt werden, indem ein anderes Material als auf der Hauptsäule verwendet wird.

Nachdem die einzelnen Bestandteile der Probe möglichst getrennt aus der Säule kommen, fließen sie im Laufmittel gelöst weiter in den Detektor. Eine optimale Trennung tritt jedoch keineswegs immer ein, da hierfür alle variablen Parameter wie Flussrate, Säulenmaterial, Laufmittelzusammensetzung, Säulentemperatur und auch die Art des Detektors und dessen Einstellungen, geeignet gewählt werden müssen. Die Temperatur der Säule kann über einen Säulenofen konstant gehalten oder variiert werden. Allerdings ist ein solcher Ofen nicht in jeder Anlage vorhanden, wie es auch bei der für diese Arbeit verwendeten Apparatur der Fall ist.

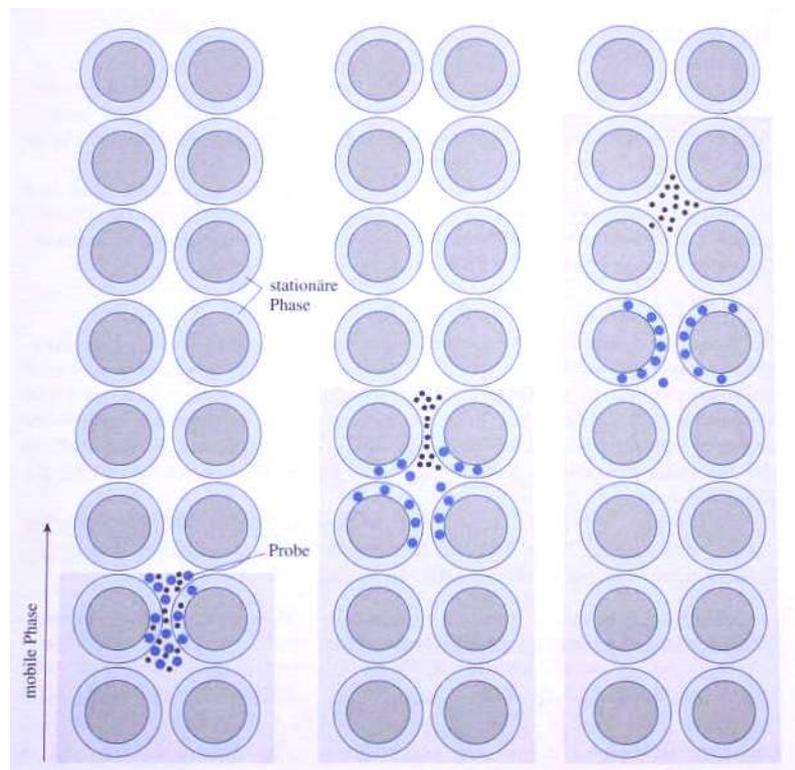


Abbildung 2.3.: Zu sehen ist ein Schema einer Säule während des Trennvorgangs zu drei verschiedenen Zeiten [1].

2.5. Detektion

Die Zeit, die ein Stoff benötigt, um durch die Säule zu gelangen, ist für jeden Stoff charakteristisch. Sie wird als Retentionszeit (R_t) des Stoffes bezeichnet und ist vom jeweiligen Säulenmaterial abhängig (von lat. *retinere*=zurück-, festhalten). Je nach Säulenmaterial ist die Retentionszeit für den selben Stoff auf verschiedenen Säulen unterschiedlich. Diese

2. Theorie

Zeit wird mit Hilfe eines Detektors ermittelt, der entweder mit Edelstahlkapillaren oder PTFE-Schläuchen an die Säule angeschlossen ist. Die Länge der Kapillare sollte so kurz sein, wie es die Bauteile zulassen, da sich die getrennten Stoffe sonst beim Transport im Laufmittel verdünnen, der Peak folglich breiter und flacher wird. Es kann dabei auch vorkommen, dass sich die vormalig getrennten Stoffe teilweise vermischen, was ein Überlappen der Peaks im Spektrum erzeugt.

Der Weg, den das Laufmittel mit der Probe zurücklegt, wird Totvolumen genannt. Es beschreibt das Schlauch- oder Kapillarovolumen vom Säulenende bis hin zum Detektorausgang, an dem eine Probenentnahme möglich ist. Des Weiteren zählen zum Totvolumen auch vermeidbare Hohlräume in Kapillarverbindungen.

Fließen die im Laufmittel gelösten Bestandteile der Probe durch den Detektor, so verändert sich dessen Spannungssignal. Die Änderung des Signals zeigt an, wann, wie lang und in welcher Intensität ein Stoff, der nicht Bestandteil des Laufmittels ist, durch die Messzelle des Detektors fließt. Normalerweise werden hierfür UV/Vis-Detektoren verwendet. Sie erzeugen Licht in einem Bereich von 200-800 nm. Je nach Bauart strahlen sie Licht einer festen Wellenlänge oder ein ganzes Spektrum in einem gewissen Wellenlängenbereich durch eine Durchflussmesszelle. Hierbei absorbieren die zu erfassenden Stoffe das Licht stärker oder schwächer als das Laufmittel. Die Intensität des transmittierten Lichtes wird mit Photodioden ermittelt und als Spannung ausgegeben, welche von einem Analog-Digital-Wandler an einen Computer übermittelt wird. Moderne Detektoren digitalisieren das Spannungssignal selbst und geben einen codierten Datensatz an den angeschlossenen Computer weiter. Mit einem geeigneten Programm wird das Signal anschließend erfasst und das erhaltene Spektrum kann danach ausgewertet werden.

Neben UV/Vis- gibt es weitere Arten von Detektoren, beispielsweise Brechungsindexrefraktometer. Diese messen über in die Probe eingestrahktes Licht einer festen Wellenlänge, ob sich der Strahlengang des Lichts durch eine Küvette mit der Zeit ändert. Ursache hierfür ist eine Variation des Brechungsindex im Laufmittel. Auf diese Weise kann ebenfalls eine Abweichung der Zusammensetzung der flüssigen Phase ermittelt werden. Refraktometer kommen in der Pharmazie und Duftstoffindustrie zum Einsatz. Bei geeigneten Probemengen kann auch ein Kernstrahlungsdetektor eingesetzt werden, der zum Beispiel über eine erhöhte Ortsdosisleistung oder für verschiedene Isotope spezifische Gammalinien die Proben misst. Weiter kann auch eine an die Apparatur gekoppelte Massenspektrometrie (MS) eingesetzt werden, wobei die HPLC-Anlage eine Trennung und die MS eine Analyse der Probe ermöglicht. Mit einer solchen Kopplung können einzelnen durch die HPLC erzeugten Peaks die jeweiligen Stoffe in dem Tropfen mit der getrennten Substanz mit hoher Gewissheit zugeordnet werden. Eine solche Zuordnung ist mit anderen Formen der Detektion nicht oder nicht immer möglich, da hier oft Referenzmessungen fehlen. Eine Übersicht der Vielfalt an Detektoren kann zum Beispiel [5] entnommen werden.

3. Technischer Setup

3.1. Verwendete Chemikalien

Sofern nicht ausdrücklich anders bezeichnet, wurden alle wässrigen Lösungen und Laufmittel mit Reinstwasser einer Milli-Q-Anlage von Merck Millipore mit einem spezifischen Widerstand von 18,2 M Ω cm bei 25 °C angesetzt. Das verwendete Methanol hatte eine Reinheit von mindestens 99,5%. Die verwendeten Chemikalien, wie Malonsäure, Zitronensäure und die Reagentien zum Kalibrieren der Säulen besaßen mindestens eine Reinheit von 99%. Sie wurden von verschiedenen Firmen bezogen, siehe dazu Tabelle A.3 im Anhang. Alle anderen Stoffe, die nicht zum Kalibrieren benutzt wurden, sind in Tabellen A.4 und A.5 aufgeführt. Für alle Untersuchungen an Uranylacetat ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wurden Proben von Merck verwendet. Das Uranylacetat und -nitrat hatten ebenfalls eine Reinheit von 99%. Bei beiden Proben war eine genaue Altersangabe nicht möglich, wobei sie mindestens 30 Jahre alt waren und daher Folgeprodukte der Uran-Zerfallsreihen enthielten.

3.2. Dünnschichtchromatogramme

Die Zusätze der Eluenten waren vom Reinheitsgrad *pro Analysis*. Eine Ausnahme bildete die Zitronensäure (*technisch*). Für die DC ist eine besondere Reinheit der Reagentien nicht zwingend notwendig, sofern nur qualitative Aussagen getroffen werden sollen, beispielsweise, ob eine Trennung grundsätzlich möglich ist. Die verwendeten DC-Materialien waren Kieselgel und Aluminiumoxid. Sie kamen als vorgefertigte Platten mit einer Schichtdicke von 0,2 mm zum Einsatz. Die Kieselgelplatten bestanden aus mit Kieselgel 60F₂₅₄ (Firma E. Merck) beschichteten Aluminiumfolien. Sie hatten einen Indikator für die Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ und waren schon einige Jahre bis Jahrzehnte alt. Die Aluminiumoxidplatten bestanden aus mit Alugram[®] Alox N/UV₂₅₄ (Firma Macherey-Nagel) beschichtetem Aluminium und hatten ebenfalls einen Indikator für die Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$.

3. Technischer Setup

3.3. HPLC-Anlage von Gynkotek

Das Ziel der Arbeit war eine Fraktionierung von Uranylacetat, wozu eine HPLC-Anlage benutzt wurde. Bei der verwendeten Apparatur handelte es sich um eine Kombination aus einem Gradientenmischer, einer Hochleistungspumpe und einem UV/Vis-Detektor des Herstellers Gynkotek aus dem Jahre 1989. Der Gradientenmischer war ein Gradient Former GF-250B, die Pumpe eine Gynkotek 300 C, der UV/Vis-Detektor ein UVD-160. Die Anlage war seit etwa 20 Jahren nicht mehr in Gebrauch. Die HPLC-Apparatur ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Der Aufbau zur Entgasung der Laufmittel ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

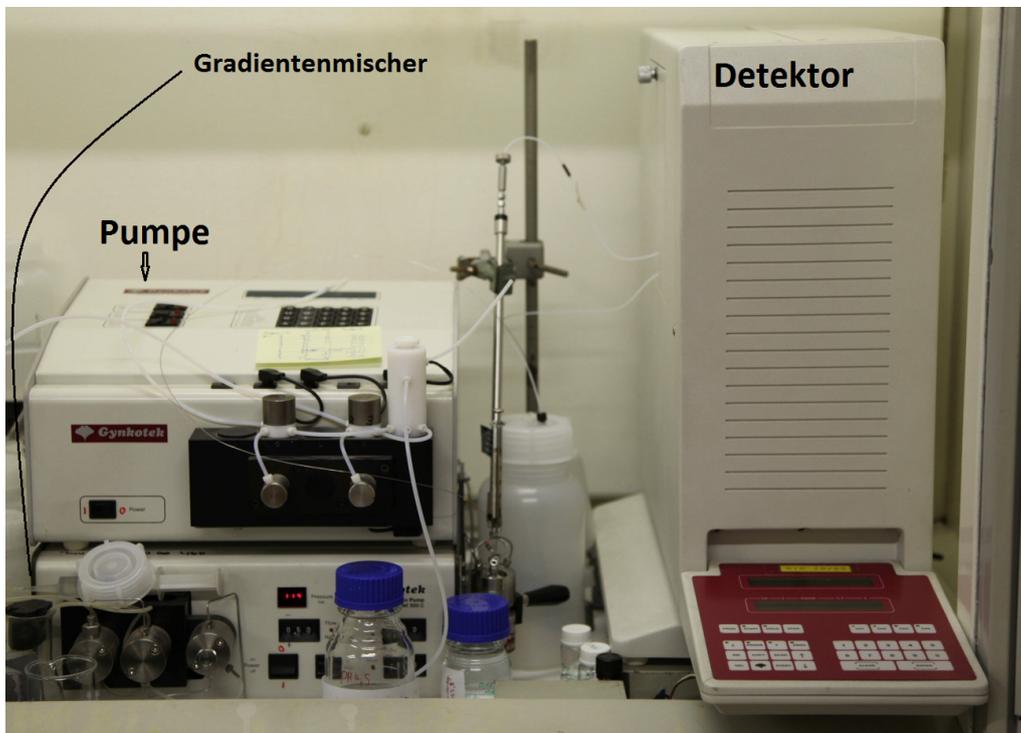


Abbildung 3.1.: Gezeigt ist die HPLC-Apparatur von Gynkotek mit Pumpe, Gradientenmischer und UV/Vis-Detektor. Die Bauteile sind jeweils beschriftet.

Gynkotek stellt keine HPLC-Bauteile mehr her, da die Firma von Dionex aufgekauft wurde. Dionex wiederum ist in das Unternehmen Thermofischer übergegangen, sodass ein Beziehen von Ersatzteilen für die Anlage zum Zeitpunkt der Arbeit vom Hersteller nicht mehr möglich war. Informationen zu einzelnen Bauteilen sind noch in begrenztem Umfang bei Thermofischer vorhanden.

Um eine Trennung auf der Anlage ermöglichen zu können, wurden zwei verschiedene von

3.4. Laufmittelentgasung

der Firma Knauer bezogene Säulen verwendet. Auf der Anlage, mit jeweils einer der beiden Säulen, konnten Laufmittel mit einem pH-Wert zwischen 2 und 8 verwendet werden, ohne die Säulen zu beschädigen. Daher wurden die Laufmittel auf einen pH-Wert in dem Bereich eingestellt und auch nur in diesem eingesetzt. So kam beispielsweise 0,01 molare Malonsäure zum Einsatz, die einen pH-Wert von 2,52 hat. Der pH-Wert der Laufmittel wurde mit einem Titrator der Firma Schott eingestellt. Es handelte sich dabei um einen "TitroLine easy". Weiter sollte der Druck in der Anlage und Säule, abgesehen von Druckspitzen, nicht höher als 400 bar liegen, da hierdurch die Säule ebenfalls Schäden davon tragen können.

3.4. Laufmittelentgasung



Abbildung 3.2.: Gezeigt ist der zur Entgasung der Eluenten benutzte Aufbau mit Pumpe, den darauffolgenden Waschflaschen und der Trockenflasche sowie den beiden Exsikkatoren.

Da in einer HPLC hohe Drücke auftreten, ist es notwendig, die Laufmittel vor ihrem Gebrauch zu entgasen. Werden nicht-entgaste Eluenten verwendet, so können die ansonsten gelösten Gase beim Durchlaufen der Säule und dem dabei auftretenden Druckabfall als Blasen aus dem Laufmittel treten. Die so gebildeten Blasen können den Laufmittelfluss in der Pumpe und der Säule verhindern, wodurch eine Trennung unterbrochen wird, da Gas

3. Technischer Setup

nicht gepumpt werden kann. Passieren die Blasen trotzdem die Säule, so treten Störsignale im Detektor auf, da die Eigenschaften der mobilen Phase geändert werden. Somit wird ein Peak gemessen, der allerdings nicht von einem zu detektierenden Stoff herrührt, sondern von der Gasblase, was eine Verfälschung des Chromatogramms zur Folge haben kann.

Um entgaste Laufmittel bereitstellen zu können, sind die befüllten Vorratsflaschen in einen Exsikkator gestellt und mit einer Vakuumpumpe (Pfeiffer Vacuum) evakuiert worden, bis aus den Eluenten keine Gasblasen mehr aufgestiegen sind. Erst danach wurden die Laufmittel in der Anlage eingesetzt.

Bei dieser Methode der Entgasung sind Laufmittel problematisch, die leicht flüchtige Bestandteile enthalten. Da solche Substanzen schon bei geringem Unterdruck aus dem Gemisch entweichen, können solche Eluenten nicht mit Vakuum entgast werden, da hierbei keine Entgasung, sondern viel mehr eine Verdampfung der Laufmittel ablaufen würde. Um das zu umgehen, wäre eine Spülung der Eluenten mit Helium-Gas sinnvoll, da Edelgase alle anderen gelösten Gase aus der Flüssigkeit verdrängen und sich selbst nicht in den Flüssigkeiten lösen.

Der zur Entgasung verwendete Aufbau ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Links befindet sich die Pumpe, die über einen Schlauch (schwarz) direkt an die Abluftanlage angeschlossen ist, sodass keine giftigen Dämpfe wie beispielsweise gasförmiges Methanol in das Laboratorium gelangen. Auf die Pumpe folgt eine Waschflasche (im Bild von der Pumpe verdeckt), mit der verhindert werden soll, dass aus der Pumpe austretendes Öl in die Exsikkatoren gelangt. An die erste Flasche ist eine Trockenflasche mit Silikagel und eine weitere Waschflasche angeschlossen. Als Letztes sind rechts zwei Exsikkatoren zu sehen, wobei in den Vorderen die gefüllten Vorratsflaschen gestellt werden und der Hintere zur langsamen Evakuierung des vorderen Exsikkators genutzt werden kann. Das Evakuieren des zweiten mit Hilfe des ersten Exsikkators ist in einigen Fällen wichtig, da die Pumpe sehr schnell absolute Drücke von 1000 Pascal und niedriger erzeugt. Das wiederum ist für Laufmittel mit niedrigem Siedepunkt schon ein zu geringer Druck, sodass es sinnvoll ist, schrittweise mit dem hinteren den vorderen Exsikkator zu evakuieren und so den Druck im System wesentlich langsamer zu reduzieren.

