
Bachelorarbeit

Identifikation von Europiumspezies mittels Zeitaufgelöster Laser-induzierter Fluoreszenz Spektroskopie (TRLFS)

Vorgelegt von: Anna Lina Kogiomtzidis

Matrikelnummer: 3235000

26. April 2019

Fakultät für Mathematik und Physik
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Prüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Betreuerin: Julia Stadler, MSc.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit 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 26. April 2019

Anna Lina Kogiomtzidis

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie | 2 |
| 2.1. Chemische Eigenschaften des Europiums | 2 |
| 2.2. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) am Eu(III)-Ion | 4 |
| 2.2.1. Energetische Struktur des Eu(III)-Ions | 4 |
| 2.2.2. Lumineszenz | 5 |
| 2.2.3. Emissionsspektren | 6 |
| 2.2.4. Fluoreszenzlebensdauern | 9 |
| 2.2.5. Excitationsspektren | 11 |
| 3. Biologische Grundlagen | 12 |
| 3.1. Europium in Pflanzen | 12 |
| 3.2. Oxalat | 15 |
| 3.3. Acetat und Malonat | 15 |
| 3.4. Phytat | 16 |
| 3.5. Ethylendiamintetraacetat (EDTA) | 17 |
| 4. Messungen und Methode | 19 |
| 4.1. Aufzucht der Pflanzen | 19 |
| 4.2. Herstellung der Referenzlösungen | 19 |
| 4.3. TRLFS-Messungen | 20 |
| 4.3.1. Vorgehen | 20 |
| 4.3.2. Technisches Equipment | 21 |
| 4.4. Konzentrationsbestimmung mit ICP-MS | 22 |
| 5. Ergebnisse und Diskussion | 23 |
| 5.1. Referenzlösungen | 23 |
| 5.1.1. Eu-EDTA-Lösungen | 23 |
| 5.1.2. Eu-Phytat-Lösungen | 26 |
| 5.1.3. Messungen an auskristallisiertem Europiumphytat | 28 |
| 5.1.4. Eu-Oxalat-Lösungen | 29 |
| 5.1.5. Eu-Acetat- und Malonat-Lösungen | 33 |
| 5.2. Untersuchung der Nährlösung | 37 |
| 5.3. TRLFS Messungen an Bohnen | 38 |
| 5.3.1. Excitationsspektren und Direktanregung | 38 |
| 5.3.2. Emissionsspektren und Lebensdauern bei UV-Anregung | 40 |
| 5.3.3. Vergleich mit den Referenzlösungen | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 5.4. TRLFS-Messungen an Erbsen | 46 |
| 5.4.1. Excitationsspektren und Direktanregung | 46 |
| 5.4.2. Emissionsspektren und Lebensdauern bei UV-Anregung | 47 |
| 5.4.3. Vergleich mit den Referenzlösungen | 48 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick | 49 |
| Literaturverzeichnis | 50 |
| Abbildungsverzeichnis | 57 |
| Tabellenverzeichnis | 59 |
| A. Anhang | 60 |
| A.1. Liste der verwendeten Chemikalien | 60 |
| A.2. Details der experimentellen Arbeit | 61 |
| A.3. Regressionen zur Lebensdauerbestimmung | 65 |
| Danksagungen | 72 |

1. Einleitung

Bei der Stromerzeugung durch Kernspaltung entstehen radioaktive Abfälle in Form von abgebranntem Kernbrennstoff. Die darin enthaltenen langlebigen Nuklide erschweren die Entsorgung, da von ihnen auch lange Zeit nach der Einlagerung ein nicht vernachlässigbares Gefahrenpotential ausgeht. Mangelhafte Lagerungsbedingungen können eine Kontamination von Grundwasser und Boden verursachen. Aber auch Reaktorunglücke wie in Tschernobyl und Fukushima oder der militärische Einsatz von Kernenergie können eine erhebliche Belastung nach sich ziehen. Gelangen die Radionuklide über den Einbau in Pflanzen in die Nahrungskette können sie zu einer erhöhten Strahlenexposition des Menschen führen. Eine detaillierte Kenntnis über die Aufnahme radioaktiver Isotope in Pflanzen und ihre chemische Speziation ermöglicht eine Einschätzung der Belastungspfade beispielsweise durch die Bestimmung von Transferfaktoren und Einbaumechanismen. Auch die Nutzung von Pflanzen zur Aufbereitung kontaminierter Böden durch Extraktion der radioaktiven Stoffe wird untersucht [1].

Das Element Americium gehört zu den Actiniden und leistet mit einer Halbwertszeit von ca. 7370 Jahren in Form von ^{243}Am einen entscheidenden Beitrag zur Langzeitradiotoxizität von radioaktivem Abfall [2]. Daneben ist vor allem das Isotop ^{241}Am von Interesse. Es ist ebenfalls in abgebranntem Kernbrennstoff enthalten und ist als dosisbestimmender Alpha-Strahler nach dem Reaktorunglück in Tschernobyl ein wichtiger Faktor im Hinblick auf Langzeitfolgen. [3] Da sich die Actinide und Lanthanide des Periodensystems untereinander in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähneln, können Ergebnisse bezüglich des chemischen Verhaltens in gewissem Rahmen übertragen werden [4] [5]. Aus diesem Grund wird als chemischen Analogon für Americium oft Europium eingesetzt. Zum einen sind die natürlich vorkommenden Europium-Isotope nicht radioaktiv, wodurch Aufwand und Risiko erheblich reduziert werden [6], zum anderen eignet sich Europium durch seine elektronischen Eigenschaften besonders gut für fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen, die Einblick in die chemische Umgebung geben können [7].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mithilfe von zeitaufgelöster Laser-induzierter Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) der Einbau und die chemische Speziation von Europium in Pflanzen der Gattungen *Phaseolus vulgaris* L. (Buschbohne) und *Pisum sativum* L. (Gartenerbse) untersucht. Dabei wurden Emissions- und Excitationsspektren sowie Fluoreszenzlebensdauern verschiedener Pflanzenteile analysiert, um qualitative Informationen über die Koordinationschemie des Europium-Ions zu erlangen. Außerdem wurden einige organische Verbindungen ausgewählt, die bekannterweise in Pflanzen, besonders in der Familie der Hülsenfrüchtler, auftreten und als Liganden für das Europium-Ion infrage kommen. Lösungen dieser Verbindungen mit Europium(III) wurden untersucht, um durch mögliche Ähnlichkeiten in Emissionsspektren und Lebensdauern Hinweise auf die in der Pflanze vorliegenden Komplexe zu erhalten.

2. Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

2.1. Chemische Eigenschaften des Europiums

Das Element Europium gehört zu den Lanthaniden, die mit den Elementen der Ordnungszahlen 57 bis 71 die sechste Periode des Periodensystems darstellen. Gemeinsam mit der siebten Periode, den Actiniden, bilden sie den sogenannten f-Block. Diese Bezeichnung stammt daher, dass bei diesen Elementen sukzessiv die 4f-Orbitale (bei den Lanthaniden) bzw. die 5f-Orbitale (im Falle der Actiniden) durch Elektronen besetzt werden.

Tab. 2.1.: Übersicht über einige chemische Eigenschaften von Europium und Americium [8] [9].

| | Europium | Americium |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ordnungszahl | 63 | 95 |
| Elementare Elektronenkonfiguration | [Xe] 4f ⁷ 6s ² | [Rn] 5f ⁷ 7s ² |
| Bevorzugte Oxidationsstufe | (+II) +III | +III |
| Ionenradius ^a [Å] | 1,066 | 1,106 |
| Normalpotential ^b [V] | -1,99 | -2,07 |
| Hydratationsenthalpie ^c [kJ/mol] | -3547 | -3439 |
| Koordinationszahl des Aquo-Ions | 9 | 9 ^d |

^a bei Koordinationszahl $CN = 8$

^b für $M \rightleftharpoons M^{3+} + 3 e^-$ bei pH 0

^c bei pH 0

^d geschätzter Wert, basierend auf Extrapolation der für Lanthanide bekannten Daten

Neben der großen chemischen Ähnlichkeit innerhalb der Lanthanide weisen auch viele der untereinander stehenden Lanthanid-Actinid-Paare wie Europium und Americium ein chemisch sehr ähnliches Verhalten auf, da sie eine analoge Elektronenkonfiguration und einen vergleichbaren Ionenradius besitzen. Das führt zu weiteren Ähnlichkeiten in ihrem Reaktionsverhalten, von denen einige in Tabelle 2.1 dargestellt sind.

Im Hinblick auf diese Arbeit sind vor allem die Komplexierungseigenschaften der beiden Elemente von Interesse. Die Kationen der f-Block-Elemente werden aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte als harte Säuren klassifiziert [9]. Das bedeutet, dass sie nach dem HSAB-Konzept (*Hard and Soft Acids and Bases*) von PEARSON Bindungen mit harten Basen wie z. B. Fluorid-Ionen, Phosphate oder sauerstoff- und stickstoffhaltige Anionen bevorzugen [10]. Besonders zu Hydroxid- und Carbonatliganden besteht eine hohe

Affinität [11], aber auch Bindungen mit Carboxylatgruppen sind von großer Bedeutung [12].