4. Experimenteller Teil

4.1. Vorarbeiten und Kalibrierung der Säulen

4.1.1. DC, UV-Spektrum und Löslichkeitsexperimente

DC: Zu Beginn der Arbeit wurden Dünnschichtchromatographien von Uranylacetat sowohl auf Silikagel als auch auf Aluminiumoxid durchgeführt. Dabei sollte der Einfluss verschiedener Laufmittel auf die Fraktionierung des Acetats untersucht werden, weshalb sehr unterschiedliche Chemikalien und Lösungen zum Einsatz kamen. Weiter sollten Anhaltspunkte für ein geeignetes Säulenmaterial gewonnen werden.

Als Eluenten wurden reines Wasser, Methanol oder Ethanol verwendet. Darüber hinaus kamen auch Lösungen von einem oder mehreren Zusätzen wie Zitronensäure, EDTA oder Ameisensäure in destilliertem Wasser, Ethanol oder Methanol zum Einsatz. Da die Platten für einen direkten Gebrauch noch zu breit und zu lang waren, mussten sie vor ihrem Gebrauch zugeschnitten werden.

Tabelle 4.1.: Laufmittel mit Zusätzen und Anzahl der Entwicklungen der jeweiligen DC.

DC-Nummer	Laufmittel	Zusatz	Anzahl der Läufe
DC 15	Methanol	10 mg mL ⁻¹ Zitronensäure	1
DC 18	Wasser	1 mg mL ⁻¹ Zitronensäure	5
DC 19	Wasser	2 mg mL ⁻¹ Zitronensäure	5
DC 20	Wasser	4 mg mL ⁻¹ Zitronensäure	4
DC 21	Wasser	5 mg mL ⁻¹ EDTA	3

4. Experimenteller Teil

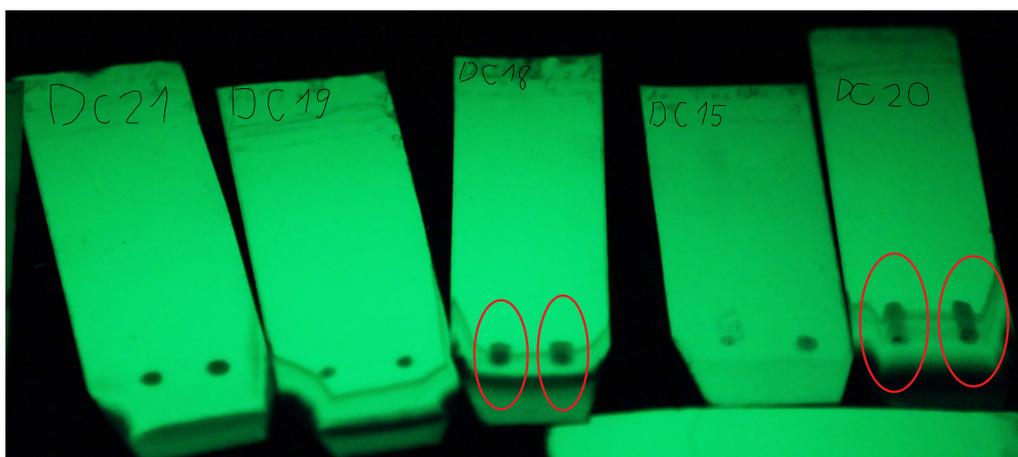


Abbildung 4.1.: Dünnschichtchromatographien von Uranylacetat auf Aluminiumoxid; Zu sehen sind fünf Chromatogramme von Uranylacetat beleuchtet mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm. Die unterschiedlichen Einflüsse des Laufmittels auf die Proben sind ersichtlich. Das bei manchen Proben gebildete Tailing ist rot eingekreist.

Eine Darstellung der erzielten Trennungen ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die abgebildeten DC-Platten sind allesamt mit Aluminiumoxid beschichtet. Welches Laufmittel für das jeweilige Chromatogramm zum Einsatz kam, ist in Tabelle 4.1 verzeichnet. Was bei einem Vergleich von DC 21, 19 und 15 mit DC 18 und 20 auffällt, ist ein bei den Proben DC 18 und 20 aufgetretenes Tailing, was sich in Laufrichtung ausbreitet. Ein solches Tailing kann bedeuten, dass sich ein Teil der Probe im Laufmittel gelöst hat und in Laufrichtung mitgetragen wurde, das DC-Material jedoch überfrachtet war. Dabei könnte es sich zu einem Teil um Uranylacetat handeln. Allerdings zeigte eine Untersuchung mit Ultraviolett (UV)-Licht der Wellenlänge 366 nm, dass ein Teil der Probe sich zwar vom Startpunkt abgelöst hat, jedoch dabei nur einige Millimeter transportiert wurde. Ob sich das Uranylacetat im Tailing befand oder in dem wenig bewegten Teil, konnte nicht abschließend geklärt werden. Was darauf hindeutet, dass das Uranylacetat nur über die kurze Distanz von einigen Millimetern transportiert wurde, war die starke Fluoreszenz der Proben bei 366 nm auf anderen DC-Platten, die sich auch auf den beiden DC-Platten mit Tailing zeigte.

Löslichkeitsexperimente und UV-Spektrum: Für die Versuche mit der HPLC-Anlage ist es wichtig zu wissen, wie sich Uranylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln verhält. Daher wurde dessen Löslichkeit in reinem Methanol und Ethanol, sowie in Ethanol- und Methanol/Wasser-Gemischen, untersucht. Dazu wurde eine Einwaage mit dem jeweiligen Lösungsmittel versetzt. Es konnten jeweils mindestens 10 g L^{-1} Flüssigkeit aufgelöst werden. Weiter ist bekannt, dass in reinem Wasser $76,94 \text{ g L}^{-1}$ Uranylacetat löslich sind [10].

4.1. Vorarbeiten und Kalibrierung der Säulen

Da in der Apparatur zur Detektion des Uranylacetats später ein UV/Vis-Detektor verwendet werden sollte, war eine Probelösung von 10 mg mL^{-1} von Uranylacetat in Wasser hergestellt und ein Absorptionsspektrum aufgenommen worden. Für das Spektrum wurde ein Spectrophotometer U-2000, Baujahr 1990, von Hitachi verwendet. Die Küvetten für das Photometer bestanden aus Quarzglas. Die wässrige Lösung wurde mit Reinstwasser als Referenz auf ihre Transmission in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 370 nm hin untersucht, da der Detektor von Gynkotek eben diesen Wellenlängenbereich abdecken kann. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Daraus ist ein Minimum an Transmission für eine Wellenlänge von circa 237 nm zu entnehmen.

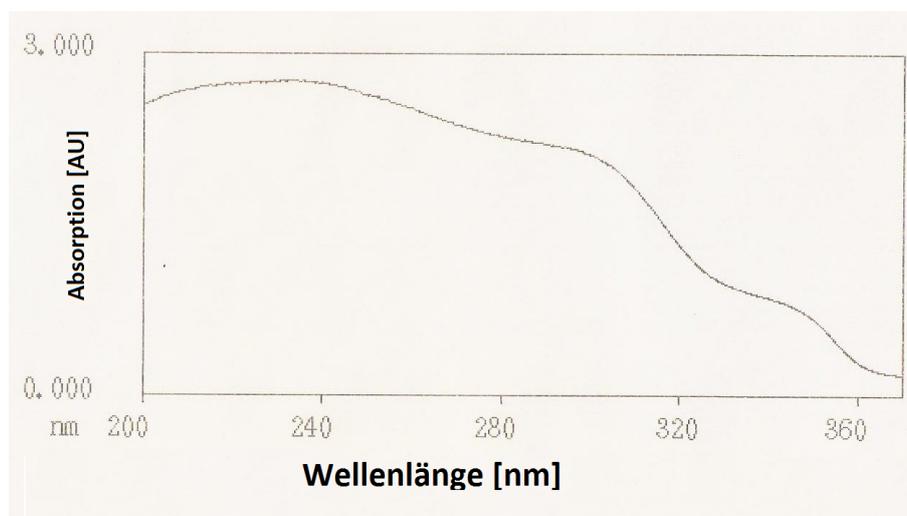


Abbildung 4.2.: Absorptionsspektrum von Uranylacetat;
Das abgebildete Spektrum zeigt das Maximum an Absorption von Uranylacetat für eine Wellenlänge im Bereich von 235 nm bis 239 nm.

4.1.2. Inbetriebnahme der HPLC-Anlage

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wurde für die angestrebte Fraktionierung eine HPLC-Anlage verwendet, die längere Zeit nicht in Betrieb war. Bei längerem Stillstand können sich sowohl die Kapillaren der Apparatur verschließen, als auch die Kolben der Pumpe "festsetzen". Daher sollte bei einer Lagerung gewährleistet sein, dass sich nicht-korrosive Flüssigkeiten in den Bauteilen befinden. Da bei einer ersten Untersuchung keine Flüssigkeit in der Maschine vorhanden war, wurde eine vorsichtige Überprüfung der Funktionstüchtigkeit vorgenommen.

Hierbei stellte sich heraus, dass ein Kolben durch Korrosion oder eingetrocknete Substanzen im Zylinder "festsass". Nach einer Behandlung des Kolbens mit Caramba[®] arbeitete die Anlage erstaunlicherweise einwandfrei. Allerdings war eine Verwendung der Datener-

4. Experimenteller Teil

fassung vom Hersteller Gynkotec nicht mehr möglich. Die Schnittstelle für die verwendete Karte wird heute nicht mehr in Computern verbaut. Daher wurde als Ersatz eine Dataq-USB-Schnittstelle zur Aufnahme des Detektorsignals verwendet.

Um das Signal des Detektors verarbeiten zu können, wurde weiterhin von Rüdiger Sachse eine Software geschrieben, der zu diesem Zeitpunkt technischer Mitarbeiter des IRS war. Da die Software ein Startsignal für die Aufnahme von Daten benötigt, hat Herrn Sachse ein Kabel auf einen Kontakt der "Flow"-Kontrollleuchte gelötet, siehe dazu im Anhang Abschnitt A.1.2. Da die Pumpe, wie auch der Rest der Anlage, funktionstüchtig erschien, wurde die Apparatur in das Isotopenlaboratorium verlegt, um mit aktiven Proben arbeiten zu können. Nach der Verlegung war jedoch durch Testläufe mit Aceton aufgefallen, dass der Detektor nur noch ein sehr kleines Signal lieferte. Durch eine Überprüfung wurde herausgefunden, dass die Linsen der Messzelle des Detektors gerissen waren. Das Problem der gerissenen Linsen ist, wie in Abschnitt A.1.2 beschrieben, behoben worden. Nach Ersetzen der Deuteriumlampe des Detektors lieferte der Detektor ein ausreichend starkes Signal, um eine Fraktionierung beginnen zu können.

4.1.3. Kalibrieren der Säulen

Nachdem die ältere Eurospher-II-Säule in die Apparatur eingebaut worden war, konnte ihre Kalibrierung vorgenommen werden. Die Zusammensetzung der Kalibrierflüssigkeit ist dem von Knauer mitgelieferten Datenblatt entnommen worden und in Tabelle A.2 zu finden. Nach Aufgabe der Probe lieferte der Detektor das in Abbildung 4.3 gezeigte Spektrum. Beim Vergleich des Spektrums der Kalibrierlösung mit dem Spektrum aus dem Datenblatt in Abbildung A.4 fiel jedoch auf, dass der Peak des Thioharnstoffs gegenüber dem Standard stark verbreitert war. Das führte zu der Vermutung, dass die Verbreiterung auf eine Verunreinigung des Thioharnstoffs zurückzuführen sei. Allerdings konnte die Vermutung durch ein Experiment nicht bestätigt werden, für das in der Kalibrierlösung zusätzlich Harnstoff aufgelöst wurde. Dadurch änderte sich das Spektrum jedoch nicht signifikant. Schließlich wurde die Einwaage der Reagentien überprüft und es stellte sich heraus, dass die dreifache Menge an Thioharnstoff zum Einsatz kam, als vorgesehen war. Nach erneutem Ansetzen der Kalibrierlösung ergab sich das in Abbildung 4.4 gezeigte Spektrum. Im Vergleich zum Standard aus Abbildung A.4 liegen die Peaks in Zeit und Form sehr ähnlich und im Rahmen der Toleranz, sodass die Säule nun kalibriert war. Für die Kalibrierung der anderen Säulen ist ähnlich verfahren worden, wobei beim Herstellen der Lösungen zum Kalibrieren auf sorgfältiges Einwiegen der Reagentien geachtet wurde. Die Spektren und deren Vergleich sind im Anhang unter Punkt A.1 zu finden, da eine erneute Diskussion auf die gleiche Weise wie für diese Kalibrierung stattfinden würde.

4.1. Vorarbeiten und Kalibrierung der Säulen

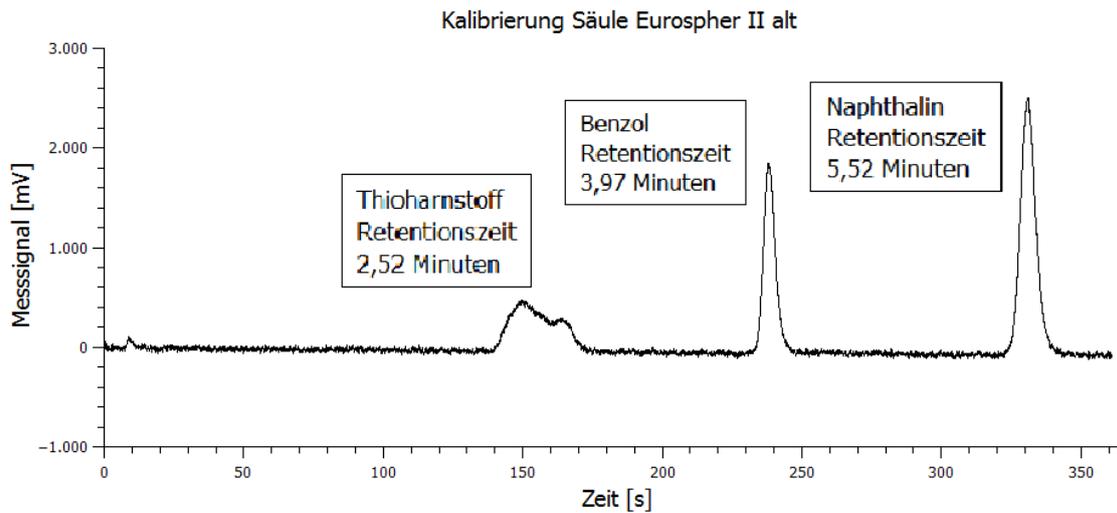


Abbildung 4.3.: Kalibrierspektrum der älteren Eurospher-II-Säule;

In dem Spektrum sind die drei Peaks samt Retentionszeit des Stoffes zu sehen. Die Retentionszeit ist zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Standardspektrum in Minuten angegeben. Auffällig ist der verbreiterte Thioharnstoff-Peak

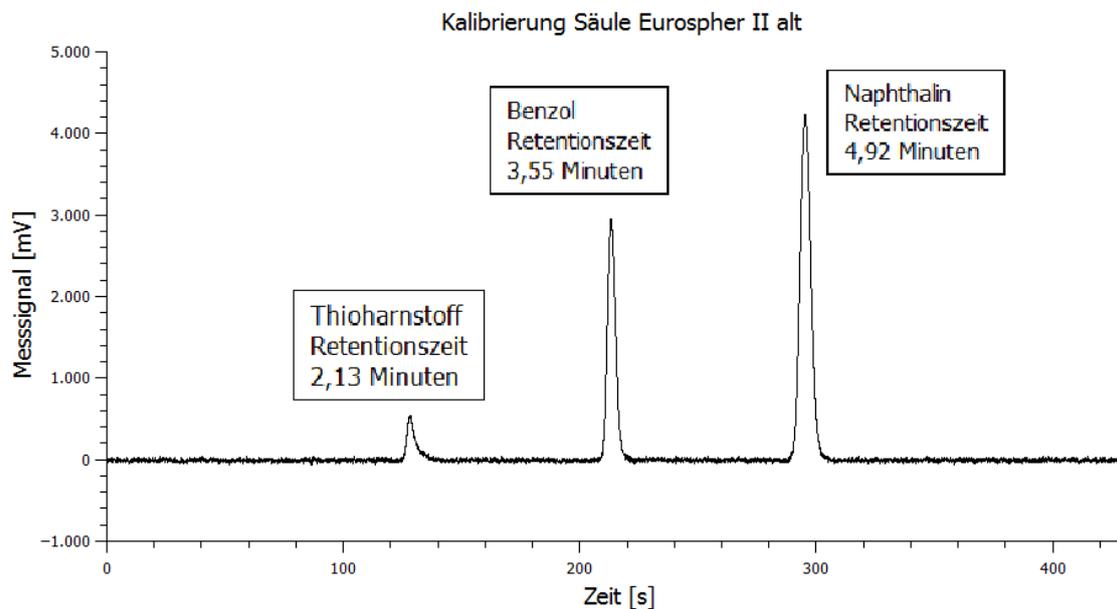


Abbildung 4.4.: Kalibrierspektrum der älteren Eurospher-II-Säule;

In dem Spektrum sind die drei Peaks samt Retentionszeit des Stoffes zu sehen. Die Retentionszeit ist zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Standardspektrum in Minuten angegeben.

4. Experimenteller Teil

4.1.4. Probenvorbereitung

Um das Uranylacetat in der HPLC-Apparatur untersuchen zu können, wurde das Uransalz zu 1 mg pro Probe in 20 ml Glasvials für die ersten beiden Probenreihen eingewogen. Das Salz wurde in verschiedenen Lösungsmitteln aufgelöst. In der ersten Probenreihe kam ein Lösungsmittel zum Einsatz, das zu 50% aus Methanol und zu 50% aus Reinstwasser, sowie einem Zusatz von $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Malonsäure, bestand. Nachdem das Lösungsmittel angesetzt worden war, kam ein Titrator (Firma Schott, TitroLine easy) zum Einsatz, um die Lösungsmittel auf einen pH-Wert von 2,5, 3,5 oder 4,5 einzustellen. Nach Einstellung des pH-Wertes wurde die Einwaage in jeweils 10 mL Flüssigkeit aufgelöst. Nach anschließender Kontrolle des pH-Wertes der Probe stand sie zur Untersuchung bereit.

Tabelle 4.2.: Zugabe an Essigsäure für Probenreihe 3;

Der erste Teil der Tabelle ist bezogen auf einen Liter Probenflüssigkeit, der zweite auf 100 mL. Der dritte Teil beinhaltet das Volumen an Essigsäure, das der Probe zugesetzt wird. Die Konzentration der Essigsäure findet sich in der linken Spalte. V steht dabei für das Volumen. In den Spalten ist als erstes der pH-Wert und danach das Verhältnis von Acetat- zu Uranylionen aufgetragen.

	2-fach	5-fach	10-fach
pH 2,5	11,67 mmol L ⁻¹	58,4 mmol L ⁻¹	105 mmol L ⁻¹
pH 3,5	1,167 mmol L ⁻¹	5,84 mmol L ⁻¹	10,5 mmol L ⁻¹
pH 4,5	0,1167 mmol L ⁻¹	0,584 mmol L ⁻¹	1,05 mmol L ⁻¹
pH 2,5	1,167 mmol	5,84 mmol	10,5 mmol
pH 3,5	0,1167 mmol	0,584 mmol	1,05 mmol
pH 4,5	0,01167 mmol	0,0584 mmol	0,105 mmol
V(1 mol L⁻¹) für 2,5	1,167 mL	5,84 mL	10,5 mL
V(0,1 mol L⁻¹) für 3,5	1,167 mL	5,84 mL	10,5 mL
V(0,01 mol L⁻¹) für 4,5	1,167 mL	5,84 mL	10,5 mL

In der zweiten Probenreihe kam ein Lösungsmittel aus 50% Methanol und 50% Reinstwasser zum Einsatz, um herauszufinden, in wie weit eine Zugabe von Malonsäure die Zusammensetzung der Probe in den erhaltenen Spektren beeinflusst. Die dritte Probenreihe diente der Untersuchung des Einflusses einer erhöhten Acetationenkonzentration in den Proben. Hierzu wurde das Uranylacetat, unter Zugabe von Essigsäure, in Reinstwasser

4.2. Aufnahme und Auswertung der Spektren

aufgelöst. Danach erfolgte eine Einstellung des pH-Wertes mit Hilfe des Titrators (Schott, TitroLine easy). Die Zugabe der Essigsäure erfolgte nach Tabelle 4.2, wobei der Errechnung der Menge an Essigsäure das Massenwirkungsgesetz 4.1 zugrunde gelegt wurde. Das Gesamtvolumen der Proben betrug danach jeweils 100 mL. Das jeweilige Verhältnis setzt den Gesamtacetatgehalt der Probe in Bezug zum Gehalt an Uranylionen. Bei der Errechnung wurde berücksichtigt, dass vom Uranylacetat schon jeweils 2 Acetationen in der Probe vorhanden sind. Mit einer Verzehnfachung des insgesamt vorhandenen Acetats waren am Ende folglich 20 mal so viel Acetat- wie Uranylionen in der Probe vorhanden.

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OAc^-)}{c(HOAc)} \quad (4.1)$$

4.2. Aufnahme und Auswertung der Spektren

Die zur Untersuchung vorbereiteten Proben wurden nach einem festen Schema analysiert. Das Vorgehen zur Datenaufnahme steht in Abschnitt A.3 beschrieben. Der Erfassung der Spektren ist das Einschalten und Aufwärmen des Detektors vorangegangen. Da der Detektor ohne Vorlaufzeit eine Drift im Signal aufwies, wurde er jeweils in etwa eine Stunde vor Beginn der Messungen in Betrieb genommen.

Die Auswertung der Versuche orientiert sich am für die Proben verwendeten Lösungsmittel. Weiter findet eine Unterteilung der Versuche nach ihrer Funktion statt. Die nicht in wässrigem Medium erstellten Proben werden in Abschnitt 4.2.1 ausgewertet. Sie dienen der Unterstützung der Auswertung der in Wasser angesetzten Proben, welche im darauf folgenden Abschnitt 4.2.2 analysiert werden.

4.2.1. In Laufmittel gelöste Proben

Für die Auswertung der wässrigen Proben ist von Interesse, wie sich das Uranylacetat im Laufmittel löst und welche Reaktionen es mit diesem eingeht. Dazu wurden die vorbereiteten Proben analysiert und Spektren aufgenommen.

Das richtige Laufmittel: Zuerst musste für die späteren Experimente ein geeignetes Laufmittel gefunden werden. Dazu wurde die Zusammensetzung des Eluenten mit dem Gradientenmischer variiert. Ein Konzentrationsgradient fand dabei keine Verwendung, da ein Gradient für die Aufnahme der Spektren zu Probenreihe drei nicht eingesetzt werden

4. Experimenteller Teil

konnte. Als Laufmittel wurden diverse Mischungsverhältnisse von Wasser, Methanol, Malonsäure und auch Zitronensäure untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass Reinstwasser allein als Eluent nicht benutzt werden kann, da die Probe auch nach einer Elutionszeit von einer Stunde nicht von der Säule eluiert werden konnte. Mit einem Wasser-Methanol-Gemisch war es möglich, die Probe von der Säule zu lösen, jedoch war es mit den verwendeten Proben nicht möglich, sie in mehrere Fraktionen zu trennen.

Daher wurde dazu übergegangen, mit organischen Liganden eine Trennung zu erproben. Einige der vorgenommenen Messungen sind in Spektrum 4.5 abgebildet. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass eine Mischung aus 0,01 molarer Malonsäure und Methanol im Gegensatz zu anderen Mischungen mehr als einen Peak erzeugt. Bei allen untersuchten Laufmitteln war das Ergebnis von diesem Mischungsverhältnis das Beste. Die Versuche mit Zitronensäure lieferten einen einzigen, flachen und breiten Peak, der auch unter Zugabe von Methanol keine auswertbaren Ergebnisse lieferte, weshalb eine Verwendung von Zitronensäure verworfen wurde. Das von hier an verwendete Laufmittel bestand jeweils zu 50% aus Methanol und 0,01 molarer Malonsäure.

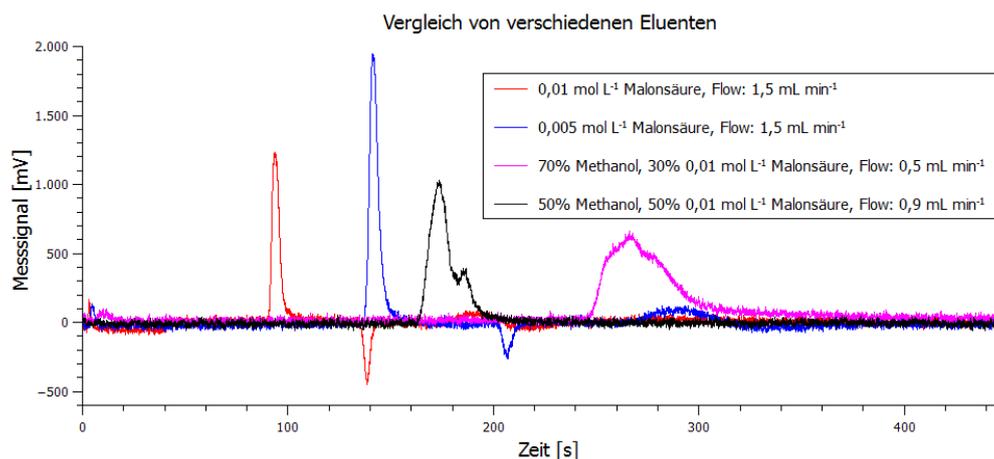


Abbildung 4.5.: Spektrum von Uranylacetat von verschiedenen Laufmitteln. Die Flussrate ist ebenfalls variiert worden.

Kalium- und Uranylнитrat: Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, zu welcher Zeit Uranylacetat-Komplexe von der Säule eluiert werden, ist eine Kenntnis des Untergrundsignals der Proben wichtig. Hierdurch können durch Acetat gebildete Peaks von solchen unterschieden werden, die durch Uranylhydrolyse- oder Uranylmalonat-Spezies verursacht werden. Dazu wurde ein Spektrum von in Laufmittel gelöstem Uranylнитrat aufgenommen, was mit einem Spektrum von Kaliumnitrat verglichen wird. Die übereinander gelegten Spektren sind in Abbildung 4.6 zu sehen, das Differenzspektrum ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der resultierende einzelne Peak des Spektrums könnte durch freies Uranyl hervorgerufen

werden, da die Probe bei einem pH-Wert von 3,5 untersucht wurde. Bei einem Vergleich mit dem Speziationsplot A.16 ist bei Nichtbeachtung der abgebildeten, ohnehin geringen Uranylacetat-Spezies zu sehen, dass freies Uranyl bei pH 3,5 alle weiteren Spezies dominiert. Der zweite entstehende "Peak" im Differenzspektrum kann darauf zurückgeführt werden, dass die Säule mit Uranylionen überfrachtet sein könnte, wodurch ein "Tailing" hervorgerufen wird. Es könnten auch viele kleine Peaks zu einem großen, einhüllenden Gesamtpeak zusammenfallen, was von ersterem nicht zu unterscheiden wäre. Allgemein ist das Auftreten eines solchen "Tailings" in nahezu allen von Uranylacetat und Uranylнитrat aufgenommenen Spektren zu beobachten. Durch das Tailing entsteht bei der Differenzbildung ein weiterer Peak, der im ursprünglichen Spektrum so nicht vorhanden war.

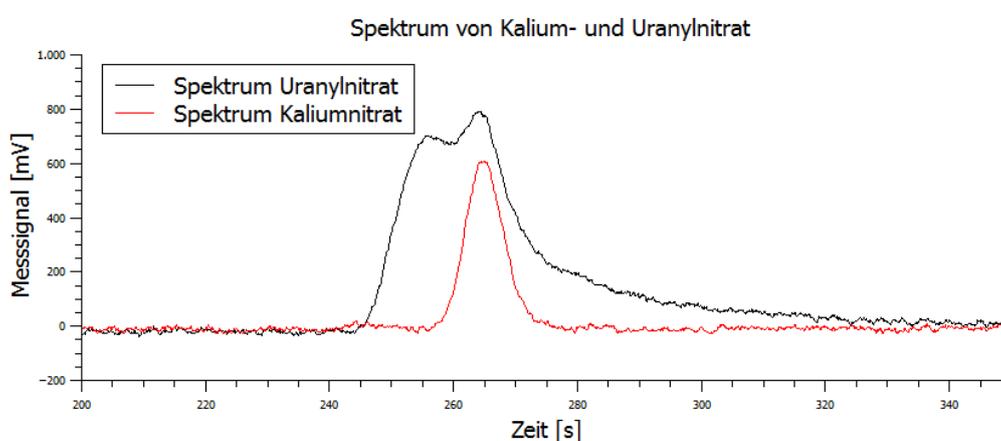


Abbildung 4.6.: Spektrum von Uranyl- und Kaliumnitrat aufgenommen mit der neuen Eurosphere-II-Säule. Abgebildet ist ein Ausschnitt der beiden Spektren. Die Proben sind jeweils in Laufmittel mit einem pH-Wert von 3,5 angesetzt worden.

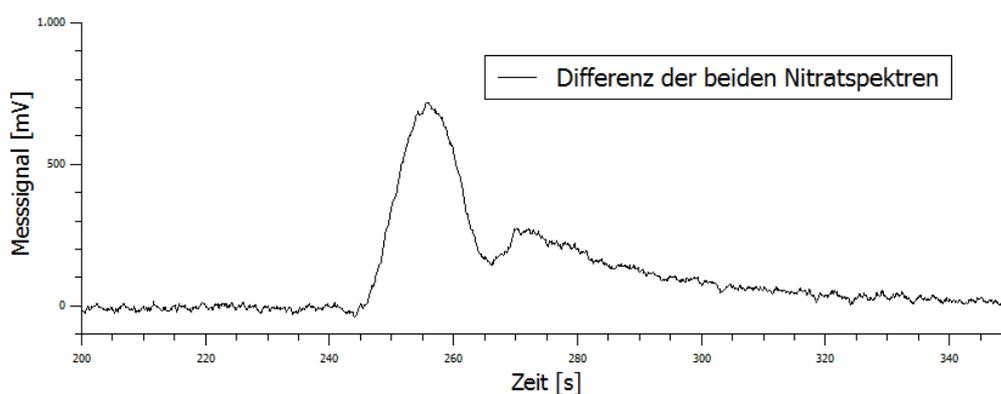


Abbildung 4.7.: Zu sehen ist die Differenz der in Abbildung 4.6 dargestellten Spektren von Uranyl- und Kaliumnitrat. Der Ausschnitt zeigt den deutlich erkennbaren Peak bei etwa 256 Sekunden.

4. Experimenteller Teil

4.2.2. Wässrige Proben

Alle in diesem Abschnitt gezeigten Spektren wurden mit einer Wellenlänge von 237 nm bei einer Flussrate von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ aufgenommen. Die verwendeten Eluenten bestanden zu 50% aus Reinstwasser und zu 50% aus Methanol, sowie $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Malonsäure. Die Eluenten sind je nach Ausgangs-pH-Wert entweder mit $0,05$ molarer Salzsäure oder Natronlauge mit einem Titrator (Schott, TitroLine easy) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt worden. Der Einsatz eines Gradienten war für diese Probenreihe nicht möglich, da der pH-Wert, der für diese Proben konstant gehalten werden soll, beim Mischen der Flüssigkeiten nicht gleich geblieben wäre.

Die Proben, jeweils 10 mg Uranylacetat, sind in Reinstwasser mit einem Zusatz von Essigsäure gemäß Tabelle 4.2 und Titration mit Salzsäure oder Natronlauge hergestellt worden. Somit lag die Uranylionenkonzentration aller Proben bei $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$. Das Gesamtvolumen betrug 100 mL pro Probe. Nach Analyse der Proben ergaben sich die für den jeweiligen pH-Wert dargestellten Spektren. Dabei sind jeweils die Spektren der Proben mit gleichem pH-Wert zu einem Spektrum zusammengefasst worden, um einen Vergleich zu erleichtern. Es ist jeweils ein Bereich von 200 bis 350 Sekunden gezeigt. Die vollständigen Spektren finden sich im Anhang unter Punkt A.2.

pH 2,5

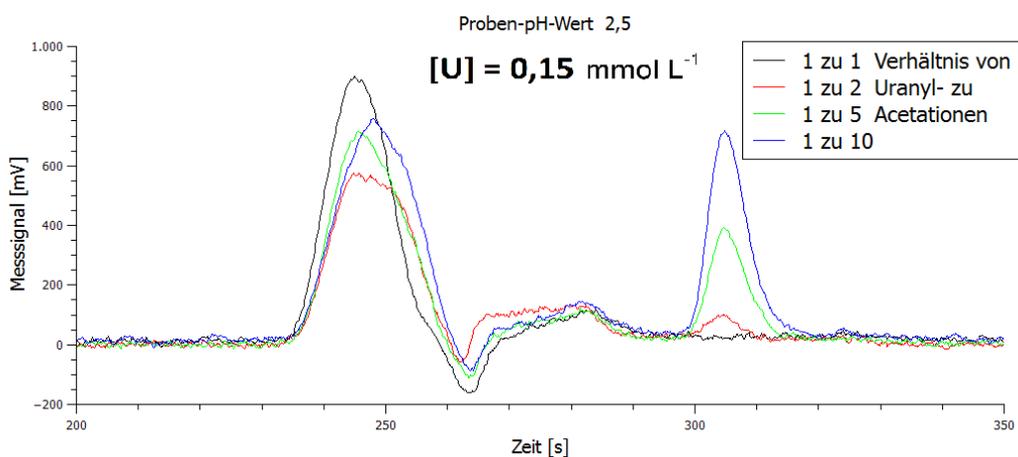


Abbildung 4.8.: Spektrum von Uranylacetat aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Zu sehen ist ein Ausschnitt der Spektren der vier Proben mit einem pH-Wert von 2,5. Im Bereich von 300 bis 320 Sekunden ist ein mit zunehmender Acetatkonzentration wachsender Peak zu sehen.