Außerdem besteht eine starke Neigung zur Hydratation. Das bedeutet, dass sich in wässriger Umgebung durch elektrostatische Anziehung Wassermoleküle um das Kation herum anordnen. Man spricht auch von Aquo-Ionen. Dabei wird zwischen der primären und der sekundären Hydrathülle unterschieden. Die Wassermoleküle der primären Hydrathülle, die beim Eu(III)-Ion aus neun Wassermolekülen besteht, sind direkt über das Sauerstoffatom an das Kation koordiniert. Das elektromagnetische Feld des Metallions reicht allerdings über diese erste Schicht von Wassermolekülen hinaus, sodass darum herum die sekundäre Hydrathülle entsteht, in der zwar ebenfalls eine Wechselwirkung besteht, die Wassermoleküle aber wesentlich weniger stark an das Kation gebunden sind. [13]

Man könnte das Europium-Aquo-Ion als einfachste Form der Komplexierung bezeichnen. Allerdings besteht ein Unterschied in der Bindungssituation. Üblicherweise handelt es sich bei den Liganden, die an das Zentralion binden, um Donor-Liganden, das bedeutet, vereinfacht ausgedrückt, dass der Ligand ein freies Elektronenpaar abgibt, wodurch eine Bindung entsteht. Eine solche Donor-Akzeptor-Bindung, bei der die Bindungselektronen von nur einem Reaktionspartner beigesteuert werden, wird auch als koordinative Bindung bezeichnet. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Hydratation um eine einfache elektrostatische Anziehung zwischen dem Kation und den partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen des Wassermoleküls. [10]

Manche Liganden können über mehrere Atome oder funktionelle Gruppen an das Zentralion binden und besetzen so mehrere Koordinationsstellen. Man spricht von einer mehrzähligen Bindung. Solche Komplexe sind durch den sogenannten Chelateffekt häufig besonders stabil, da ihre Bildung mit einem großen Entropiegewinn einhergeht. Durch ihr elektromagnetisches Feld und die koordinative Bindung wechselwirken die Liganden mit der Elektronenhülle des Europium-Ions. Es kann zu Veränderung der energetischen Struktur durch Verschiebung oder Aufspaltung von Energieniveaus kommen. Diese Effekte werden als Ligandenfeld-Wechselwirkung oder auch Kristallfeldaufspaltung bezeichnet. Sie unterscheiden sich in ihren Auswirkungen je nach Liganden und Koordinationsgeometrie. Erklärungsansätze bieten z. B. die Kristallfeld- und die Molekülorbitaltheorie, die hier aber nicht weiter erörtert werden sollen. [10]

2.2. Zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) am Eu(III)-Ion

2.2.1. Energetische Struktur des Eu(III)-Ions

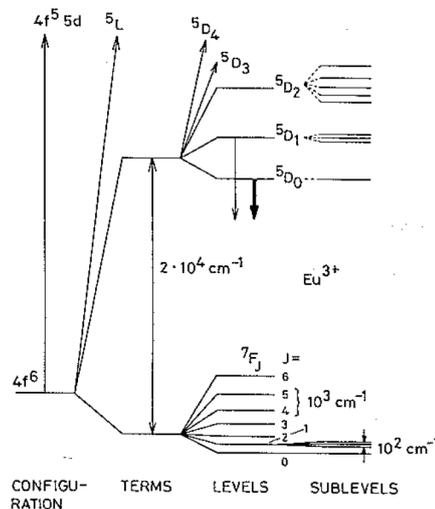


Abb. 2.1.: Auszug aus dem Termschema des freien Eu(III)-Ions. [14]

In Mehrelektronensystemen müssen neben dem Coulomb-Potential des Kerns die gegenseitige Abstoßung der Elektronen sowie die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses berücksichtigt werden. Da eine exakte Berechnung durch Lösung der Schrödinger-Gleichung häufig analytisch nicht möglich oder zumindest langwierig ist, wird auf verschiedene Näherungen zurückgegriffen. Bei leichten, kleinen Atomen ist die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigbar gegenüber der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. In diesem Fall werden zunächst Bahndrehimpulse und Spins (vektoriell) zu einem Gesamtbahndrehimpuls L und einem Gesamtspin S addiert. Diese werden dann zu einem Gesamtdrehimpuls $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$ gekoppelt. Der elektronische Gesamtzustand wird dann üblicherweise in der Form $^{2S+1}\Gamma_J$ notiert, wobei $\Gamma = S, P, D, F, G, \dots$ für $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Dieses Vorgehen wird als LS - oder Russell-Saunders-Kopplung bezeichnet. Bei großen Atomen mit hoher Kernladung überwiegt der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung und man koppelt für jedes Elektron zunächst Spin und Bahndrehimpuls zu einem Elektronendrehimpuls j , danach werden diese zum Gesamtdrehimpuls addiert.

Wie bei den anderen Lanthaniden ist der Beitrag der beiden Wechselwirkungen bei Europium ähnlich groß. Daher müsste streng genommen das sogenannte *intermediate coupling scheme* angewendet werden. Der Einfachheit halber wird aber meist die LS -Kopplung verwendet, die für die Beschreibung von Lumineszenzphänomenen ebenfalls gute Ergebnisse liefert. [14]

Nach den Hundschen Regeln liegen im Eu(III)-Ion mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^6$ die 7F_J -Zustände am niedrigsten. Darüber liegen die 5D_J -Zustände. Als Grundzustand ergibt sich der Zustand 7F_0 . In Abbildung 2.1 ist ein Ausschnitt des Termschemas

mit den relevanten Energieniveaus gezeigt. Gemäß der Magnetquantenzahl M_J ist jedes Niveau zusätzlich $(2J + 1)$ -fach entartet. Diese Entartung kann durch Ligandenfeld-Wechselwirkungen teilweise aufgehoben werden, die dadurch entstehende Aufspaltung der Niveaus wird als Kristallfeldaufspaltung bezeichnet. [14]

2.2.2. Lumineszenz

Lumineszenz bezeichnet allgemein den Vorgang, bei dem ein durch elektromagnetische Strahlung angeregtes Atom, Ion oder Molekül unter Aussendung eines Photons in den elektronischen Grundzustand zurückkehrt. Häufig ist der elektronisch angeregte Zustand zusätzlich schwingungsangeregt. In diesem Fall kommt es zunächst zu einer strahlungslosen Energieabgabe, bei der das Atom in den Vibrationsgrundzustand relaxiert. Das beim Übergang in den elektronischen Grundzustand emittierte Photon weist daher eine geringere Energie auf als das anregende Photon. Diese Rotverschiebung der emittierten Strahlung gegenüber der absorbierten wird als *Stokes-Shift* bezeichnet. Wird statt eines isolierten Atoms ein System vieler Teilchen betrachtet, nimmt die Intensität der Lumineszenz exponentiell ab:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.1)$$

τ wird dabei als Lumineszenzlebensdauer bezeichnet. [15] [2]

Es wird unterschieden zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz bleibt der Elektronenspin während der Schwingungrelaxation erhalten während er sich bei der Phosphoreszenz ändert, was zum Beispiel mit einem Übergang vom Singulett- in den Triplettzustand verbunden sein kann. Entsprechend erfordert die Rückkehr in den Grundzustand eine weitere Spinumkehr. Da sich der Gesamtspin nach den Auswahlregeln für elektrische und magnetische Dipolübergänge nicht ändern darf, spricht man von einem verbotenen Übergang. Besagte Auswahlregeln resultieren aus der Berechnung der Matrixübergangselemente, die Aufschluss über die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs geben. Die Auswahlregel $\Delta S = 0$ basiert dabei auf der Annahme einer vernachlässigbaren Spin-Bahn-Kopplung und wird daher mit steigender Ordnungszahl zunehmend abgeschwächt. Im Resultat finden Übergänge mit $\Delta S \neq 0$ zwar statt, die Übergangswahrscheinlichkeit ist aber deutlich geringer verglichen mit Übergängen ohne Spinänderung. Daher ist bei der Phosphoreszenz die Lebensdauer des angeregten Zustands wesentlich größer (ca 10^{-6} s bis zu einigen Sekunden) als bei der Fluoreszenz (10^{-12} bis 10^{-6} s). Mit Lebensdauern von typischerweise einigen hundert μ s oder mehr müsste die Lumineszenz des Eu(III)-Ions daher eigentlich als Phosphoreszenz klassifiziert werden, auch weil beim Übergang vom 5D - ins 7F -Niveau ein Wechsel der Multiplizität stattfindet (siehe 2.2.3). [14] Da in der Literatur jedoch überwiegend von Fluoreszenz gesprochen wird, soll diese Konvention hier übernommen werden [2] [5].

In natürlichen Systemen liegt das Eu(III)-Ion selten isoliert vor, sondern wird meist durch Wechselwirkung mit umgebenden Atomen, Ionen oder Molekülen beeinflusst. Dies

2. Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

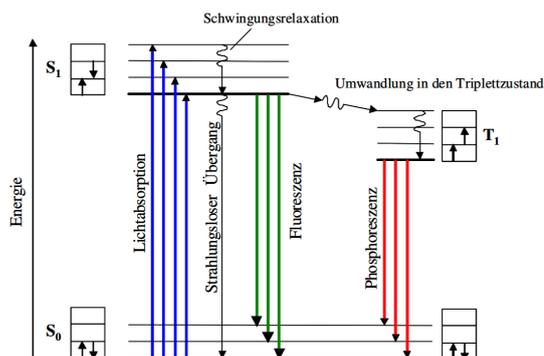


Abb. 2.2.: Jabolonski-Termschema für die Lumineszenzstrahlung [16].

spiegelt sich auch in seinen Fluoreszenzeigenschaften wieder. Durch charakteristische Veränderung in Spektren und Lebensdauern ist es möglich, Rückschlüsse auf die chemische Umgebung und insbesondere auf den Komplexierungszustand des Eu(III)-Ions zu ziehen. Darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.2.3. Emissionsspektren

Eine Möglichkeit zur Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften ist die Aufnahme von Emissionsspektren. Dabei wird eine europiumhaltige Probe mit einem Laser konstanter Wellenlänge angeregt. Ein Detektor misst die emittierte Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Emissionswellenlänge. Die Anregung des Eu(III) erfolgt optimalerweise bei einer Wellenlänge von 394 nm. Das entspricht dem Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, dem Übergang mit der höchsten Absorptivität [17]. Es folgen strahlungslose Übergänge in den 5D_0 -Zustand. Von dort relaxiert das Ion unter Aussendung von Lumineszenzstrahlung in einen der 7F_J -Zustände. Durch die energetische Aufspaltung des 7F -Niveaus nach dem Gesamtdrehimpuls J entstehen mehrere Emissionsbanden, von denen jede einem Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ entspricht. Man spricht auch von F_J -Banden ($J = 0, 1, \dots, 6$). Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit sind dabei die F_0 -, die F_1 - und die F_2 -Bande. Da Form und Intensitätsverhältnisse der Banden von den koordinierenden Liganden des Europium-Ions beeinflusst werden, lassen sich über die Interpretation des Emissionsspektrums Informationen über die chemische Komplexierung gewinnen. In Abbildung 2.3 ist das typische Spektrum des $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (auch Europium-Aquo-Ion genannt) zu sehen. Gezeigt sind die F_1 - bis F_4 -Bande.