Das für den pH-Wert 2,5 angefertigte Diagramm zeigt die Graphen der vier Proben (vgl. Abbildung 4.8). Im Bereich von 200 bis 290 Sekunden zeigen die Spektren einen ähnlichen Verlauf, wobei Abweichungen zu erkennen sind, die keinem festen Muster zu folgen scheinen. Allerdings zeigt sich im Bereich von 300 bis 320 Sekunden, wie mit wachsender Konzentration an Acetationen in den Proben zuerst ein flacher Peak entsteht und die Fläche der Peaks mit wachsender Konzentration zunimmt. Dabei beträgt die Retentionszeit der Peaks 305 Sekunden. Die Fläche unter dem letzten Peak, für das Verhältnis eins zu zehn, beträgt in etwa 39200 mVs. Bei dem Peak könnte es sich entweder um die reine Essigsäure oder um eine oder mehrere Uranylacetat-Spezies handeln. Was von beidem für den Peak verantwortlich sein könnte, wird in der angeschlossenen Diskussion erläutert.

pH 3,5

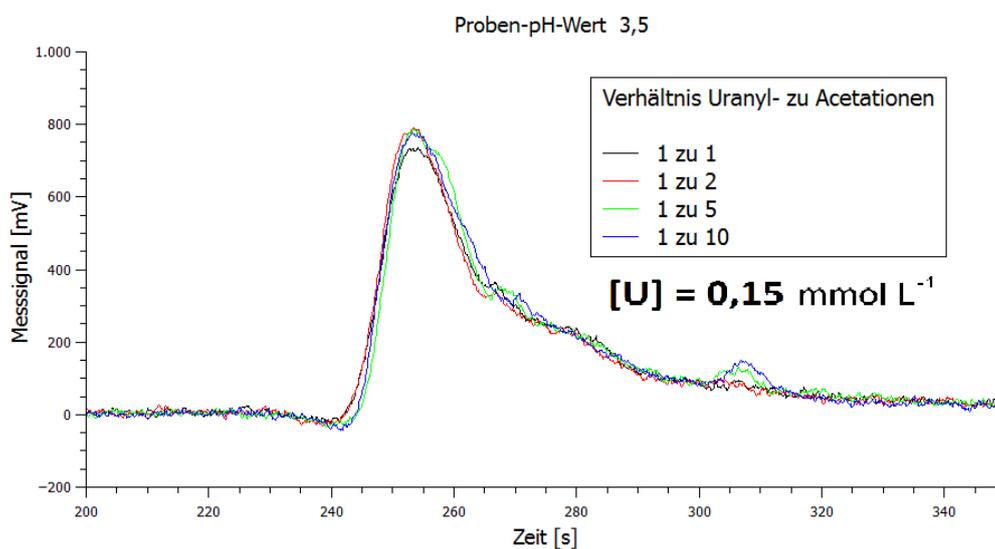


Abbildung 4.9.: Spektrum von Uranylacetat aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Gezeigt ist ein Ausschnitt der Spektren der vier Proben mit einem pH-Wert von 3,5. Im Bereich von 300 bis 320 Sekunden ist zu sehen, wie sich mit zunehmender Acetationenkonzentration ein weiterer Peak bildet.

Bei der Untersuchung der Proben mit einem pH-Wert von 3,5 ergeben sich die in Abbildung 4.9 dargestellten Spektren. Sie zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die Spektren zu pH 2,5, wengleich sie eine völlig andere Form haben. Zu Beginn ist Rauschen zu sehen, an das sich ein großer Peak anschließt. Die Retentionszeit beträgt in etwa 253 Sekunden, wobei die Peakfläche sehr breit ist und in ein weites Tailing übergeht, dass erst bei Sekunde 320 vollkommen im Untergrundrauschen verschwindet. Bei 305 Sekunden zeigt sich, wie bei der Untersuchung der Probe zu pH 2,5, ein mit zunehmender Acetatkonzentration

4. Experimenteller Teil

wachsender Peak. Allerdings ist die Zunahme weit geringer als bei pH 2,5. So beträgt die Fläche unter dem Peak für das Verhältnis eins zu zehn in etwa 6500 mVs, was im Vergleich zum Peak von pH 2,5 in etwa einem sechstel der Fläche entspricht (beide Male auf den Peak des Spektrums zum zehnfachen Acetatgehalt bezogen).

pH 4,5

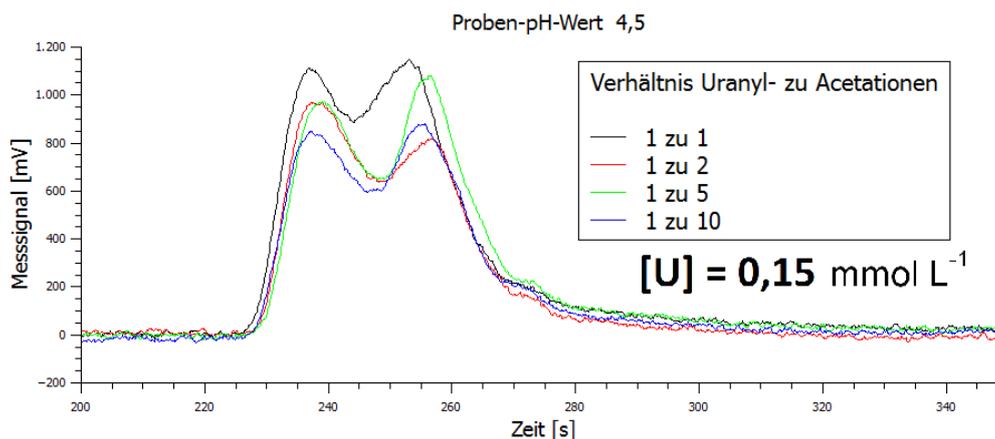


Abbildung 4.10.: Spektrum von Uranylacetat aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Zu sehen ist ein Ausschnitt der Spektren der vier Proben mit einem pH-Wert von 4,5. Es ist ein Doppelpack zwischen 220 und 260 Sekunden zu erkennen.

Das Spektrum in Abbildung 4.10 zeigt einen Doppelpack im Bereich von 220 bis 260 Sekunden, der in ein schnell abfallendes Tailing übergeht. Der in den Spektren der pH-Werte 2,5 und 3,5 mit einer Retentionszeit von 305 Sekunden auftretende Peak ist nicht zu beobachten, bei zunehmender Acetationenkonzentration in den Proben zeigt sich nur noch Rauschen in allen vier Probenspektren. Die Differenzen der Doppelpacks zwischen den einzelnen Spektren folgt wie bei pH 2,5 keinem festen Muster und ist eher auf natürliche Schwankungen zurückzuführen, als dass hier ein Effekt der Essigsäure zu vermuten wäre. Die Retentionszeit des ersten Peaks beträgt 237 Sekunden, die des zweiten Peaks zwischen 253 bis 255 Sekunden. Die zeitlichen Differenzen können möglicherweise auf den die Daten erfassenden Computer zurückgeführt werden (vergleiche dazu den folgenden Absatz der Diskussion).

5. Diskussion

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 4.2.2 angedeutet, ist eine Zuordnung von Variationen der einzelnen Spektren zu einer bestimmten Ursache nicht immer möglich. Hier spielen oft mehrere Faktoren eine Rolle. So kann die Abweichung der Spektren für pH 2,5 und 4,5 im Bereich von 230 bis 280 Sekunden durch Schwankungen im Druck begründet liegen (vgl. Abbildung 4.8 und 4.10). Auch wurden nicht alle Spektren am selben Tag erstellt. Weiter ist eine natürliche Variation dadurch gegeben, dass die vom Computer für die Spektren vorgegebene Zeit läuft nicht gleichmäßig abläuft, sodass bei einigen Spektren mehr Messwerte pro Sekunde aufgenommen wurden, als bei anderen. Dadurch kann es vorkommen, dass die Spektren in ihrem Verlauf in einem Bereich gut übereinstimmen, sie jedoch an einer anderen Stelle, aufgrund einer Variationen der Zeit, einen verschiedenen Verlauf annehmen. Somit können Peaks zeitlich verschoben oder verzerrt dargestellt werden und Spektren sehr unterschiedlich aussehen, obwohl sie es in Wirklichkeit nicht sind.

Nach Analyse des jeweiligen Spektrums für pH 2,5 und 3,5 hat der jeweils erste Peak im Spektrum eine R_t von 253 bis 255 Sekunden. Dieser könnte, in Bezug auf das Experiment mit Uranyl nitrat (vgl. Abschnitt 4.2.1), als ein Peak von freiem Uranyl aufgefasst werden. Laut den Speziationsplots A.14 und A.16 bildet das freie Uranyl in der mobilen Phase durch den relativ niedrigen pH-Wert die dominierende Spezies, was auch an anderer Stelle das Ergebnis war [18].

Im Spektrum zu pH 4,5 geht diesem ein Peak mit einer R_t von 235 Sekunden voraus. Aus dem Speziationsplot A.18 zu pH 4,5 geht hervor, dass bei diesem pH-Wert unter Zugabe von $1,05 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure, die dominierenden Spezies nach freiem Uranyl dessen Hydrolyseprodukte sind, was auch aus anderen Untersuchungen hervorgeht [8].

Bei etwa 305 Sekunden ist in den Spektren für pH 2,5 und 3,5 zu beobachten, wie sich mit zunehmender Essigsäurekonzentration in den Proben ein Peak bildet. Die Peakfläche ist bei einem pH-Wert von 2,5 im Vergleich zu pH 3,5 etwa sechs mal so groß, jeweils auf das Verhältnis eins zu zehn bezogen. Im Spektrum für pH 4,5 ist an dieser Stelle kein Peak mehr zu finden. Das Erscheinen der Peaks bei 305 Sekunden und das Abnehmen der Peakfläche von pH 2,5 zu 3,5 hin deuten auf eine Abnahme der beobachteten Substanz in den Proben mit wachsendem pH-Wert hin.

5. Diskussion

Wird nun das durch die Essigsäure erzeugte Signal unter die Spektren gelegt, so zeigt sich, dass ein Großteil des Signals durch die anfangs in großer Konzentration vorhandene Essigsäure hervorgerufen wird. Weiter nimmt ihre Konzentration von pH 2,5 zu pH 4,5 hin stark ab (vgl. dazu Tabelle 4.2). Nach Differenzbildung im Spektrum zu pH 2,5 bleibt ein Signal übrig, in dem vom zweiten großen Peak nur noch eine kleine Spitze übrig bleibt (vgl. dazu Abbildungen A.6 und A.7).

Sofern das verbleibende Restsignal des Peaks nicht im Rauschen des Detektors begründet liegt, könnte es sich dabei um eine Spezies von Uranylacetat handeln, die zu einem sehr geringen Teil in der umgebenden Essigsäure gebildet wird. Dies legt auch der Speziationsplot zu pH 2,5 im Laufmittel A.14 nahe, sodass die Spezies in einer sehr geringen Konzentration gemessen werden könnte, was auch mit anderen Untersuchungen Übereinstimmung finden würde [17].

Im Differenzspektrum der Spektren zu pH 3,5 ist kein Peak mehr vorhanden. Es wurden jeweils die Spektren mit zehnfachem Acetatgehalt mit und ohne Uranylacetat betrachtet. Der einzige verbleibende Peak weist in allen Spektren ein gleichbleibendes Tailing auf, was darauf hindeutet, dass hier eine mögliche Uranylacetat-Spezies nicht mehr gemessen werden kann. Somit bleibt allein das Spektrum zu pH 2,5, in dem ein möglicher Hinweis auf eine Uranylacetat-Spezies zu finden ist.

Neben den vorangegangenen Ausführungen ist zu beachten, dass die Aussagen der Speziationsplots nicht unbedingt das tatsächliche Verhalten der Substanzen auf der Säule widerspiegeln, da auf der Säule weder die Uranyl- noch die Acetatkonzentration konstant ist. Diese Bedingungen können allerdings nicht in die Plots mit einbezogen werden, weshalb deren Aussagen nicht in vollem Umfang ein Abbild der real ablaufenden Prozesse sind. Weiter wurden für die Speziationsplots die Ionenstärken und mögliche Fällungen von Stoffen nicht mit einbezogen. Somit können nur Vermutungen über die Aussagen der Spektren unter Einbezug der Plots vorgenommen werden.

6. Ausblick

Da die HPLC allein nur ein Trennverfahren ist, müsste für eine Zuordnung der Peaks zu bestimmten Substanzen eine Kalibrierung der verwendeten Säule vorgenommen werden. Dazu kann eine Kopplung mit einem oder mehreren Analyseverfahren erfolgen.

An dieser Stelle könnte eine Kopplung mit einer MS Ergebnisse liefern, indem einzelne Fraktionen in ein Massenspektrometer gegeben und auf ihre Bestandteile hin untersucht werden. Dass eine Untersuchung von Uran in einer MS möglich ist, wurde bereits experimentell gezeigt [18]. Hier wurde Uranyl auf die Bildung von Hydrolyse-Spezies hin untersucht, was in Anbetracht der Speziationsplots auch in diesem Experiment mit großer Wahrscheinlichkeit eine Rolle spielt. Neben einer MS könnten hier ebenso Experimente mit Affinitätsselektrophorese Ergebnisse liefern [17]. Auch wäre ein Einsatz von Raman- oder Infrarotspektroskopie möglich, um bestimmte Spezies zu analysieren, insbesondere die Uranylacetat-Spezies [14].

Neben der Nutzung anderer Verfahren, könnte auch ein Multiarray-Detektor bei einer Analyse der Substanzen hilfreich sein. Mit einem solchen Detektor können gleichzeitig mehrere Spektren aufgenommen werden. Dadurch ist es möglich, Substanzen voneinander zu unterscheiden, auch wenn sie zur gleichen Zeit durch den Detektor fließen. Nach einer Kalibrierung der Säule wäre eine Zuordnung von einem Peak zu einer Substanz möglich. Da die Säule bisher unkalibriert ist, können bislang nur Vermutungen über die vorhandenen Spezies abgegeben werden.

Weiter konnte mit der HPLC bisher nur eine mäßige Auflösung der Peaks für die in Lösung befindlichen Verbindungen erzielt werden, was sich in einer Tailingbildung der Peaks zeigt. Daher wären weitere Untersuchungen auch dahingehend nötig, dass die Auflösung des Verfahrens verbessert wird. Hierzu sollten die Proben mit anderem Säulenmaterial oder modifizierten Laufmitteln analysiert werden. Unter Einbezug der Erkenntnisse der DC könnten Ergebnisse mit einer auf Aluminiumoxid basierenden Säule erzielt werden (vgl. dazu Abschnitt 4.1.1).

Bei Verwendung der Säule des Typs Eurospher II könnte eine Änderung der Eluenten zu einem Gemisch, basierend auf Essigsäure mit oder ohne Methanol, hin erfolgen. Dadurch wäre die Konzentration an Essigsäure auf der gesamten Säule bekannt, wodurch übersichtlichere Speziationsplots möglich wären. Darüber hinaus würden keine weiteren

6. Ausblick

Carbonsäuren in das System mit eingebracht, was eine Analyse weiter erleichtern würde. Des Weiteren könnten Versuche einer Fraktionierung mit Zitronensäure unternommen werden, wobei jedoch vermutlich ein ähnliches Problem wie mit der Malonsäure bestünde. Es wäre darüber hinaus interessant, gesammelte Fraktionen ein- oder mehrmals durch die Säule laufen zu lassen, um eine mögliche Zersetzung der gesammelten Fraktionen beobachten zu können.

Schlussendlich bleibt offen, ob eine Fraktionierung von Uranylacetat mittels einer HPLC möglich ist. Es deutet jedoch vieles darauf hin, dass bei einer Verfeinerung des Verfahrens entsprechende Ergebnisse erzielt werden könnten. Hier besteht noch weiterer Bedarf an Experimenten, um zu überprüfen, ob eine Verbesserung des Verfahrens möglich ist.

A. Anhang

A.1. Die Apparatur

A.1.1. Inbetriebnahme und Arbeiten außerhalb des Kontrollbereichs

Nach langem Stillstand wurde die HPLC-Apparatur aus dem Lager in ein Labor verlegt, um sie zusammenzusetzen und auf ihre Funktionsfähigkeit zu testen. Nach der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Inbetriebnahme wurden Untersuchungen mit Aceton als Probe in reinem Wasser vorgenommen, wobei das Resultat reproduzierbare Peaks waren. Dazu wurde eine alte, noch an der Pumpe befindliche Säule der Firma Merck verwendet, die noch vor der Stilllegung 1994 angebracht worden war.

Da die Maschine samt Auswerteprogramm nach der Inbetriebnahme bereitstand, erfolgte in Einzelteilen (Pumpe, Gradientenmischer, Detektor) die Verlegung in den Keller des Kontrollbereichs, wo die Apparatur in einem Abzug zusammengesetzt werden konnte. Der PC zur Datenaufnahme wurde über ein verlängertes USB-Kabel mit dem Analog-Digitalwandler von Dataq verbunden und es wurden Messversuche vorgenommen. Hierbei kam als Vergleich ebenfalls eine Probe aus in reinem Wasser gelöstem Aceton zum Einsatz. Allerdings war das erhaltene Signal um einen Faktor 10 kleiner als vor der Demontage, sodass nach Fehlerquellen gesucht wurde.

Bei der Untersuchung der Messzelle fiel auf, dass die Linsen dieser in mehrere Einzelteile zerbrochen waren und somit der vorgesehene Strahlengang im Detektor vom Licht nicht mehr durchlaufen werden konnte. Um den Defekt zu beheben, wurde nach passenden Linsen gesucht. Da, abgesehen von Sonderanfertigungen, keine geeigneten Linsen zu kaufen waren, wurde das Problem, wie im folgenden Abschnitt A.1.2 beschrieben, behoben.

Nach der erfolgreichen Kalibrierung der neuen Säulen folgten die in Kapitel 4 beschriebenen Versuche und Ergebnisse.

A.1.2. An der Anlage vorgenommene Modifikationen

An die Pumpe ist außen eine graue Kunststoffplatte angebracht worden, die dazu gedacht war, daran Säulen zu befestigen. Diese Funktion wurde jedoch nicht weiter genutzt, da es sinnvoller ist, Säulen senkrecht oder wenigstens mit der Laufrichtung nach oben zu befestigen, da auf diese Weise entstehende Gasblasen nach oben weggedrückt werden können und auch leichter von selbst nach oben steigen. So verlassen die Blasen die Säule, im Vergleich zu einer horizontalen Anbringung, schneller.

Weiter wurde im Inneren der Pumpe, wie schon zu Beginn von Abschnitt 4.1.2 beschrieben, an die Platine mit den Kontrolllampen für Druck und Laufmittelfluss an die Kontakte der Lampe "Flow" ein Kabel angelötet. Das Kabel wurde durch den Kabelkanal an der Rückseite der Pumpe herausgeführt, um es an die Dataq-USB-Schnittstelle anzuschließen. Über dieses Kabel wird dem Programm ein Spannungssignal erteilt, Messwerte zu erfassen oder dieses zu unterlassen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Lampe brennt, wenn die Pumpe außer Betrieb ist. Das Signal des An- und Abschaltens der Pumpe gibt dem Messprogramm den Befehl, Daten zu erfassen, sobald die Lampe erlischt. Springt die Lampe an, wird die Datenerfassung unterbrochen.

Im UV/Vis-Detektor ist die Messzelle dahingehend verändert worden, dass nach der Zerstörung der Linsen die Linsenfassung nachgearbeitet wurde, damit Linsen größeren Durchmessers hineinpassen. Das Problem war beim Beschaffen neuer Linsen, dass die Alten einen Außendurchmesser (AD) von 5 mm aufwiesen, neue Linsen mit einer Brennweite zwischen 15 und 20 mm allerdings nur mit einem Außendurchmesser von minimal 6 mm erhältlich waren. Somit wurde die Fassung von der Werkstatt geweitet, dass plankonkave Linsen mit einem AD von 6 mm verwendet werden konnten. Die von Edmund Optics bestellten Linsen hatten eine Brennweite von 18 mm bei einem Durchmesser von 6 mm und bestanden aus unbeschichtetem Quarzglas.

A.1.3. Verwendetes Säulenmaterial

Es kamen zwei Säulentypen zum Einsatz, wobei beide von der Firma Knauer bezogen worden sind. Der eine Säulentyp ist mit Nucleosil, der andere mit Eurospher II bezeichnet. Die beide Säulenarten basieren auf sphärischem Silikagel. Durch das unterschiedliche Endcapping wechselwirken die Säulen auf verschiedene Art und Weise mit dem Laufmittel und der Probe. Die Sulfonsäuren dienen als Ionenaustauscher, die C-18-Ketten hingegen als unpolare Beschichtung des Silikagels. Die alte und die neue Eurospher-II-Säule, die in den Bildunterschriften erwähnt werden, unterscheiden sich lediglich in ihrem Produktionsdatum, sind folglich größtenteils identisch.

Tabelle A.1.: Verwendete Säulen und deren Eigenschaften;
In den Spalten sind die Säulentypen, in den Zeilen die Spezifikationen aufgelistet.

Säulentyp	Eurospher II	Nucleosil
genaue Bezeichnung	100-5 C18 A	100-5 SA
Säulenart	Reversed Phase	Reversed Phase
Säulenmateriel	Kieselgel	Kieselgel
Endcapping	C-18-Ketten	Sulfonsäuren
Länge	250 mm	30 mm
Querschnitt	4 mm	4 mm

A.1.4. Kalibrierung der Säulen Nucleosil und der zweiten Eurospher II

Beim Kalibrieren der weiteren Säulen wurde genauso vorgegangen, wie es in Abschnitt 4.1.3 beschrieben steht.

Tabelle A.2.: Daten der Kalibrierungen;

Die Tabelle enthält sowohl die Zusammensetzung der Laufmittel und Proben als auch die Einstellungen der Pumpe und des Detektors für die Kalibrierläufe.

Säulentyp	Eurospher II	Nucleosil
Proben- zusammensetzung	Benzol Naphthalin Thioharnstoff	Guanosin Uridin
Lösungsmittel	Laufmittel	Wasser
Laufmittel	80% Methanol 20% Wasser	0,15 mol L ⁻¹ Natrium- dihydrogenphosphat
Pumpenparameter		
Flussrate	0,5 mL min ⁻¹	0,1 mL min ⁻¹
Druck	150 bar	14 bar
Detektionswellenlänge	254 nm	254nm

Zuerst wurde eine Lösung hergestellt, die für die jeweilige Säule verwendet werden sollte. Dann wurde die Apparatur nach Einbau der jeweiligen Säule mit dem für die Kalibrierung genutzten Laufmittel gespült. Anschließend konnte die Untersuchung der Probe beginnen. Die Zusammensetzung der Laufmittel und Proben, sowie die Einstellungen der Anlage, sind Tabelle A.2 zu entnehmen.

A. Anhang

Die Spektren der Kalibrierungen sind in den Abbildungen A.1 (Säule Nucleosil) und A.2 (Säule Eurospher II) dargestellt. Die Spektren stimmen mit den Vorgegebenen überein. Daher konnten alle Säulen für den Versuch genutzt werden. Die abweichende Form des Peaks vom Thioharnstoff von Spektrum A.2 im Vergleich zum Spektrum der älteren Eurospher-II-Säule in Abbildung 4.4 ist dadurch zu erklären, dass die Säulen zwar das gleiche Material im Inneren besaßen, allerdings dessen Packung, Dichte und Zusammensetzung leicht variierte.

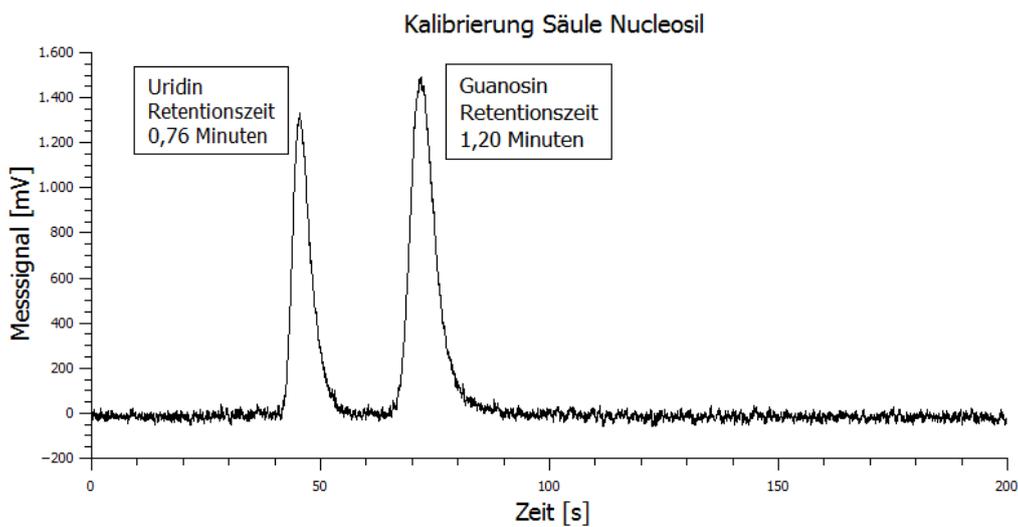


Abbildung A.1.: Kalibrierspektrum der Säule Nucleosil;
Die Peaks sind mit ihrer jeweiligen Retentionszeit in Minuten und Name der Substanz dargestellt.

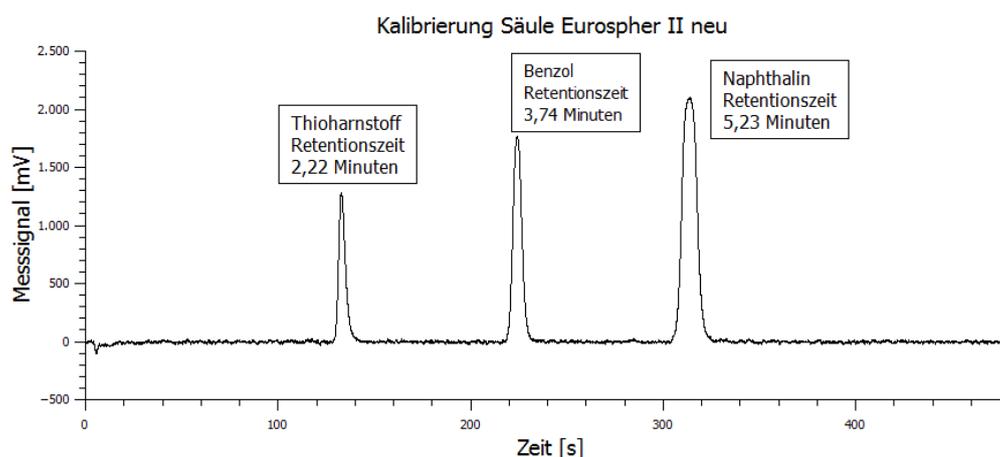


Abbildung A.2.: Kalibrierspektrum der Säule Eurospher II neu;
Die Peaks sind mit ihrer jeweiligen Retentionszeit in Minuten und Name der Substanz dargestellt.

A.2. Spektrensammlung

Auf dieser Seite sind die von Knauer mit den Säulen gelieferten Kalibrierspektren zu den Säulen Nucleosil und Eurospher II abgebildet. Auf den folgenden Seiten sind die drei vollständigen Spektren zu den pH-Werten aus Abschnitt 4.2.2 dargestellt, von denen dort jeweils nur ein Ausschnitt von Sekunde 200 bis 350 zu sehen ist, sowie die Spektren mit eingefügtem Essigsäureuntergrund. Die Zeitskala reicht dabei immer von 0 bis 540 Sekunden, da auch gezeigt werden soll, dass keine weiteren Peaks gemessen worden sind.

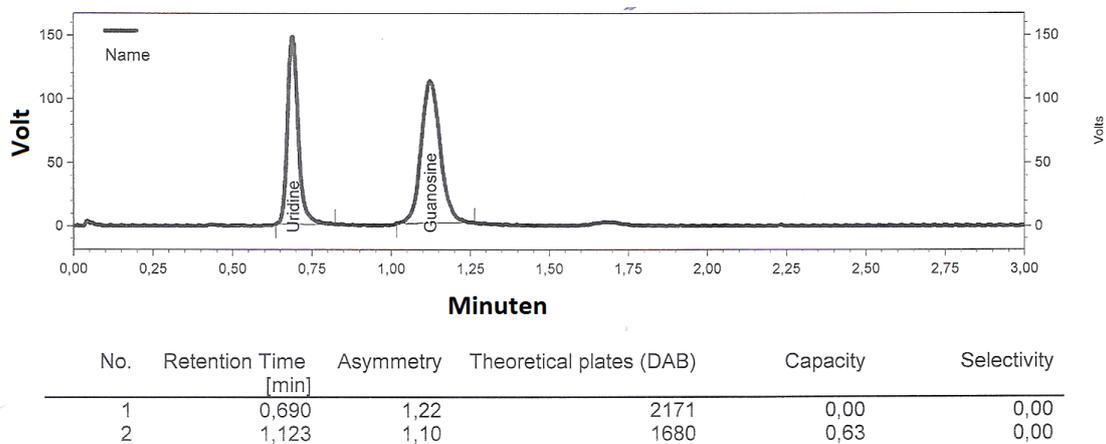


Abbildung A.3.: Kalibrierspektrum vom Testzertifikat der Säule Nucleosil von Knauer mit Analysetabelle unter dem Spektrum.

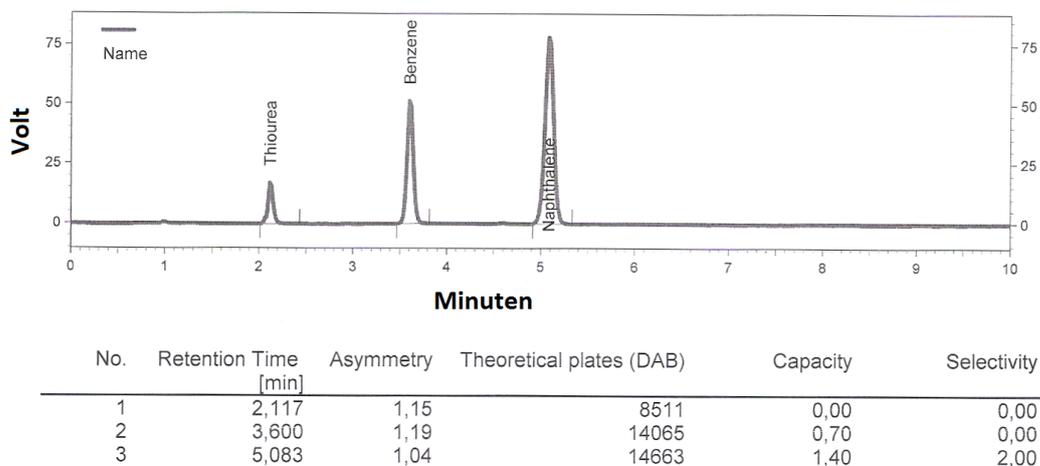


Abbildung A.4.: Kalibrierspektrum vom Testzertifikat der Säule Eurospher II von Knauer mit Analysetabelle unter dem Spektrum.

A. Anhang

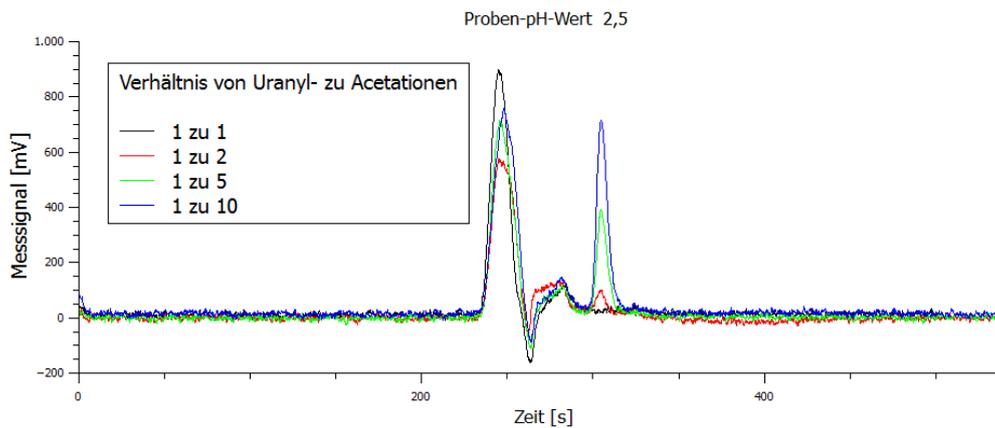


Abbildung A.5.: Spektrum von Uranylacetat, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Im Bereich von 300 bis 320 Sekunden ist ein, mit zunehmender Acetationenkonzentration, wachsender Peak zu erkennen.