Im Folgenden soll dargelegt werden, wie die Intensitätsverhältnisse der F_0 -, F_1 - und F_2 -Bande interpretiert und zur Analyse der Komplexierung des Eu(III) genutzt werden können.

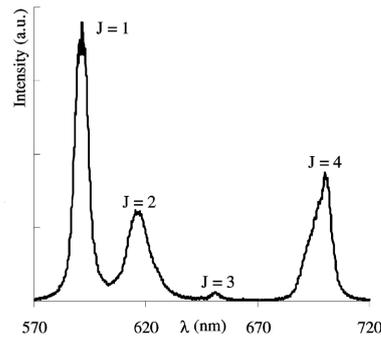


Abb. 2.3.: Typisches Emissionsspektrum des Eu(III)-Aquo-Ions [18].

Die F_1 -Bande

Der Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ stellt den einzigen magnetischen Dipolübergang unter den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ -Übergängen dar. Anders als bei den elektrischen Dipolübergängen ist die F_1 -Bande, die meist bei etwa 585-600 nm zu beobachten ist, daher in ihrer Intensität in erster Näherung unabhängig vom Einfluss der umgebenden Liganden [14]. Aus diesem Grund werden Emissionsspektren häufig auf das Integral der F_1 -Bande normiert, um sie besser vergleichen zu können [5].

Die F_2 -Bande

Die F_2 -Bande ist im Bereich von ca. 610-625 nm zu beobachten. Die Intensität dieses elektrischen Dipolübergangs ist in besonderem Maße abhängig von der Komplexierung des Ions. Dieses Phänomen wird als hypersensitiver Effekt bezeichnet. Bei schwacher Komplexierung, zum Beispiel im Aquo-Ion, ist ihre Intensität im Verhältnis zur F_1 -Bande gering (Abbildung 2.3), in einigen Komplexen kann das Intensitätsverhältnis F_2/F_1 aber gegenüber dem Aquo-Ion um das bis zu hundertfache steigen [7].

Trotz vielfacher Erklärungsversuche sind die Ursachen dieser Hypersensitivität noch nicht abschließend geklärt. Als f-f-Übergang ist der F_2 -Übergang nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge eigentlich paritätsverboten (Laporte-Verbot). Durch die Beimischung von Zuständen entgegengesetzter Parität wird dieses Verbot aufgeweicht, sodass Übergänge dennoch stattfinden können. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist allerdings weiterhin gering, daher bieten diese sogenannten erzwungenen elektrischen Dipolübergänge keine zufriedenstellende Erklärung für die teils außerordentlich hohe Intensität der F_2 -Bande. Auch die Empfindlichkeit gegenüber der chemischen Umgebung wird in dieser Theorie nicht berücksichtigt.

Jørgensen und Judd vermuteten einen Zusammenhang der Hypersensitivität mit einer inhomogenen Polarisierbarkeit und den daraus resultierenden dielektrischen Eigenschaften des umgebenden Mediums [19]. Das Kovalenz-Modell hingegen erklärt den Effekt durch kovalente Bindungsanteile und die Mischung der f-f-Übergänge mit sogenannten Charge-Transfer-Übergängen [20]. Die von Mason et al. aufgestellte Theorie bediente sich des Effekts der dynamischen Kopplung, bei der das Metallkationen elektrische Dipole in

2. Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie

den umgebenden Liganden erzeugt, die dann wiederum durch ihre Wechselwirkung mit dem Ion die Übergänge ermöglichen [21]. Dieser Ansatz erwies sich später allerdings als formal identisch mit der Theorie des inhomogenen Dielektrikums [7].

Diese und andere Theorien wurden viel diskutiert und letztlich ist zu vermuten, dass mehrere Mechanismen zum Effekt der Hypersensitivität beitragen. Dadurch aber ist eine eindeutige Interpretation häufig nicht möglich. Vereinfacht wird oft von einem Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis und dem Grad der Komplexierung gesprochen. Allerdings ist der F_2 -Übergang z. B. für punktsymmetrische Komplexe nach der Judd-Ofelt-Theorie verboten, daher zeigt die F_2 -Bande für zentralsymmetrische Koordinationsgeometrien tendenziell eine schwächere Intensität. Diese Regel gilt aber nicht in allen Situationen und der Umkehrschluss von einem großen F_2/F_1 -Verhältnis auf einen asymmetrischen (oder zumindest nicht zentralsymmetrischen) Komplex muss nicht zwangsläufig richtig sein [7].

Die F_0 -Bande

Die F_0 -Bande liegt bei ca. 577-581 nm. Im Spektrum des Aquo-Ions tritt sie nicht auf, da Übergänge zwischen zwei Niveaus mit $J = 0$ nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge verboten sind. In asymmetrischen Komplexen wird dieses Verbot allerdings durch die Ligandenfeldwechselwirkung abgeschwächt, wodurch eine größere F_0 -Intensität zu beobachten ist. Bei hochsymmetrischen Komplexgeometrien sinkt die Intensität wieder. Die Größe der F_0 -Bande gibt also einen Hinweis auf die Symmetrie des vorliegenden Komplexes.

Die Position der Banden ist im Allgemeinen weitgehend unabhängig von der Komplexierung. Die F_0 -Bande zeigt allerdings eine leichte Rotverschiebung mit zunehmender Anzahl von Donorliganden in der ersten Koordinationssphäre [22]. Dieses Verhalten wird als Nephelauxetischer Effekt bezeichnet.

Ein Ansatz zur Erklärung dieses Phänomens ist die Betrachtung der elektronischen Bindungsverhältnisse. Einerseits stellt der Donorligand im Modell des Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexes dem Metallkation zusätzliche Elektronen zu Verfügung. Dadurch kommt es zu einer verstärkten Abschirmung der f-Elektronen und somit zu einer geringeren effektiven Kernladung, die in einer Ausdehnung der Elektronenwolke und damit einer verringerten Elektronendichte resultiert. Andererseits könnten auch kovalente Anteile der Bindung zwischen Zentralion und Ligand eine Rolle spielen. Die gemeinsamen Orbitale bieten den Elektronen mehr Platz, wodurch ebenfalls eine Reduktion der Ladungsdichte bewirkt wird. Beide Effekte führen zu einer verminderten Abstoßung der Elektronen untereinander und dadurch zu einer energetischen Absenkung des 5D_0 -Niveaus relativ zum 7F_0 -Niveaus. [7]

Tab. 2.2.: Aufspaltung der Emissionsbanden in Abhängigkeit der Symmetrie und des Gesamtdrehimpulses J [14].

| Symmetrie | $J = 0$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------|---------|---|---|---|---|----|----|
| Ikosaeder | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 |
| Kubisch | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 |
| Hexagonal | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 9 |
| Pentagonal | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 |
| Tetragonal | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 8 | 10 |
| Gering | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 | 13 |

Bandenaufspaltung

Im isolierten Europium-Ion ist jedes 7F_J -Niveau $(2J + 1)$ -fach entartet. Diese Entartung kann aber durch die Kristallfeldaufspaltung aufgehoben werden, was zu einer Aufspaltung der Emissionsbanden führt. Die Anzahl der Emissionsmaxima ist abhängig vom Gesamtdrehimpuls J des Übergangs und der Geometrie des Komplexes. So tritt zum Beispiel bei kubischen Symmetrien keine Aufspaltung der F_1 -Bande auf, während die F_2 -Bande zwei Emissionsmaxima zeigt. Bei hexagonalen Symmetrien sind bei der F_1 -Bande zwei und bei der F_2 -Bande drei Emissionsmaxima vorhanden. Allgemein treten entsprechend der Entartung maximal $(2J + 1)$ Kristallfeldkomponenten auf. Eine Übersicht ist in Tabelle 2.2 dargestellt [14]. Unter Berücksichtigung der Aufspaltungsmuster der F_3 - und F_4 -Bande, lassen sich unter geeigneten Bedingung nicht nur Rückschlüsse auf das Kristallsystem sondern auch auf die Punktgruppe ziehen. In der Praxis gestaltet es sich aber auch hier oft schwierig, eindeutige Aussagen zu treffen, da die Emissionsmaxima der Kristallfeldkomponenten häufig sehr nah beieinander liegen, sodass die Signale überlappen und sich die Aufspaltung nur in einer Asymmetrie der Bande zeigt. In diesem Fall ist nicht eindeutig bestimmbar, um wie viele Komponenten es sich handelt. Darüber hinaus kann eine solche Asymmetrie auch durch die Überlagerung mehrerer Spezies in einer Probe bedingt sein [7].

2.2.4. Fluoreszenzlebensdauern

Die Lebensdauer τ wird ebenfalls von der chemischen Umgebung beeinflusst, da sie von der Relaxationsrate abhängt. Im isolierten Eu(III)-Ion ist diese identisch mit der Rate der spontanen Emission, da dies der einzige Relaxationspfad ist. Liegt das Europium-Ion hingegen in einem Kristall oder Komplex vor, besteht zusätzlich die Möglichkeit der Energieabgabe an benachbarte Teilchen. Beim sogenannten *Quenching* überträgt das Eu(III) seine Anregungsenergie durch Stöße auf seine Nachbarmoleküle, indem es diese in höhere Vibrationszustände anregt. Da dies eine Emission von Fluoreszenzstrahlung verhindert, verkürzt sich die Lebensdauer. [14]

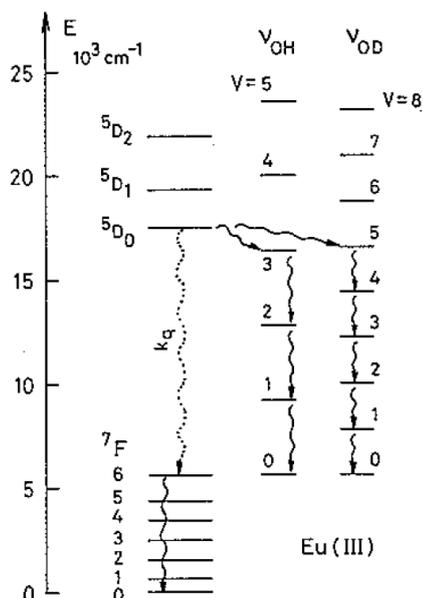


Abb. 2.4.: Quenching – Strahlungslose Energieübertragung vom Eu(III)-Ion an das H_2O - bzw. D_2O -Molekül [14].