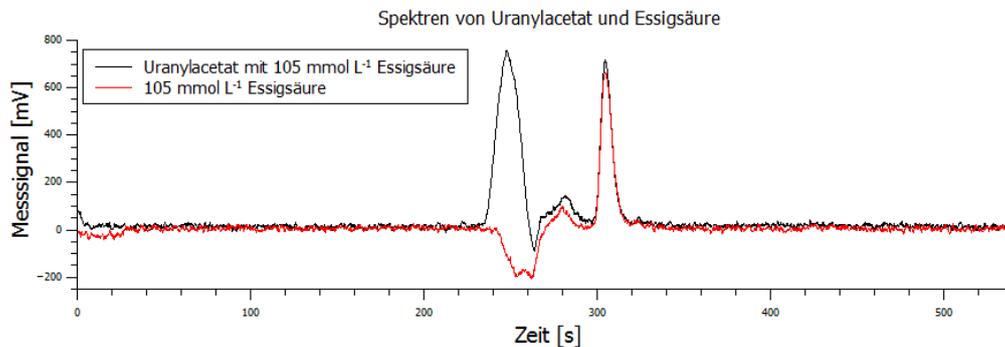


Abbildung A.6.: Spektrum von Uranylacetat mit 105 mmol L⁻¹ Essigsäure, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Unter das Spektrum ist der durch die Essigsäure hervorgerufene Untergrund gelegt. In der Differenz bleibt von dem neu gebildeten Peak nur noch eine kleine Spitze übrig.

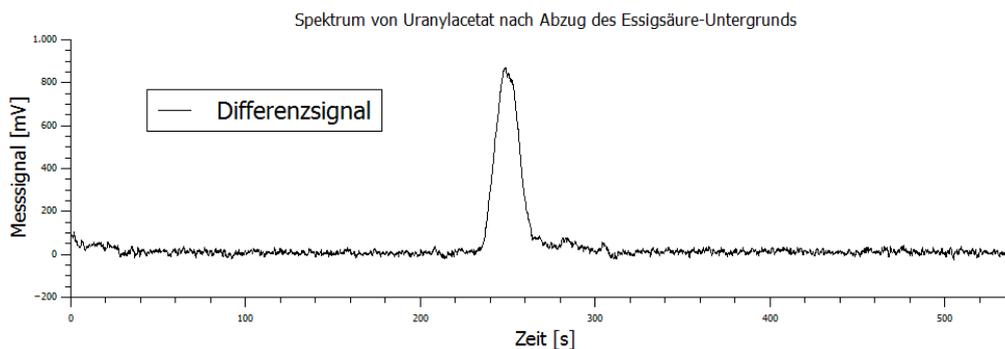


Abbildung A.7.: Differenzspektrum von Uranylacetat mit 105 mmol L⁻¹ Essigsäure bei pH 2,5. Nach Abzug des Untergrundes vom Spektrum ist ein neuer Peak kaum mehr vorhanden.

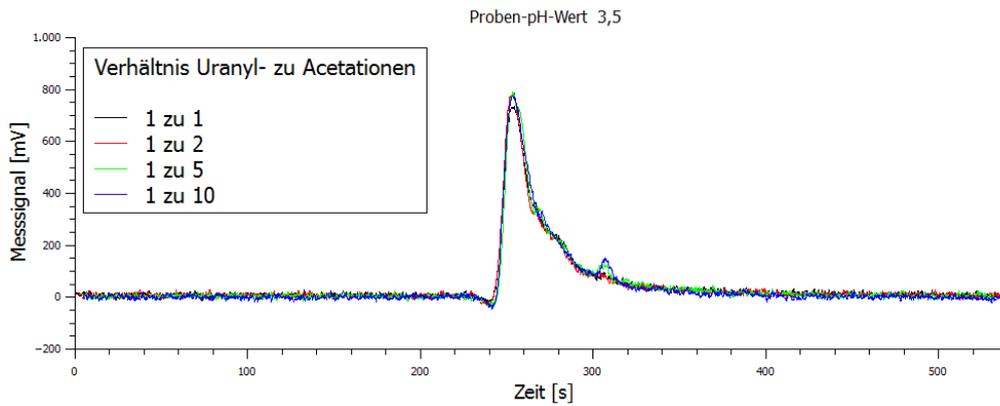


Abbildung A.8.: Spektrum von Uranylacetat, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Im Bereich von 300 bis 320 Sekunden ist ein mäßig wachsender Peak zu erkennen.

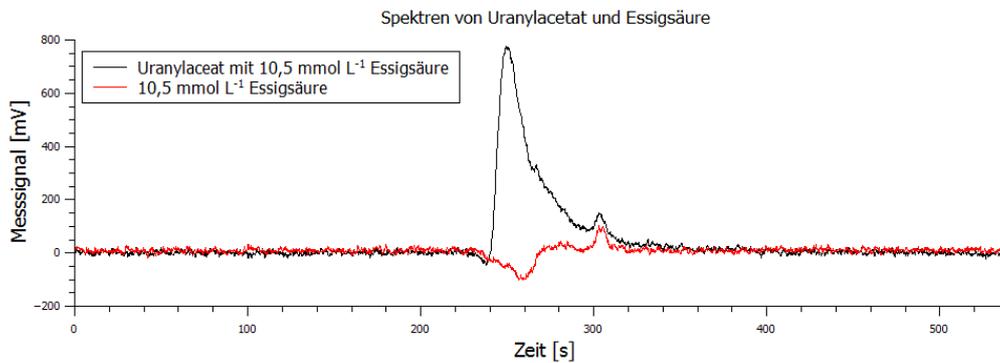


Abbildung A.9.: Spektrum von Uranylacetat mit $10,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Wird der Untergrund vom Spektrum abgezogen, so ist kein neuer Peak im Spektrum mehr vorhanden (vgl. Abbildung A.10)

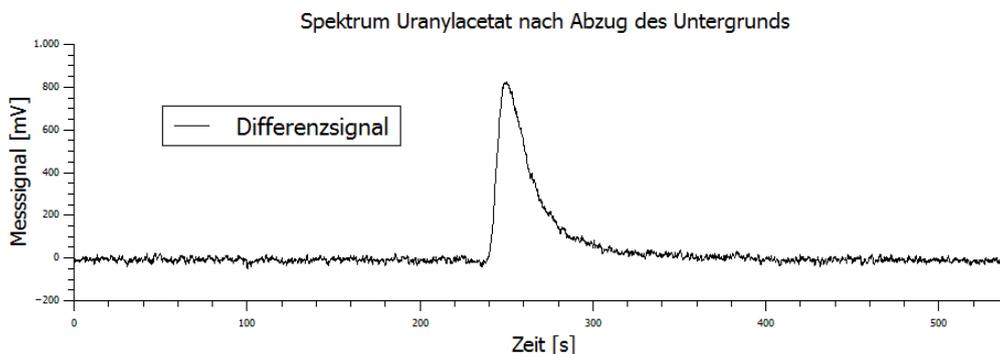


Abbildung A.10.: Differenzspektrum von Uranylacetat mit $10,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure bei pH 3,5. Nach Abzug des Untergrundes vom Spektrum ist kein neuer Peak mehr vorhanden.

A. Anhang

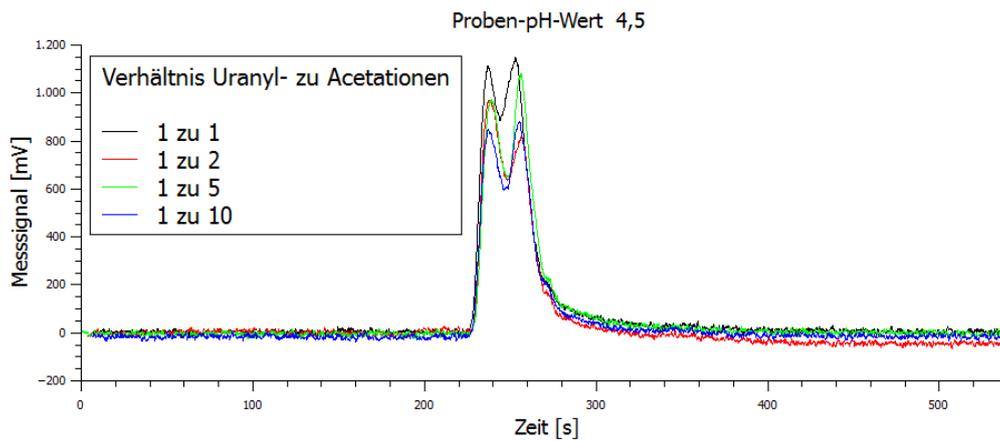


Abbildung A.11.: Spektrum von Uranylacetat, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Zu sehen ist das Erscheinen eines Doppelpeak von Sekunde 220 bis 260, der anschließend in ein leichtes Tailing übergeht.

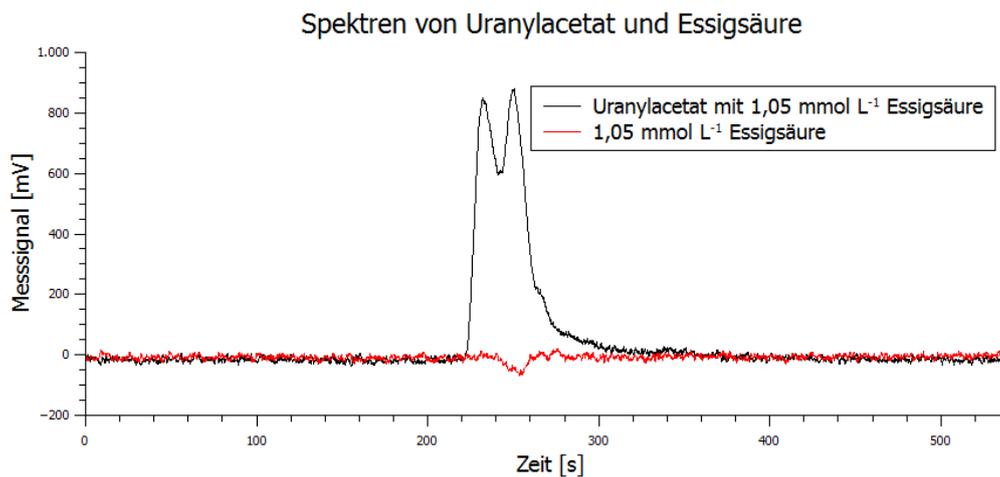


Abbildung A.12.: Spektrum von Uranylacetat mit $1,05 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure, aufgenommen mit der neuen Eurospher-II-Säule. Der eingefügte Untergrund vertieft das Tal zwischen dem Doppelpeak, hat sonst keinen Einfluss auf das Spektrum.

A.3. Aufnahme eines Spektrums

Bei der Aufnahme eines Spektrums mit der Apparatur ist wie folgt vorgegangen worden:

- Einstellen der Parameter im Messprogramm und an der Pumpe
- Ein festes Volumen in die Spritze aufnehmen und die Spritze in das Ventil einführen
- Ventil in Stellung “Load” bringen und die Probe in den Loop einspritzen
- Ändern der Ventilstellung auf “Flow”, Starten der Pumpe mit dem Kippschalter und der Datenaufzeichnung

Ein extremes Schwanken des Druckes auf der Anzeige an der Vorderseite der Pumpe (um 20 bar innerhalb einer halben Minute) deutet auf ein Vorhandensein von Gasblasen in den Pumpenkolben hin. Dadurch kann keine Flüssigkeit gepumpt werden. Da das verhindert werden sollte, kann das Gas durch Öffnen des Ablassventils am hinteren Pumpenkolben abgelassen werden. Dazu wird im Betrieb das Ventil so lange offen gehalten, bis keine Blasen mehr aus dem Kolben fließen. Durch schließen des Ventils baut die Pumpe Druck auf, der nun je nach Flussrate weitestgehend stabil sein sollte.

A.4. Speziationsplots

Auf den folgenden drei Doppelseiten sind die genannten sechs Speziationsplots gezeigt. Pro Doppelseite sind die Plots für jeweils einen pH-Wert dargestellt. Die Plots auf der linken Seite beinhalten die Speziation für die Probengefäßen, die rechten eine mögliche Speziation in der Säule. Für alle Plots wurden weder die Ionenstärken, noch die Löslichkeit verschiedener Spezies berücksichtigt. Weiter ist bei den Plots für die Säule zu berücksichtigen, dass eine Anpassung der Uranyl- und Acetationenkonzentrationen stattfand. Hierzu wurde angenommen, dass sich die Ionen gleichmäßig im Laufmittel in der gesamten Säule verteilen, bis sie gemessen werden. Das ist realistisch gesehen nicht sinnvoll. Da allerdings Uranyl- und Acetationen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zur gleichen Zeit am selben Ort vorliegen, war dies die einzig übrig gebliebene Möglichkeit das zu berücksichtigen. Weiter wurde angenommen, dass nur zweifach deprotonierte Malonsäure an Uranylionen koordiniert (siehe dazu [4]). Allen Plots wurden die Komplexbildungskonstanten aus Abschnitt 2.2.2 zugrunde gelegt.

A.4.1. Speziationsplots zu pH 2,5

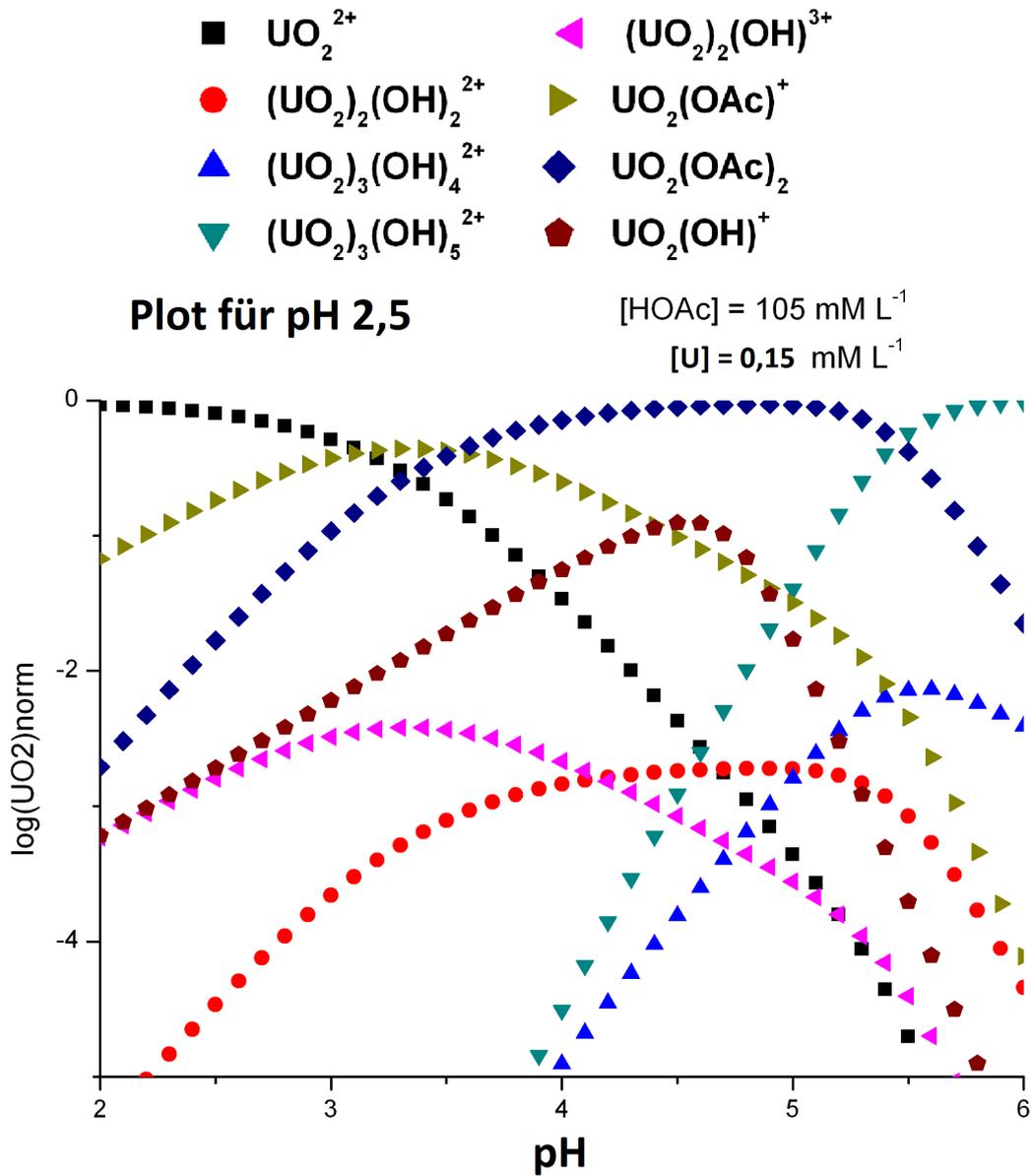


Abbildung A.13.: Speziationsplot für Uranylacetat in wässriger Lösung bei pH 2,5. Der Plot stellt in Abhängigkeit vom pH-Wert die Speziesbildung bei einer Zugabe von 105 mmol L^{-1} Essigsäure dar.