Besonders effektiv verläuft dieser Prozess in wässriger Lösung. Durch Übertragung von Energie auf die dritte OH-Oberschwingung der Wassermoleküle reduziert sich die Fluoreszenzlebensdauer des Europium-Ions auf ca. $110 \mu\text{s}$ [23]. Dieser Effekt ist beispielsweise für deuteriertes Wasser wesentlich weniger stark ausgeprägt, da die um den Faktor $\sqrt{2}$ kleineren Schwingungsfrequenzen zu einer höheren Obertonanregung führen (Abbildung 2.4). Diese weist eine geringere Wahrscheinlichkeit auf, daher nimmt die Rate der strahlungslosen Relaxation ab. [14]

HORROCKS und SUDNICK fanden 1979 einen linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle und der Differenz der Zerfallskonstanten in H_2O und D_2O ($k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{D}_2\text{O}}$) mit $k = 1/\tau$ [24]. Da $k_{\text{D}_2\text{O}}$ vergleichsweise konstant ist, lässt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer ($[\tau] = \mu\text{s}$) und der Anzahl von Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre herstellen [25]:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,07 \frac{1}{\tau} - 0,62 \quad (2.2)$$

Diese Beziehung gilt streng nur unter der Annahme, dass die Liganden auf den anderen Koordinationsplätzen keine quenchende Wirkung haben. Für gewöhnlich trifft dies in guter Näherung zu, allerdings gibt es auch Situationen, in denen Gleichung 2.2 nicht anwendbar ist, zum Beispiel in Umgebungen ohne Wasser oder in Anwesenheit anderer Quencher, wie Eisen [59] oder auch einige organische Verbindungen [60].

Die Fluoreszenzlebensdauern lassen sich mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ermitteln. Dazu werden mehrere Emissionsspektren aufgenommen, wobei die Probe jedes Mal erneut angeregt wird und die Delay-Zeit (also die Zeitspanne zwischen

Anregung und Aufnahme des Spektrums) bei jedem Schritt erhöht wird. Durch Integration über das Emissionsspektrum und Auftragung der Ergebnisse gegen die Delay-Zeit, ergibt sich ein zeitlicher Verlauf der Gesamtintensität. Liegt in einer Probe nur eine fluoreszierende Spezies vor, verläuft die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach der Anregung wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben monoexponentiell nach Gleichung 2.1. Durch einen exponentiellen Fit an die Daten lässt sich die Lebensdauer τ ermitteln. Bei einem Gemisch mehrerer Spezies muss entsprechend eine Anpassung höherer Ordnung, z. B. bi- oder triexponentiell, durchgeführt werden. [15]

Es kommt vor, dass die Abnahme der Fluoreszenzintensität monoexponentiell erscheint, obwohl mehrere Spezies mit unterschiedlicher Anzahl H₂O-Liganden vorliegen. Da es sich bei Komplexbildungsreaktionen in der Regel um Gleichgewichtsreaktionen handelt, kann es zu einem Liganden-Austausch zwischen den Spezies kommen. Findet dieser Austausch auf kürzeren Zeitskalen statt als die Fluoreszenzemission, lassen sich die unterschiedlichen Spezies mit TRLFS nicht mehr auflösen. Dieser Effekt wird als schneller Austausch (*fast interchange*) bezeichnet. Die beobachtete Lebensdauer liegt dann zwischen denen der beteiligten Spezies, wobei relative Mengenanteile und chemische Gleichgewichtskonstanten berücksichtigt werden müssen [26].

2.2.5. Excitationsspektren

Unabhängig von der Geometrie des Komplexes zeigen Niveaus mit $J = 0$ nur eine Kristallfeldkomponente. Aus diesem Grund tritt bei den Niveaus 5D_0 und 7F_0 keine Entartung und dementsprechend auch keine Kristallfeldaufspaltung auf. Das Ligandenfeld beeinflusst allerdings die relative Lage der Energieniveaus zueinander. Infolgedessen unterscheidet sich die für den Übergang $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ notwendige Anregungsenergie von Spezies zu Spezies. Dieser Effekt kann genutzt werden, um aus einem Excitationsspektrum die Anzahl verschiedener Spezies zu bestimmen, die in einer Probe vorliegen. [7] Die Probe wird dabei zunächst bis zu einer Temperatur von einigen Kelvin gekühlt. Dadurch befindet sich der überwiegende Teil der enthaltenen Europium-Ionen im Grundzustand 7F_0 . Anschließend wird die Gesamtintensität der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge ermittelt und gegen diese aufgetragen (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Intensität der Emission wird dort besonders groß, wo die Anregungswellenlänge genau zu der Energie des $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Übergangs einer Spezies passt. Im Idealfall entspricht also jede Bande im Excitationsspektrum einer einzelnen Spezies. Nach Auswertung des Excitationsspektrums können die gefundenen Spezies durch Einstellung der geeigneten Laserwellenlänge getrennt voneinander angeregt werden. Dieses Vorgehen, welches auch als Direktanregung bezeichnet wird, ermöglicht es, Emissionsspektren und Lebensdauern der einzelnen Spezies ohne störende Überlagerungen aufzunehmen.

3. Biologische Grundlagen

Eine Analyse der Emissionsspektren und Lebensdauermessungen kann Aufschluss über Symmetrie und Ausmaß der Komplexierung sowie die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle geben. Sie liefert aber höchstens indirekt Informationen über die Beschaffenheit der übrigen Liganden. Um Hinweise auf die Art der koordinierenden Moleküle zu erhalten, kann es sinnvoll sein, Messungen an Proben mit bekannten Verbindungen durchzuführen und die Ergebnisse mit den Daten der Pflanzenproben zu vergleichen. Dafür wurden einige organische Verbindungen ausgewählt, die entweder eine große Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen haben oder deren Komplexierungseigenschaften eine Verbindung mit der Europiumaufnahme vermuten lassen. Aufgrund der Pflanzenauswahl (*Pisum sativum L.* und *Phaseolus vulgaris L.*) wurde dabei ein besonderes Augenmerk auf die Familie der Hülsenfrüchtler gelegt. Im Folgenden soll zunächst der aktuelle Kenntnisstand über die Aufnahme- und Transportpfade des Eu(III)-Ions in Pflanzen dargelegt und anschließend ein kurzer Überblick über die ausgewählten Verbindungen gegeben werden.

3.1. Europium in Pflanzen

Wie fast alle Elemente der Lanthaniden ist Europium weit verbreitet, tritt aber meist nur in geringen Mengen auf. Der Anteil von Europium in der Erdkruste beträgt etwa 1-2 µg/g [27] [28] [8]. Die Auswirkungen von Seltenerdmetallen auf Pflanzen werden noch erforscht. Hohe Konzentrationen scheinen toxisch zu sein, doch gibt es Hinweise, dass geringe Mengen sich positiv auf Wachstum und Ernteertrag auswirken können. Im asiatischen Raum sind mit Lanthaniden versetzte Dünger daher schon seit einiger Zeit üblich, über deren Nutzen gibt es allerdings widersprüchliche Studien. [27]

Nach einer an Saat-Hafer (*Avena sativa*) durchgeführten Studie erfolgt die Aufnahme von Europium in die Pflanze hauptsächlich über die meristematischen Zellen, die in der Wurzelspitze direkt hinter der Wurzelhaube verortet sind. In diesem Bereich sind Zellteilungsrate und Zellwachstum besonders hoch. Der Casparische Streifen, der durch seine hydrophoben Eigenschaften als Diffusionsbarriere zwischen Stele und Epidermis dient (Abbildung 3.1), ist in diesem Bereich noch nicht voll ausgebildet. Dadurch können die Metallionen ins Xylem¹ und auf diesem Weg auch in den Rest der Pflanze gelangen. Der Europiumgehalt in den Pflanzenteilen nimmt dabei von unten nach oben ab. Die in dieser Studie aufgenommenen Fluoreszenzspektren und Lebensdauern deuten auf eine ähnliche chemische Speziation des Eu(III) in der gesamten Pflanze hin, was die Vermutung nahe legt, dass die Komplexierung schon in der Wurzel stattfindet und die

¹zuständig für Transport von Wasser und Mineralien [29]

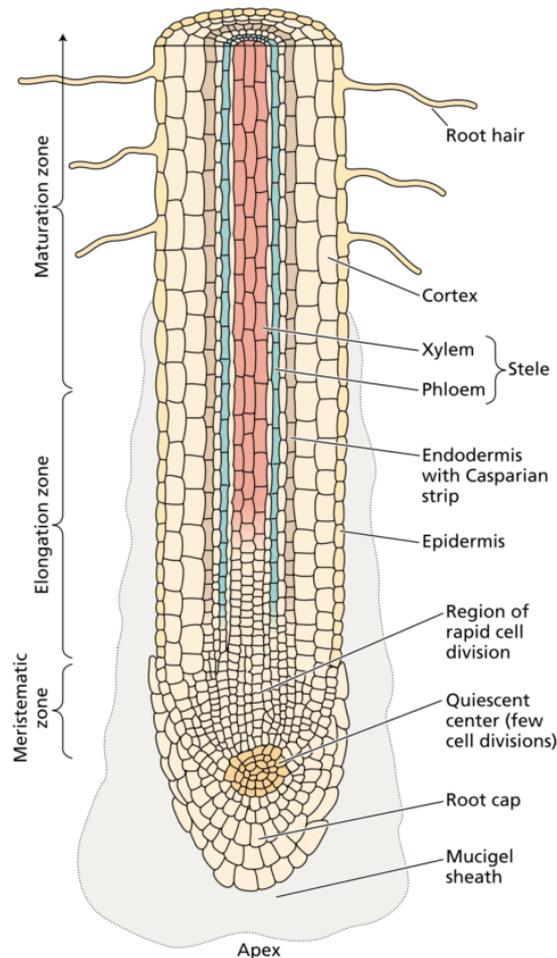


Abb. 3.1.: Aufbau einer Pflanzenwurzel [29].