Die beiden Uranylacetat-Spezies bilden laut dem Plot nach freiem Uranyl die zweitgrößte Fraktion an Spezies in der Probe. Sie sind dabei um einen Faktor 10, beziehungsweise 100 kleiner, als das freie Uranyl.

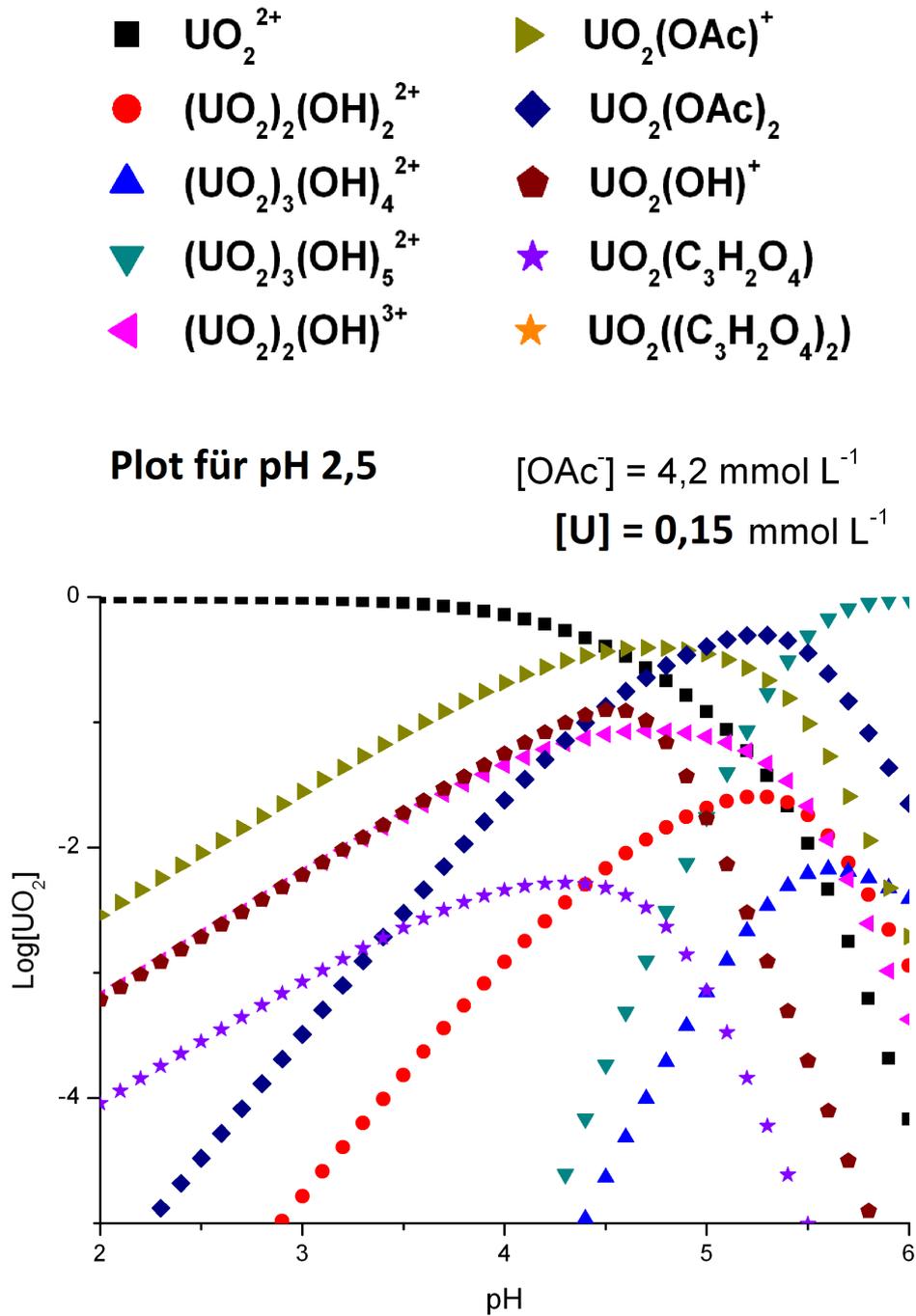


Abbildung A.14.: Der Speziationsplot bildet eine mögliche Spezieszusammensetzung auf der Säule bei einem pH-Wert von 2,5 ab, die unter den in Abschnitt A.4 genannten Annahmen aufgelistet sind.

Neben dem freien Uranyl ist die erste Uranylacetat-Spezies vorhanden. Sie ist jedoch gegenüber dem freien Uranyl um einen Faktor 100 kleiner konzentriert.

A.4.2. Speziationsplots zu pH 3,5

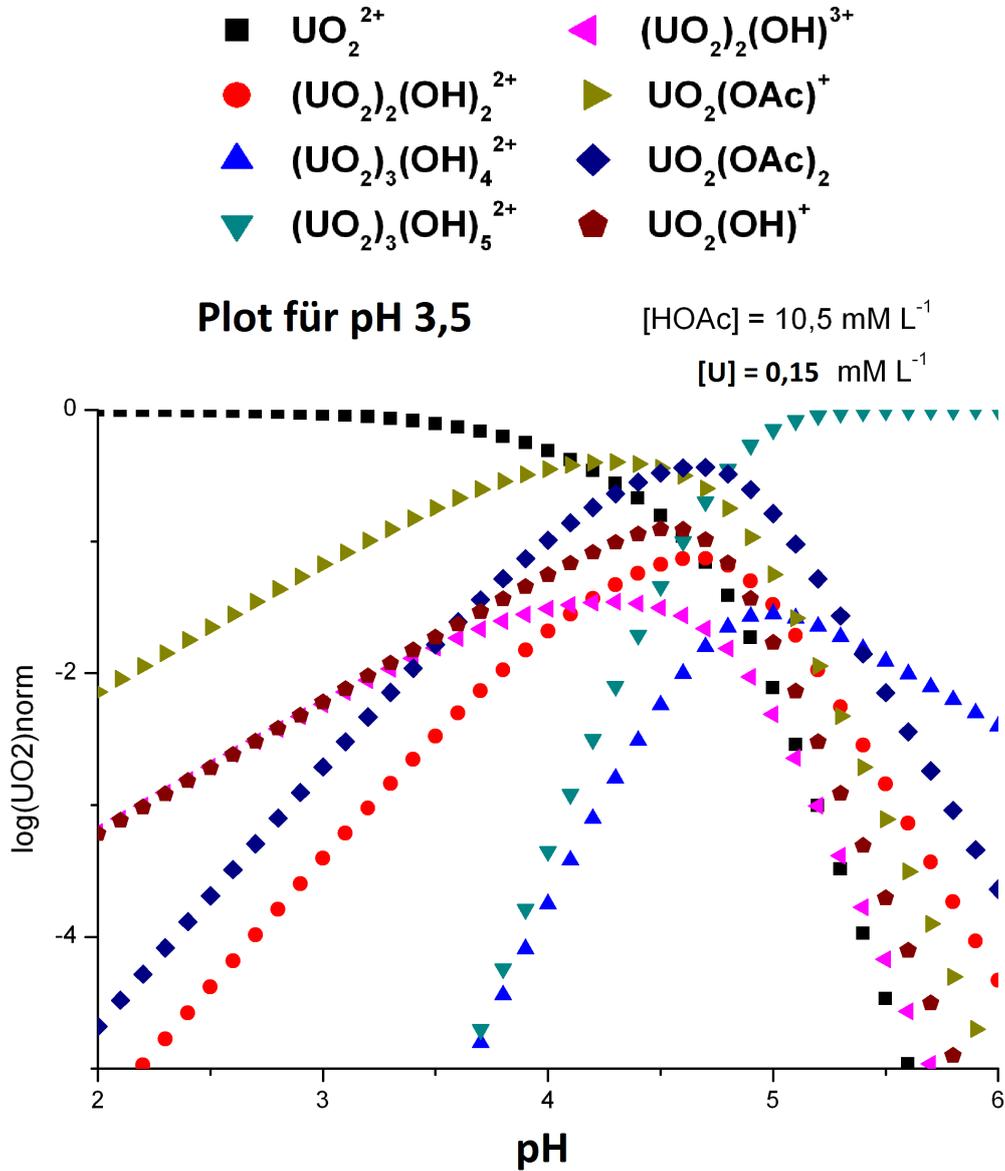


Abbildung A.15.: Speziationsplot für Uranylacetat in wässriger Lösung unter Zugabe von $10,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Essigsäure bei pH 3,5.

Die stärkste Fraktion bildet laut dem Plot das freie Uranyl. Danach sind laut dem Plot in der Probe um einen Faktor 10 geringer Uranylacetat-Spezies zu finden, danach folgen in kleineren Konzentrationen Uranylhydrolyse-Spezies, wiederum um einen Faktor 10 geringer konzentriert.

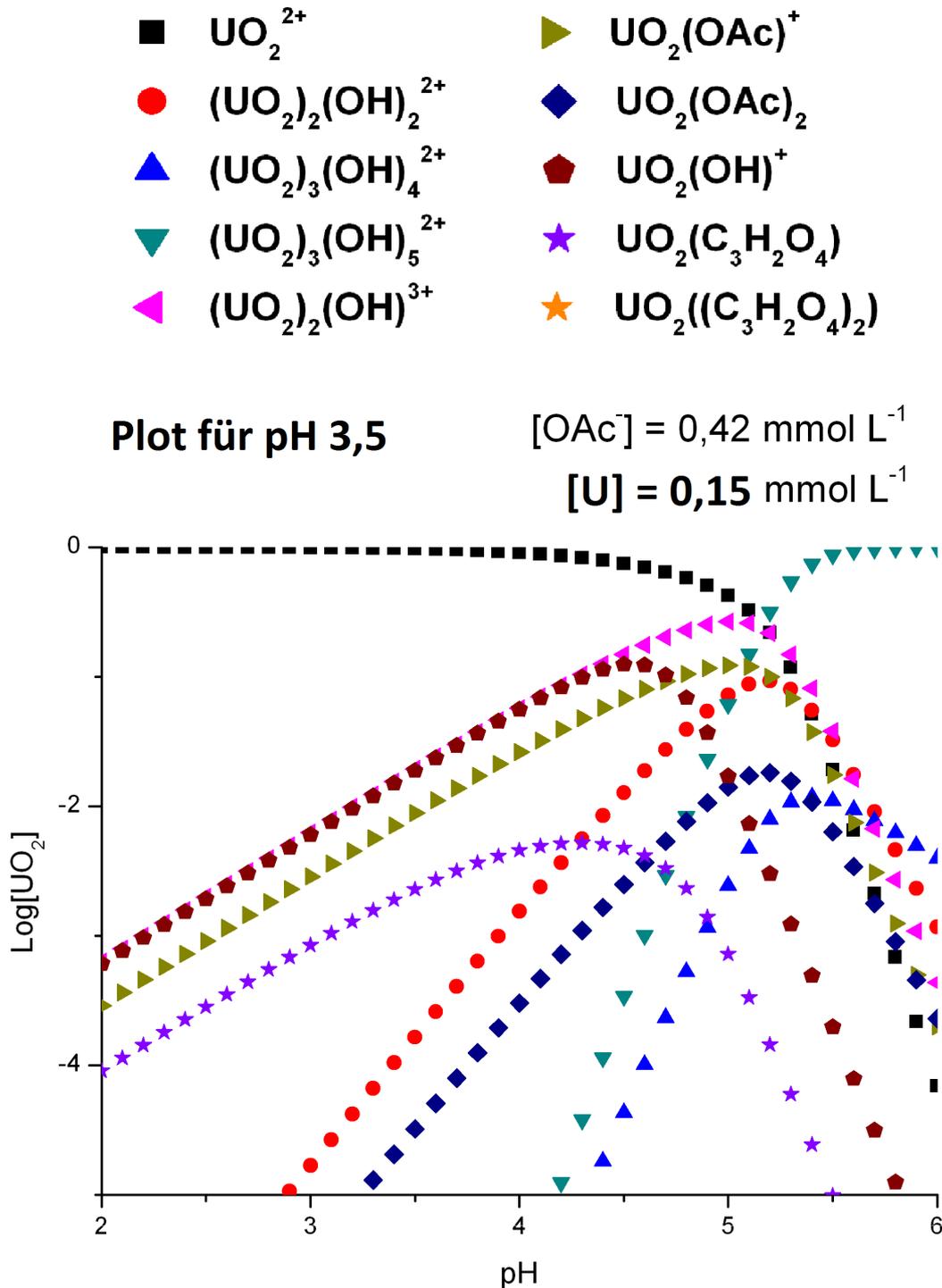


Abbildung A.16.: Der Speziationsplot bildet eine mögliche Spezieszusammensetzung auf der Säule bei einem pH-Wert von 3,5 ab, die unter den in Abschnitt A.4 genannten Annahmen aufgelistet sind.

Nach freiem Uranyl bilden laut dem Plot Uranylhydrolyse-Spezies die nächst größte Fraktion. Daneben könnte noch in geringen Konzentrationen Uranylacetat vorliegen, jedoch in kaum messbarer Konzentration.

A.4.3. Speziationsplots zu pH 4,5

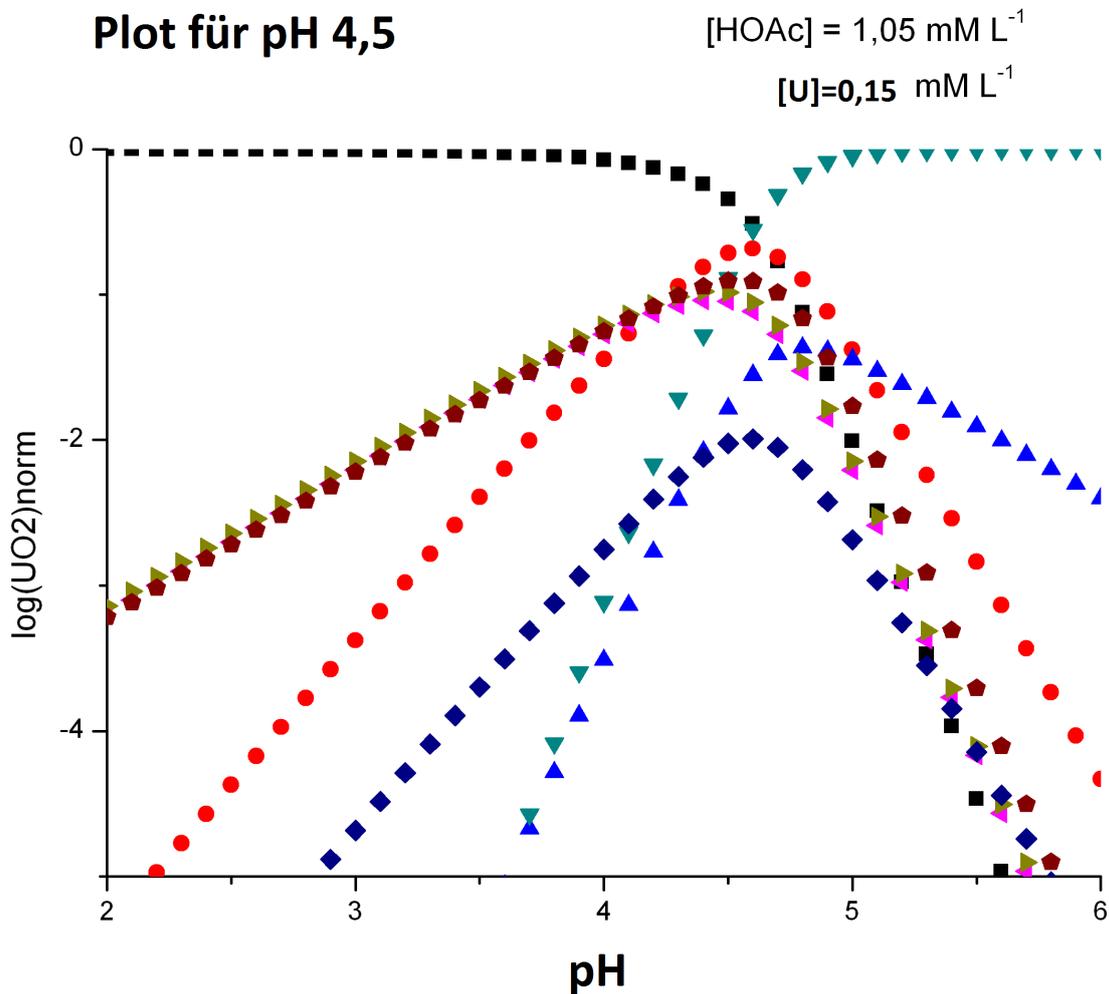
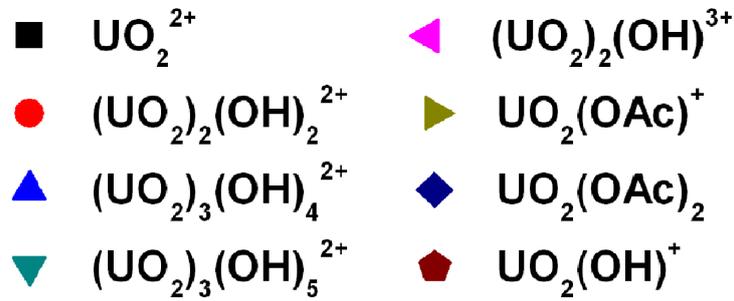


Abbildung A.17.: Speziationsplot für Uranylacetat in wässriger Lösung unter Zugabe von 1,05 mmol L⁻¹ Essigsäure bei pH 4,5. Bei diesem pH-Wert liegen laut den Rechnungen vor allem freies Uranyl und Uranylhydrolyse-Spezies in der Probe vor. Die beiden Acetat-Spezies sind leicht, beziehungsweise stark unterdrückt.