Speziation sich beim Transport durch die Pflanze nur wenig ändert [4]. Es gibt allerdings Hinweise, dass die Anwesenheit von Carbonsäuren die Aufnahme durch die Wurzeln begünstigt [30]. Insofern könnte das Europium bereits in komplexierter Form in die Pflanze gelangen und dort seine Speziation beibehalten.

Außer in der Stele wurden auch in den Wurzelhaaren und Epidermiszellen der Reifungszone (*Maturation zone*) signifikante Mengen von Europium gefunden. Da im Kortex zwischen Stele und Epidermis aber nur geringe Konzentrationen festgestellt wurden, scheint der Transport von Europium-Ionen von der Stele in die äußeren Zellschichten der Wurzel vernachlässigbar zu sein. Das deutet auf einen sekundären Aufnahmeweg über Diffusionsprozesse in die Epidermis und die Wurzelhaare hin. [4]

Verantwortlich für den Transport ins Innere der Pflanzenzellen sind scheinbar Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen der Proteine, Kohlenhydrate und Fette, aus denen die Zellmembran besteht. KE et al. zeigten am Beispiel des Stechapfels (*Datura innoxia*), dass Carboxylat- und Sulfatgruppen dabei eine entscheidende Rolle spielen [31]. Auch in anderen Studien, z. B. an der Wasserhyazinthe (*Eichhornia crassipes*) wurden Hinweise auf eine Bindung durch Carboxylgruppen gefunden [1]. In Bakterien

3. Biologische Grundlagen

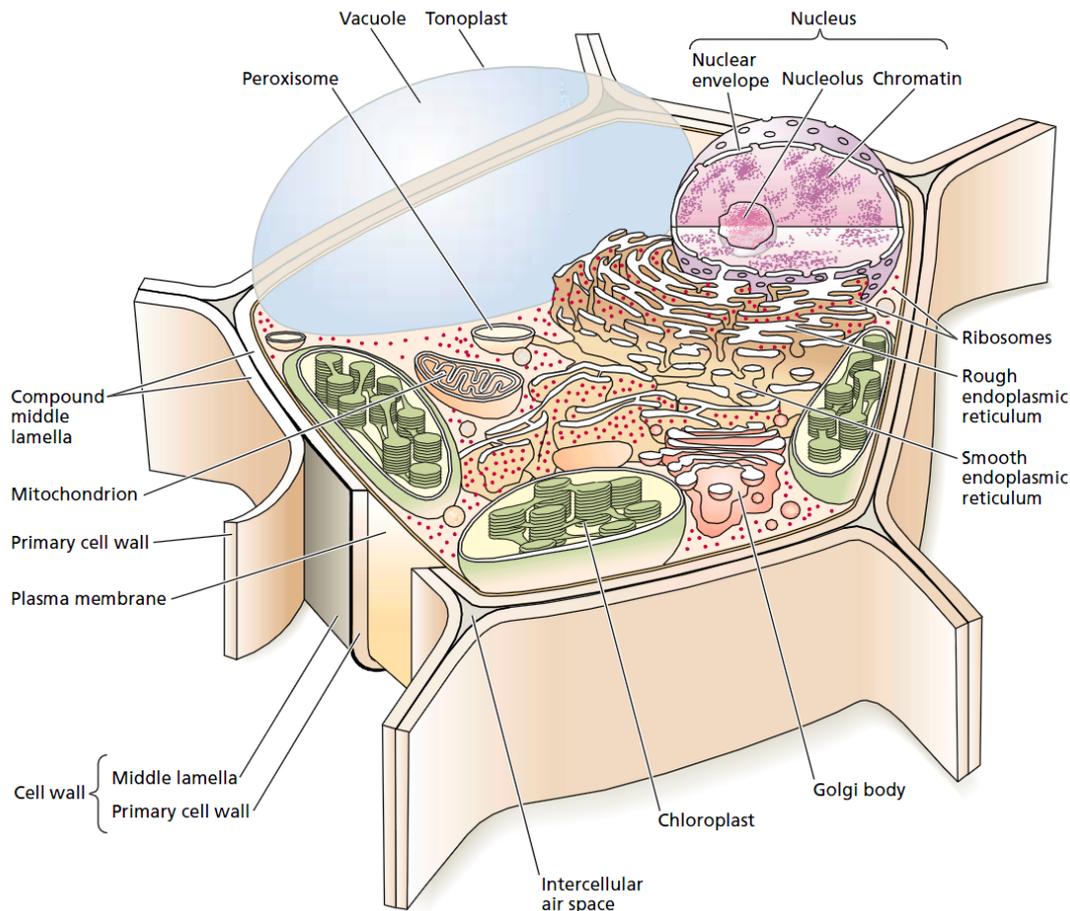


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung einer Pflanzenzelle und ihrer Zellorganellen [29].

scheinen zusätzlich Phosphatgruppen involviert zu sein [32].

Die bisher beschriebenen Bindungsstellen des Eu(III) sind an der äußeren Zellmembran lokalisiert. Aufgrund der Ähnlichkeiten in Ionenradius und Komplexierungsverhalten wird Eu^{3+} häufig als fluoreszierendes Analogon zu Ca^{2+} genutzt. In vielen Fällen kann das Calcium-Ion in organischen Komplexen sogar durch Eu^{3+} substituiert werden, ohne dass die biologische Funktion beeinträchtigt wird [4]. Daher ist es wenig überraschend, dass der Eintritt ins Innere der Zelle unter anderem über die sogenannten Calciumkanäle zu erfolgen scheint, durch die normalerweise Ca^{2+} -Ionen in die Zelle transportiert werden [33]. Diese Tatsache liefert auch eine Erklärung für die besonders starke Anreicherung in den Mitochondrien der exponierten Pflanzenzellen, denn diese Zellorganellen dienen unter anderem der Einlagerung von überschüssigem Calcium aus dem Cytoplasma. [33]

3.2. Oxalat

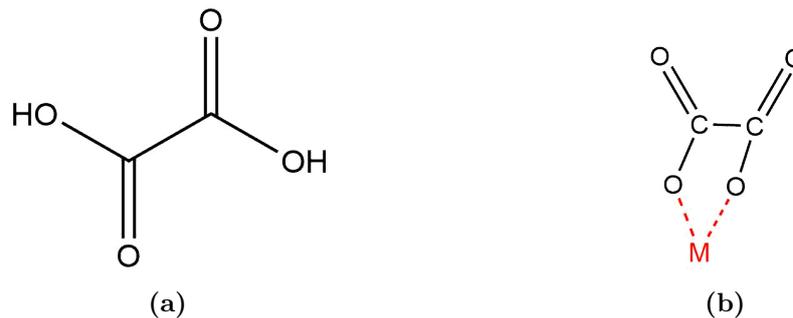


Abb. 3.3.: Strukturformel des Oxalsäure-Moleküls (a) und Komplexbildung mit Metallkationen (b).

Als Oxalate werden die Salze der Oxalsäure bezeichnet. Bei der Oxalsäure handelt es sich um eine Dicarbonsäure, sie besitzt also zwei Carboxylgruppen (Abbildung 3.3a). Diese beiden funktionellen Gruppen ermöglichen eine zweizählige Komplexbindung [34] (Abbildung 3.3b), wodurch das Oxalat-Ion einen starken Chelatliganden für Metallkationen darstellt. [35]

Oxalate sind ein weitverbreitetes pflanzliches Stoffwechselprodukt und werden größtenteils in der Vakuole angereichert (Abbildung 3.2). Diese enthalten den Zellsaft, in welchem neben anorganischen Ionen beispielsweise auch Zucker und organische Säuren gespeichert sind [36]. Die Aggregatzustände der Salze unterscheiden sich je nach Verbindung und pH-Wert. So liegen beispielsweise Natrium- und Kaliumoxalat überwiegend gelöst vor, während Calciumoxalat meist in kristalliner Form eingelagert wird. Der Oxalatgehalt schwankt stark zwischen den verschiedenen Arten und Pflanzenteilen. Üblicherweise bewegt er sich im einstelligen Prozentbereich, kann aber mehr als 30 % der Trockenmasse ausmachen. [35]

Oxalsäure und ihre Salze sind an vielen wichtigen Prozessen in der Pflanze beteiligt. So spielen sie unter anderem bei der Regulation des pH-Wertes und der Verteidigung gegen Fressfeinde eine wichtige Rolle. Durch die Komplexbildung der Kationen helfen sie der Pflanze außerdem, mit einem Überschuss an Metallionen im Boden umzugehen. Als Chelatligand dient das Oxalat-Ion ebenfalls als Calcium-Speicher. [37] Dieser Mechanismus könnte im Hinblick auf die Aufnahme von Europium relevant sein, da dieses häufig dieselben Transportwege wie Calcium nutzt [33].

3.3. Acetat und Malonat

Weitere Vertreter der Carbonsäuren sind die Essigsäure und die Malonsäure, wobei die Essigsäure über eine bzw. die Malonsäure über zwei Carboxylgruppen verfügt (Abbildung 3.4 oben). In deprotonierter Form, also als Acetat- bzw. Malonat-Ion, können bei Komplexbildung mit Metallkationen beide Sauerstoffatome einer Carboxylatgruppe eine Koordinationsstelle besetzen [38]. Somit sind sowohl einzählige als auch zweizählige

3. Biologische Grundlagen

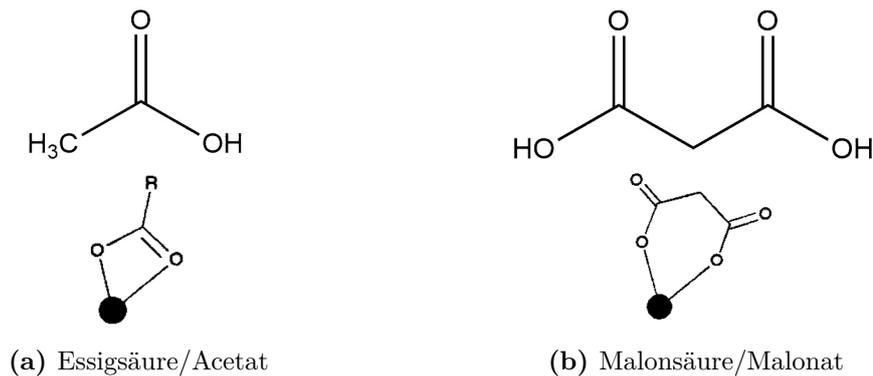


Abb. 3.4.: Strukturformel der Essig- und Malonsäure-Moleküle (oben) und zweizählige Bindung der Anionen mit einem Metallkation (unten) [38].

Bindungen möglich (Abbildung 3.4b) [39].

Acetate sind an vielen Stoffwechselprozessen in der Pflanze beteiligt. Das prominenteste Beispiel ist vielleicht die Oxidation von Acetat zu CO₂ während des Citratzyklus der Zellatmung. Außerdem sind sie ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von Fettsäuren und deren Abbau zu Kohlenhydraten. [36]

Auch Malonate spielen eine wichtige Rolle im Stoffwechsel der Pflanzen. Ihre Funktionen sind dabei häufig eng mit denen der Acetate verknüpft, so z. B. beim Acetat-Malonat-Weg zur Synthese von Phenolen. Vor allem in der Familie der Hülsenfrüchtler kommt der Malonsäure eine besondere Bedeutung zu. In manchen Pflanzen dieser Familie ist sie die Säure mit dem größten Massenanteil (bezogen auf die Trockenmasse). [40]

3.4. Phytat

Das Phytinsäure-Molekül besteht aus einem Kohlenstoff-Sechsring, an den über ein Sauerstoffatom an jedes Kohlenstoffatom jeweils eine H₂PO₃-Gruppe gebunden ist (Abbildung 3.5a). Bedingt durch diese Struktur können Kationen entweder eine schwache Komplexbindung mit einer oder eine starke Chelatbindung zwischen zwei Phosphatgruppen eingehen. Da das Phytat-Anion durch diesen Chelateffekt einen starken Komplexbildner darstellt, tritt Phytinsäure meist als Salz in Verbindung mit ein- oder zweiwertigen Metallkationen wie z. B. Ca²⁺, Mg²⁺ oder K⁺ auf. [41] In Bezug auf das Eu(III)-Ion ist das Bindungsverhalten des Phytat-Moleküls bisher nicht ausreichend erforscht. Für zweiwertige Kationen wurden hauptsächlich ein- und zweizählige Bindungen beobachtet [41] (Abbildung 3.5b). Untersuchungen an anderen Lanthanid-Ionen legen eine 1:1-Komplexierung nahe [42].

In Pflanzen regulieren Phytate unter anderem als sekundäre Botenstoffe intrazelluläre Prozesse [43], dienen aber hauptsächlich als Phosphor- und Kationenspeicher und werden während der Reifephase in den Samen angereichert [41]. Wie die Salze der Oxalsäure findet die Speicherung in den Zellvakuolen statt, dort wird es in kristalliner Form hauptsächlich in Aleuronkörnern und Globoiden (also auskristallisierten

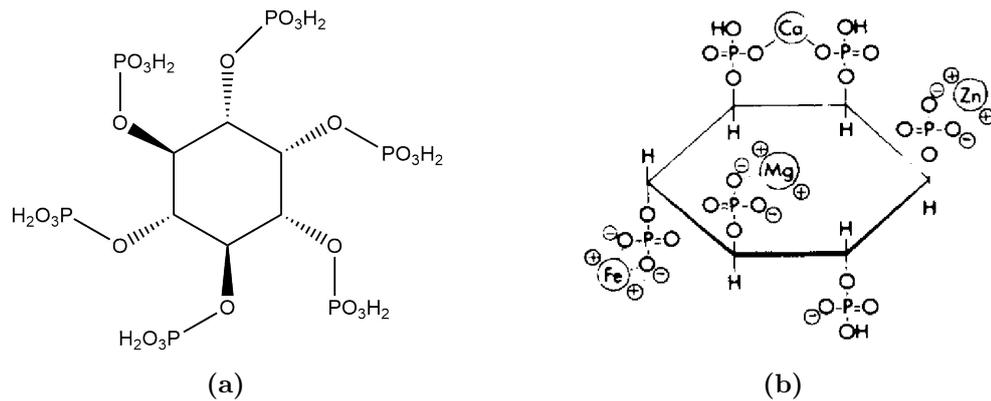


Abb. 3.5.: Strukturformel des Phytinsäure-Moleküls (a) und mögliche Komplexbildung mit Metallkationen (b) [41].

Proteinspeichervakuolen [36]) eingelagert [41].

In jedem Fall stellt das Phytat-Anion einen starken Komplexbildner für Metallkationen dar, der in den untersuchten Pflanzen in größeren Mengen vertreten sein dürfte. Daher wäre es denkbar, dass die Phytinsäure eine Rolle in der Aufnahme und Bindung von Europium in der Pflanze spielt.

3.5. Ethylendiamintetraacetat (EDTA)

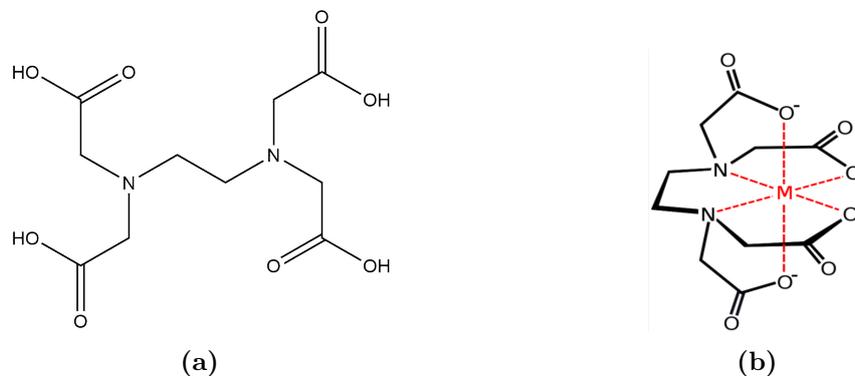


Abb. 3.6.: Strukturformel des EDTA-Moleküls (a) und sechszählige Bindung mit einem Metallkation (b) [44].

Ethylendiamintetraessigsäure ist eine anthropogene Verbindung und gehört zu den Aminopolycarbonsäuren, enthält also mehrere Carboxyl- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen. Die vier Carboxylatgruppen des Anions und die beiden Stickstoffatome können jeweils einen Koordinationsplatz besetzen, sodass eine sechszählige Bindung möglich ist. Dadurch bildet EDTA mit zwei- und dreiwertigen Metallionen sehr stabile und zudem wasserlösliche Komplexe. Dabei entsteht bei kleinen Kationen eine oktaedrische Koordinationsgeometrie (Abbildung 3.6b), in der das Kation nahezu vollständig von anderen Liganden abgeschirmt ist. [45]

Durch weiträumige industrielle Nutzung gelangt EDTA in die Umwelt und ist so auch

3. Biologische Grundlagen

für Pflanzen bioverfügbar. Biologisch ist EDTA kaum abbaubar, wird allerdings in Pflanzenzellen aufgenommen. Dieser Prozess geht scheinbar mit dem Transport von Ca^{2+} einher. Unter Berücksichtigung der ausgeprägten Komplexierungseigenschaften könnte dies auf eine ähnliche Verbindung zwischen der EDTA- und Europiumaufnahme hindeuten. [45]

4. Messungen und Methode

4.1. Aufzucht der Pflanzen

Für die Pflanzenversuche wurden die Gartenerbse *Pisum sativum L.* und die Buschbohne *Phaseolus vulgaris L.*, Vertreter der Familie der Hülsenfrüchtler, ausgewählt [46].

Die Bohnensamen wurden in Grodan-Anzuchtwürfeln zu Keimlingen herangezogen, wobei sie durch Benetzung mit Wasser ständig feucht gehalten wurden. Als sie eine Größe von ca. 10 cm erreicht hatten, wurden sie in abgedunkelte Anzuchtbehälter aus Plastik überführt. Die weitere Aufzucht erfolgte bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ während eines 16/8 Tag/Nacht-Zyklus mit $120 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ Bestrahlungsstärke einer Kalt-Fluoreszenz-Lampe. Für die Wasser- und Nährstoffversorgung wurde eine High-Phosphate HOAGLAND-Nährlösung genutzt (für die genaue Zusammensetzung siehe Tabelle A.1). Über Plastikschräuche wurde Sauerstoff in das Nährmedium geleitet. Nach sechs Wochen, als die Pflanzen Früchte entwickelt hatten, wurde die Nährlösung gegen eine Low-Phosphate HOAGLAND-Lösung (vierfach niedrigere Phosphat-Konzentration) ausgetauscht, die bei der Hälfte der Pflanzen mit 5 mM Europium(III)-Nitrat kontaminiert wurde. Die Kontaminationsdauer betrug fünf Tage.

Die Samen der *Pisum sativum L.* wurden zunächst für zwölf Stunden in destilliertem Wasser getränkt und dann 48 Stunden in feuchtem Löschpapier gelagert. Anschließend wurde wie mit den Bohnenpflanzen verfahren. Im Gegensatz zu den Bohnenpflanze entwickelten die Erbsenpflanzen während der Aufzucht keine Früchte.

Für die Aufzucht der Buschbohne *Phaseolus vulgaris L.* wurden Samen von N. L. CHRISTENSEN SAMEN UND PFLANZENZUCHT GMBH aus Erfurt in Deutschland verwendet. Die Samen der Grünen Erbse *Pisum sativum L.* stammen von PALATINA TRANSIMPEX GMBH aus Lamsheim in Deutschland.

Die Aufzucht der Pflanzen wurde von JULIA STADLER durchgeführt.

4.2. Herstellung der Referenzlösungen

Zur Herstellung der Referenzlösung wurden zunächst 3 mM-Stammlösungen aus Europiumnitrat bzw. den Salzen der ausgewählten Liganden angesetzt. Die genauen Konzentrationen sind Tabelle A.2 zu entnehmen.