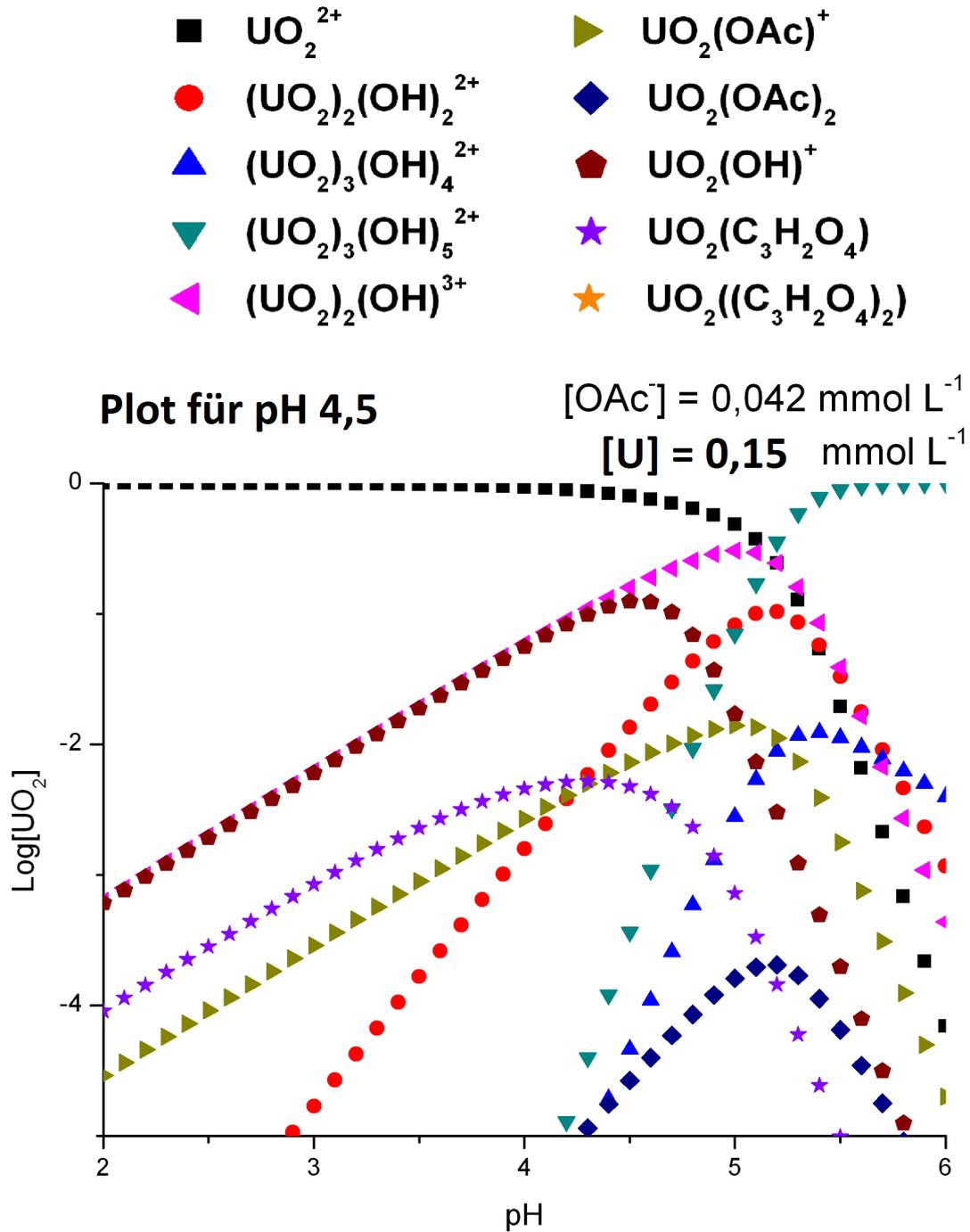


Abbildung A.18.: Der Speziationsplot bildet eine mögliche Spezieszusammensetzung auf der Säule bei einem pH-Wert von 4,5 ab, die unter den in Abschnitt A.4 genannten Annahmen aufgelistet sind.

Das freie Uranyl liegt bei diesem pH-Wert noch in einer deutlichen Konzentration vor. Weiter sind laut dem Plot zwei Uranylhydroxide in der mobilen Phase vorhanden.

A.5. Chemikalienverzeichnis

In Tabelle A.3 sind die zur Kalibrierung der Säulen verwendeten Chemikalien aufgelistet. In der darauffolgenden Tabelle A.4 finden sich alle als Zusatz für die Laufmittel zum Einsatz gekommenen Stoffe. In der letzten Tabelle A.5 sind die beiden Uranproben und das Kaliumnitrat aufgelistet. Da "Bernd Kraft" in der Analytik als Name nicht unbedingt geläufig ist, wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich um das Unternehmen "Bernd Kraft - Der Standard" handelt, welches in Duisburg ansässig ist.

Tabelle A.3.: Zur Kalibrierung der Säulen verwendete Chemikalien mit Name, Hersteller, CAS-Nummer und Reinheitsgrad

Chemikalie	Hersteller	CAS-Nummer	Reinheitsgrad
Benzol	Alfa Aesar	71-43-2	HPLC Grade, 99,5%
Guanosin	Amresco	118-00-3	Ultra pure grade
Methanol	VWR	67-56-1	for HPLC LC-MS Grade
Naphthalin	Alfa Aesar	91-20-3	99,6%
Natriumdihydrogenphosphat	Merck	7558-80-7	ACS Reagent
Thioharnstoff	Sigma Aldrich	62-56-6	ACS Reagent $\geq 99\%$
Uridin	Amresco	58-96-8	Ultra pure grade
Zitronensäure		5949-29-1	technisch

Tabelle A.4.: Liste der als Zusatz für die verwendeten Laufmittel benutzten Reagentien mit Name, Hersteller, CAS-Nummer und Reinheitsgrad

Chemikalie	Hersteller	CAS-Nummer	Reinheitsgrad
Essigsäure	VWR	64-19-7	100% for HPLC
Malonsäure	Sigma Aldrich	141-82-2	Reagent Plus 99%
Zitronensäure wasserfrei	Bernd Kraft	77-92-9	zur Analyse

Tabelle A.5.: Liste der für Proben benutzten Reagentien mit Name, Hersteller, CAS-Nummer und Reinheitsgrad

Chemikalie	Hersteller	CAS-Nummer	Reinheitsgrad
Kaliumnitrat	Merck	7757-79-1	zur Analyse
Uranylacetat	Merck	6159-44-0	zur Analyse 99% min.
Uranylinitrat	Merck	13520-83-7	zur Analyse 99% min.

Abkürzungsverzeichnis

AD Außendurchmesser

DC Dünnschichtchromatographie

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure

HPLC HighPerformanceLiquidChromatography

MS Massenspektrometrie

ppm parts per million

PTFE Polytetrafluorethylen

Rt Retentionszeit

UV Ultraviolett

UV/Vis UV/Visible

Einheitenverzeichnis

Symbol	Einheit
g	Gramm
L	Liter
mmol	Millimol
mol	Mol

Für alle weiteren Einheiten wurde das SI-System zugrunde gelegt.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Feldaufspaltung der d-Orbitale	6
2.2. Schema einer HPLC	9
2.3. Schema einer Säule	11
3.1. Bild der HPLC-Apparatur	14
3.2. Aufbau der Entgasung	15
4.1. Fluoreszenz der DCen	18
4.2. Absorptionsspektrum von Uranylacetat	19
4.3. Kalibrierung Eurospher II alt mit zu viel Thioharnstoff	21
4.4. Kalibrierung Eurospher II alt	21
4.5. Spektrum mit verschiedenen Laufmitteln	24
4.6. Spektrum von Uranyl- und Kaliumnitrat	25
4.7. Differenzspektrum von Uranyl- und Kaliumnitrat	25
4.8. Ausschnitt des Spektrums zu pH 2,5	26
4.9. Ausschnitt des Spektrums zu pH 3,5	27
4.10. Ausschnitt des Spektrums zu pH 4,5	28
A.1. Kalibrierung der Säule Nucleosil	36
A.2. Kalibrierung der neueren Eurospher-II-Säule	36
A.3. Kalibrierspektrum der Nucleosil von Knauer	37
A.4. Kalibrierspektrum der Eurospher II von Knauer	37
A.5. komplettes Spektrum zu pH 2,5	38
A.6. Vergleich Spektrum zu pH 2,5 mit Untergrund	38
A.7. Vergleich Spektrum zu pH 2,5 ohne Untergrund	38
A.8. komplettes Spektrum zu pH 3,5	39
A.9. Vergleich Spektrum zu pH 3,5 mit Untergrund	39
A.10. Vergleich Spektrum zu pH 3,5 ohne Untergrund	39
A.11. komplettes Spektrum zu pH 4,5	40
A.12. Vergleich Spektrum zu pH 4,5 mit Untergrund	40
A.13. Speziationsplot zu pH 2,5	42
A.14. Speziationsplot zu pH 2,5 im Laufmittel	43

Abbildungsverzeichnis

A.15. Speziationsplot zu pH 3,5	44
A.16. Speziationsplot zu pH 2,5 im Laufmittel	45
A.17. Speziationsplot zu pH 4,5	46
A.18. Speziationsplot zu pH 2,5 im Laufmittel	47

Tabellenverzeichnis

2.1. Reaktionen von Uranyl mit Wasser	7
2.2. Reaktionen von Uranyl mit Essigsäure	7
2.3. Reaktionen von Uranyl mit Malonsäure	7
4.1. Daten der Dünnschichtchromatographien	17
4.2. Zugabe an Essigsäure zu den Proben	22
A.1. Verwendete Säulen und deren Eigenschaften	35
A.2. Daten der Kalibrierungen der Säulen	35
A.3. Herkunft der Chemikalien für die Kalibrierungen	48
A.4. Herkunft der Chemikalien für die Versuche	48
A.5. Herkunft der Chemikalien für die Proben	48

Literaturverzeichnis

- [1] BINNEWIES, M. ; JÄCKEL, M. ; WILLNER, H. ; RAYNER-CANHAM, G.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2004
- [2] BISTER, S. ; KOENN, F. ; BUNKA, M. ; BIRKHAN, J. ; LÜLLAU, T. ; RIEBE, B. ; MICHEL, R.: Uranium in water of the Mulde river. In: *J Radioanal Nucl Chem* 286 (2010), S. 367–372
- [3] BLASIUS, E. ; JANDER, G. ; STRÄHLE, J. (Hrsg.) ; SCHWEDA, E. (Hrsg.): *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Bd. 14. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1995
- [4] BRACHMANN, A. ; GEIPEL, G. ; BERNHARD, G. ; NITSCHKE, H.: Study of uranyl malonate complexation by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS). In: *Radiochim. Acta* 90 (2002), S. 147–153
- [5] CAMMANN, K. (Hrsg.): *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2001
- [6] CHARTIER, F. ; AUBERT, M. ; PILIER, M.: Determination of Am and Cm in spent nuclear fuels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry and isotope dilution thermal ionization mass spectrometry after separation by high-performance liquid chromatography. In: *Fresenius J Anal Chem* 364 (1999), S. 320–327
- [7] COTTON, S.: *Lanthanides and actinides*. Basingstoke and Hampshire : MacMillan Education, 1991 (Macmillan physical science series). – 126 ff S. – ISBN 0333536037
- [8] DANIEL, M.: *Massenspektrometrische und spektroskopische Untersuchungen an Actinid-Carboxylatkomplexen in Lösung*, Leibniz-Universität Hannover, Diplomarbeit, 2013

Literaturverzeichnis

- [9] GREENTHE, I. ; DROZDYNSKI, J. ; FUJINO, T. ; BUCK, E.C. ; ALBRECHT-SCHMITT, T.E. ; WOLF, S.F. ; MORSS, L.R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, N.M. (Hrsg.) ; FUGER, J. (Hrsg.) ; KATZ, J.J. (Hrsg.): *The chemistry of the actinide and transactinide elements*. Springer, 2006
- [10] LADD-RESEARCH: *Sicherheitsdatenblatt von Uranylacetat*. <https://www.laddresearch.com/index.php/lanotattachments/download/file/id/92/store/1/>. – Aufgerufen am 7.11.2013
- [11] LEWIS, G.N.: *Valence and the structure of atoms and molecules*. Bd. 14. Chemical Catalog Co, 1923
- [12] MERCK, Firma: *Schema einer HPLC-Anlage*. <http://www-proj.loel.hs-anhalt.de/projektarchiv/oekotrophologie/vitamine/grdlhplc.html>. – Aufgerufen am 17.11.2013
- [13] NEUMÜLLER, O.A.: *Römpps Chemie Lexikon*. Bd. 6. Franckh'sche Verlagshandlung Stuttgart, 1988. – 4439–4456 S.
- [14] QUILE'S, F. ; BURNEAU, A.: Infrared and Raman spectroscopic study of uranyl complexes: hydroxide and acetate derivatives in aqueous solution. In: *Vibrational Spectroscopy* 18 (1998), S. 61–75
- [15] RÖLLIN, S. ; KOPATJIC, Z. ; WERNLI, B. ; MAGYAR, B.: Determination of lanthanides and actinides in uranium materials by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. In: *Journal of Chromatography A* 739 (1996), S. 139–149
- [16] SCHLÄFER, H.L. ; GLIEMANN, G.: *Basic Principles of Ligand Field Theory*. Wiley-Interscience, 1969
- [17] SLADKOV, V.: Uranyl complexation with acetate studied by means of affinity capillary electrophoresis. In: *Journal of Chromatography A* 1289 (2013), S. 133–138
- [18] STEPPERT, M. ; WALTHER, C. ; FUSS, M. ; BÜCHNER, S.: On the polymerization of hexavalent uranium. An electrospray mass spectrometry study. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26 (2011), S. 583–591

Eigenständigkeitserklärung

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

Hannover, den 24. November 2013.

Hauke Bosco

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran sei daher Prof. Dr. Clemens Walther gedankt, dass ich diese Arbeit an seinem Institut durchführen durfte. Dabei konnte ich viel über die Physik und Chemie lernen und meinen Horizont erweitern, insbesondere das interdisziplinäre Zusammenarbeiten betreffend.

Als nächstes möchte ich meinem Betreuer Dr. Dieter Jakob danken, dass er mich, wo es nur ging, unterstützt hat. Auch für die zahlreichen Korrekturlesungen und Hilfen auf dem Gebiet der Chemie bin ich ihm sehr dankbar.

Weiter gilt ein großer Dank den Helfern in- und außerhalb des Labors. Hier sind vor allem Gabriele Erb-Bunnenberg und Jörg Lüdtke zu nennen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen und den mir bis dato unbekanntem Laboralltag näher brachten. Ein Chemielabor ist eben doch etwas anderes als ein Lasertisch.

Weiterhin möchte ich Rüdiger Sachse danken, dass er mir beim Aufbau und der Inbetriebnahme der HPLC-Anlage geholfen hat, sowie für das Schreiben des Programms zur Datenerfassung. Allein hätte ich das so nicht geschafft. Weiter ist hier Dr. Michael Stepert zu erwähnen, der mir beim Erstellen der Speziationsplots eine große Hilfe war. Ohne ihn hätte ich die Plots nicht erstellen können, zumindest nicht in der kurzen Zeit. Auch für die Hilfen beim Errechnen der Konzentrationen mit dem Massenwirkungsgesetz sei ihm gedankt, ohne seine Hilfe wäre das wohl schief gegangen.

Ich möchte mich auch beim gesamten Institut bedanken, dass ihr mich in euren Kreis aufgenommen habt und dass immer jemand da war, der Rat wusste und diesen auch gern kund getan hat. Auch darüber hinaus war das Arbeiten mit euch sehr angenehm und auch für einen kleinen Plausch abseits der Arbeit fand sich immer ein offenes Ohr.

Weiter möchte ich mich bei Felix und Carolin für das Korrekturlesen bedanken, ihr seid mir damit eine große Hilfe gewesen. Weiter möchte ich Carolin dafür danken, dass du immer für mich da gewesen bist und mir Mut gemacht hast. Als letztes möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, dass ihr mich, wo es nur ging, unterstützt habt.