Es wurden zweimal drei Perchloratlösungen angesetzt (Reihe a und b), jeweils mit pH-Werten von ungefähr 5, 6 und 7. Ausgangslösung war eine 0,1 M Perchlorsäure

¹E steht hier für die Einheit Einstein. 1 E entspricht einem Mol Photonen.

4. Messungen und Methode

mit pH-Wert 1,26. Durch Zugabe von 0,1 M- und 0,001 M-Natronlauge wurden die gewünschten pH-Werte eingestellt diese in Tabelle A.3 aufgelistet.

Außer bei den Eu-Acetat-Lösungen wurden für alle Liganden Referenzlösungen bei pH 5, 6 und 7 jeweils mit Europium-Liganden-Verhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3, für EDTA und Phytat zusätzlich im Verhältnis 1:0,5, hergestellt. Die Europiumkonzentration betrug ca. 30 μM . Die Acetat-Lösungen wurden in den Konzentrationsverhältnissen 1:2, 1:4 und 1:6 angesetzt. Durch Zugabe von NaClO_4 wurde die Ionenstärke auf $I = 0,1 \text{ M}$ korrigiert. In Tabelle A.6 und Tabelle A.7 sind die realen Konzentrationen und pH-Werte dargestellt. Zusätzlich wurde zur Herstellung von festem Europium-Phytat Phytinsäure als Natriumsalz zu der Europium-Stammlösung gegeben (siehe Tabelle A.4). Die entstehende Lösung wurde bis zur Fällung eingedampft.

Für einen Vergleich der gemessenen Werte mit theoretischen Vorhersagen, wurden für manche Lösungen Speziesplots auf Grundlage bekannter Gleichgewichtskonstanten erstellt. Dafür wurden die Programme *Hydra* und *Medusa* von IGNASI PUIGDOMENECH verwendet. Diese Software basiert auf dem Solgaswater und dem Haltafall Algorithmus [47].

4.3. TRLFS-Messungen

4.3.1. Vorgehen

Von den kontaminierten Bohnenpflanzen wurden Proben von Wurzel, Stamm, Blatt und Frucht genommen. Da die Erbsenpflanzen noch keine Früchte entwickelt hatten, konnten hier nur Wurzel, Stamm und Blatt untersucht werden. Die Proben wurden mit der Schnittfläche nach oben in Feststoffprobenträger aus Kupfer eingebracht, die mit Quarzglasplättchen verschlossen wurden. Die Nähr- und Referenzlösungen wurden in Suprasil[®] Quarzglas-Küvetten gefüllt.

Es wurden Emissions- und Lebensdauermessungen bei 394 nm (teilweise bei 266 nm) Anregungswellenlänge bei Raumtemperatur und etwa 10 K durchgeführt. Alle Emissionsspektren wurden auf das Integral der F_1 -Bande normiert. Außerdem wurden Excitationsspektren der Pflanzenteile bei 8 K aufgenommen. Die Messparameter sind in Tabelle A.8 aufgeführt.

Für die Aufnahme der Excitationsspektren wurde die Anregungswellenlänge beginnend bei 575 nm zunächst in Schritten von 0,5 nm erhöht und bei jeder Wellenlänge ein Emissionsspektrum aufgenommen. Später, als ein deutliches Signal erkennbar war, wurde die Schrittweite erst auf 0,2 nm, dann auf 0,1 nm reduziert. Um Intensitätsschwankungen aufgrund von Fluktuationen der Laserenergie auszuschließen, wurde für jede Messung die (über die Messdauer gemittelte) Laserenergie notiert. Später wurden die Messwerte auf diese Energie normiert und für jede Anregungswellenlänge wurde das Emissionsspektrum jeweils über die F_1 - und F_2 -Bande sowie über beide Banden gemeinsam integriert. Die so gewonnene Intensität wurde gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen.

Ein ähnliches Vorgehen wurde bei der Bestimmung der Lebensdauern angewandt. Hier wurde statt einer Variation der Anregungswellenlänge die Delay-Zeit schrittweise erhöht. Die Schrittweite wurde dabei an die jeweilige Lebensdauer angepasst. Bei UV-Anregung wurde über die F_0 - bis F_2 -Bande integriert, bei Direktanregung wurde die F_0 -Bande nicht berücksichtigt, da sich in diesem Bereich das Emissionsmaximum des Lasers befindet. Die Auswertung erfolgte entweder durch eine mono-, bi- oder triexponentielle Anpassung. Die mathematischen Unsicherheiten der Regression waren dabei zum Teil sehr groß. Teilweise wurden bekannte Lebensdauern (wie die des Aquo-Ions) oder solche, die z. B. schon an ähnlicher Stelle nachgewiesen wurden, während der Regression festgehalten, um eine Konvergenz zu erreichen oder relative Verhältnisse der Spezies vergleichen zu können. Mithilfe von Gleichung 2.2 (siehe 2.2.4) wurde aus den Lebensdauern die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre bestimmt. Bezüglich der Messgenauigkeit wurde von einer Unsicherheit von $\pm 0,5$ H₂O ausgegangen. Wo der mathematische Fehler der Lebensdauern diesen Wert überstieg, wurde die Unsicherheit der Regression entsprechend Gleichung 2.2 umgerechnet. Graphische Darstellungen der Regressionskurven mit mathematischen Unsicherheiten der Parameter sind im Anhang zu finden (Abbildung A.1)

4.3.2. Technisches Equipment

Zur Aufnahme der Excitationsspektren sowie der Lebensdauern und Emissionsspektren bei Direktanregung wurde ein Farbstofflaser des Typs *NarrowScan K* von RADIANT DYES LASER genutzt, der mit dem Farbstoff Rhodamine 6G betrieben wurde. Als Pumplaser wurde ein *Continuum Surelite II* Nd:YAG-Laser der Firma AMPLITUDE (USA) eingesetzt. Mit dem *WS-5* Wellenlängenmessgerät von HIGHFINESSE wurde die Laserwellenlänge kontrolliert während die Laserenergie mit dem *1918-R* der Firma NEWPORT gemessen wurde. Die Aufnahme der Fluoreszenzsignale erfolgte mit dem *Shamrock 303i* Spektrografen der Firma ANDOR TECHNOLOGY LTD., ausgestattet mit einem Polychromator sowie dem *Andor iStar 734* CCD-Sensor. Alle Proben wurden mit einem CRYOPHYSICS *CCS 100* Kryostaten auf $T < 10$ K gekühlt. [48]

Für die Messungen bei UV-Anregung wurde ein im Aufbau ähnliches System genutzt. Der Anregungslaser war allerdings vom Typ *NarrowScan* mit dem Farbstoff *Exalite 389/398* im 1:1 Mix und wurde hier mit frequenzverdreifachtem Nd:YAG-Pumplaser betrieben. Als Kamera wurde eine *Andor iStar 320T* verwendet und der Kryostat war ein Modell der Firma CTI-CRYOGENICS.

4. Messungen und Methode

Die Messungen an den Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:0,5 und dem festen Eu-Phytat wurden mit dem frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser *PS6100* der Firma EKSPLA bei einer Laserleistung von etwa 7 mW durchgeführt. Auch hier wurden der Spektrograf *Shamrock 303i* in Verbindung mit der CCD-Kamera *Andor iStar 743* verwendet.

Die TRLFS-Messungen wurden zum überwiegenden Teil am HELMHOLTZ-ZENTRUM DRESDEN-ROSSENDORF gemeinsam mit JULIA STADLER und MICHAEL STEPERT und mit Unterstützung von NINA HUITTINEN und MORITZ SCHMIDT durchgeführt.

4.4. Konzentrationsbestimmung mit ICP-MS

Für die Bestimmung der Europiumkonzentration wurden die Pflanzenproben zunächst bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Im Muffelofen wurden die Proben verascht (Heizprogramm siehe Tabelle A.5) und anschließend in 3 M HNO₃ mit dem *Mars 6* Mikrowellenaufschluss-System der CEM GMBH aufgeschlossen. Danach wurden die Proben bis zur Trockne eingedampft, in 2 % HNO₃ wieder aufgenommen und schließlich 1:1000 bis 1:1000000 verdünnt.

Die aufgeschlossenen und verdünnten Proben wurden mit dem *iCAP Q* ICP-MS von THERMO FISCHER SCIENTIFIC untersucht. Die Auswertung erfolgte gemäß *DIN 38402 Teil 51*, Nachweis- Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen wurden nach *DIN 32645* und der Leerwertmethode berechnet. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte wurden unter Berücksichtigung aller Proben Konzentrationsbereiche bestimmt. Da aller Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, kann von einer Signifikanz von 95 % ausgegangen werden.

Obige experimentelle Arbeiten sowie die Auswertung der Analyseergebnisse wurden von JULIA STADLER mit Hilfe von FABIAN KÖHLER durchgeführt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Referenzlösungen

5.1.1. Eu-EDTA-Lösungen

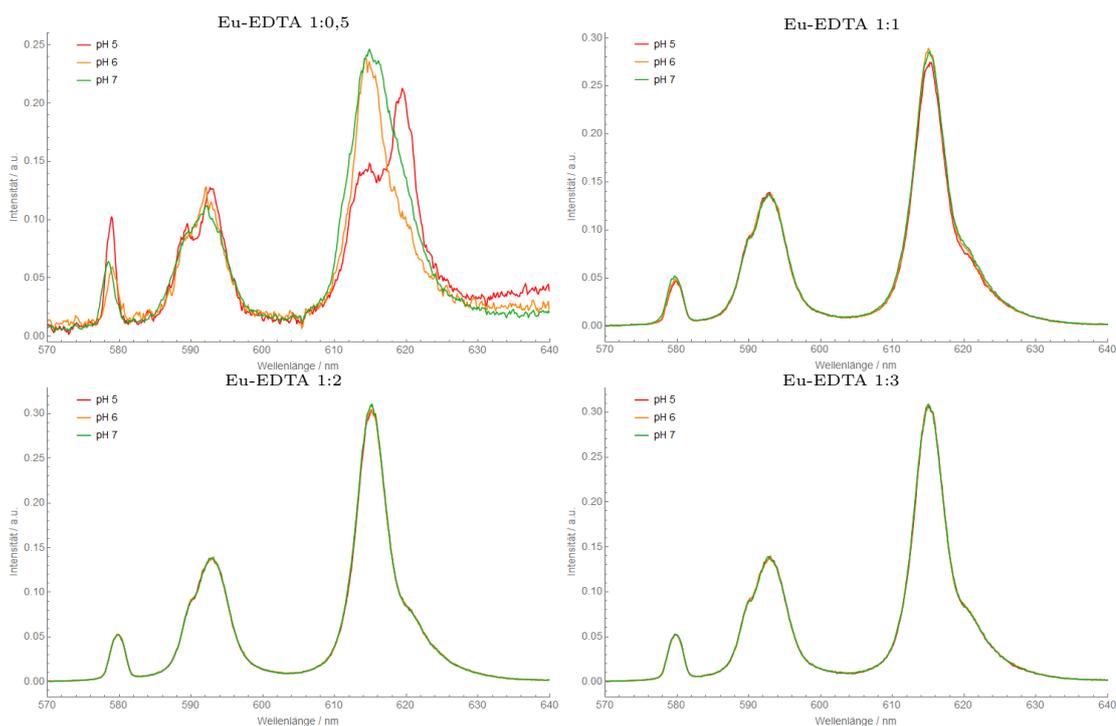


Abb. 5.1.: Emissionsspektren von Eu-EDTA-Lösungen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen
Anregung bei 394 nm (bzw. 266 nm für die 1:0,5-Lösungen), Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Eu-Liganden-Verhältnisse 1:1 bis 1:3

Die Emissionsspektren der Eu-EDTA-Lösungen mit Konzentrationsverhältnissen 1:1, 1:2 und 1:3 sind nahezu identisch (Abbildung 5.1), nur die 1:1 pH 5-Lösung scheint eine etwas kleinere F_2 -Bande aufzuweisen. Alle Spektren zeigen jedoch ein großes F_2/F_1 -Verhältnis und eine ausgeprägte F_0 -Bande, was einen hohen Komplexierungsgrad und eine asymmetrische Geometrie vermuten lässt. Da es sich bei EDTA um einen starken Chelatliganden handelt (Komplexierungskonstante mit Eu(III): $\log \beta = 17,9$ [49]), ist anzunehmen, dass die in der Lösung enthaltenen Eu(III)-Ionen schon bei vergleichsweise niedrigen EDTA-Konzentrationen nahezu vollständig komplexiert sind. Daher zeigen die Spektren für höhere Konzentrationsverhältnisse keine nennenswerten Veränderungen gegenüber den Spektren der 1:1-Lösungen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Diese Theorie wird von den Lebensdauermessungen unterstützt. Auch hier unterscheiden sich die Messwerte der verschiedenen Lösungen nur wenig. Sie sprechen für das Vorhandensein einer Spezies mit drei koordinierenden Wassermolekülen (Tabelle 5.1). Diese Werte stehen zum einen in guter Übereinstimmung mit bisherigen Studien [24, 34, 50–53], zum anderen lassen sie sich durch die Struktur des EDTA-Moleküls erklären (siehe auch Abschnitt 3.5). Da EDTA ein sechszähliger Ligand ist und das Eu(III)-Ion über neun Koordinationsstellen verfügt, bleiben bei vollständiger Chelatkomplexierung noch drei Bindungsstellen für Wassermoleküle. Es bildet sich $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Einzig bei den Lösungen mit pH-Wert 5 scheint ein geringer Anteil des Europium-Aquo-Ions vorhanden zu sein (Tabelle 5.1). Der relative Mengenanteil nimmt für steigende EDTA-Konzentration erwartungsgemäß ab. Diese Beobachtung deckt sich zwar nicht vollständig mit der Theorie (nach dem Speziationsdiagramm sollte das Aquo-Ion nur bis ca. pH 3 vorliegen, Abbildung 5.2), erklärt aber auch die geringfügigen aber vorhandenen Abweichungen im 1:1 pH 5 Spektrum.

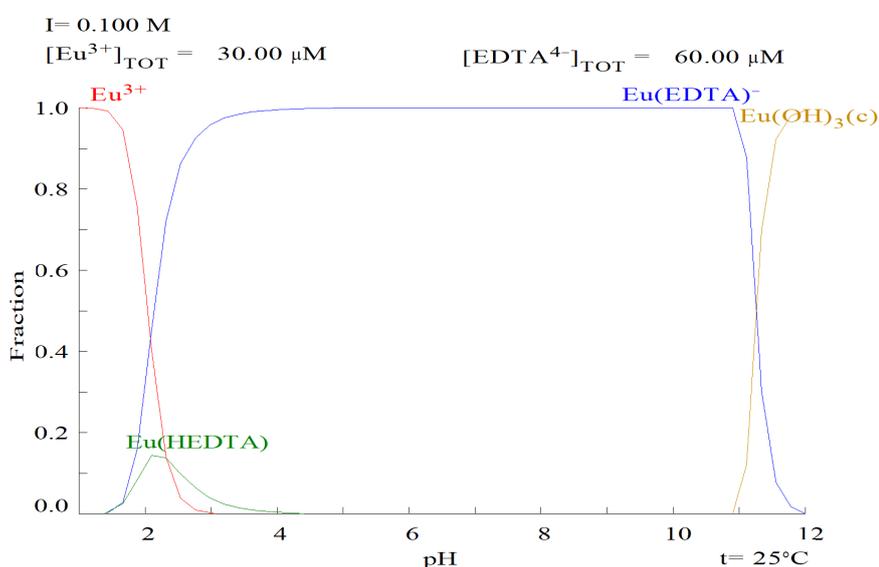


Abb. 5.2.: Speziesplot für 1:2 Eu-EDTA-Lösungen (nur Europiumspezies), Ergebnisse für 1:1 und 1:3 sind im relevanten pH-Bereich die selben.

Trotz der scheinbar monoexponentiellen Abnahme der Fluoreszenzintensität deuten die asymmetrische Bandenformen auf das Vorliegen mehrerer Spezies hin. Dieser Effekt könnte auf die Existenz einer weiteren Spezies mit der gleichen Anzahl koordinierender Wassermoleküle, z. B. $[\text{Eu}(\text{EDTAH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, zurückzuführen sein. Dieser Komplex sollte allerdings nach theoretischen Berechnungen (Abbildung 5.2) bei pH 5 nicht mehr vorhanden sein.

Latva et al. beschreiben eine weitere Spezies mit sechszähliger EDTA-Koordination, allerdings einem Wassermolekül weniger und entsprechend einer längeren Lebensdauer von ca. 350-500 μs . Die Umwandlung der beiden Spezies sei aber so schnell, dass die resultierende Lebensdauer durch den Effekt des schnellen Austauschs (Abschnitt 2.2.4) monoexponentiell erscheint. Da in oben genannter Studie keine Emissionsspektren

aufgenommen wurden, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Latva et al. konnten aber durch Excitationsspektren eine Dominanz der ersten Spezies ($[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$) nachweisen. Daher besteht die Vermutung, dass der Großteil der F_2 -Intensität in den Emissionsspektren (Abbildung 5.1) auf diese Verbindung zurückzuführen ist, während die rechts erkennbare Schulter von der Spezies $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ stammt. [52] Weiterhin konnten Latva et al. bei EDTA-Überschuss den Komplex $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{EDTAH})^{4-}$ nachweisen. Bei einem signifikanten Beitrag dieser Spezies zur Fluoreszenzemission sollte sich allerdings entsprechend eine Veränderung im Spektrum bei Variation der Konzentrationsverhältnisse zeigen, da die Bildung dieses Komplexes erst ab einem Verhältnis von 1:2 einsetzt. Da eine solche Veränderung hier nicht zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt dieser Verbindung auf die Emissionsspektren gering ist. [52]

Tab. 5.1.: Lebensdauern von Eu-EDTA-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten ($\tau = 110 \mu\text{s}$ für das Aquo-Ion wurde für den Fit festgehalten), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | $\tau_1 [\mu\text{s}]$ | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | $\tau_2 [\mu\text{s}]$ | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | $A_1 [\%]$ | $A_2 [\%]$ | |
|--------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 1:0,5 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 194 | $4,9 \pm 0,7$ | 10 ± 35 | 90 ± 52 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 200 | $4,7 \pm 0,5$ | 38 ± 20 | 62 ± 17 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 200 | $4,7 \pm 1,2$ | 65 ± 33 | 35 ± 25 |
| 1:1 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 324 | $2,7 \pm 0,5$ | $9,3 \pm 1,8$ | $91 \pm 2,3$ |
| | pH 6 | | | 304 | $2,9 \pm 0,5$ | | |
| | pH 7 | | | 302 | $2,9 \pm 0,5$ | | |
| 1:2 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 321 | $2,7 \pm 0,5$ | $4,0 \pm 2,7$ | $96 \pm 3,7$ |
| | pH 6 | | | 320 | $2,7 \pm 0,5$ | | |
| | pH 7 | | | 320 | $2,7 \pm 0,5$ | | |
| 1:3 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 317 | $2,8 \pm 0,5$ | $2,1 \pm 2,4$ | $98 \pm 3,3$ |
| | pH 6 | | | 315 | $2,8 \pm 0,5$ | | |
| | pH 7 | | | 320 | $2,7 \pm 0,5$ | | |

Eu-Liganden-Verhältnis 1:0,5

Im Vergleich zu den bisher diskutierten Spektren zeigen die Spektren der 1:0,5-Lösungen deutliche Abweichungen (Abbildung 5.1). Dies mag zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass eine andere Anregungswellenlänge genutzt wurde (266 nm statt 394 nm), doch die Bandenaufspaltung, die besonders bei pH 5 sehr deutlich ist, könnte auf die Bildung einer neuen Spezies hindeuten. Laut Latva et al. löst sich bei geringen pH-Werten oder einem Konzentrationsüberschuss von Eu(III) eine funktionelle Gruppe des EDTA-Moleküls vom Zentralion, um ein weiteres Europium-Ion binden zu können, wodurch eine Spezies der Form $[\text{Eu}(\text{EDTA})\text{Eu}]^{2+}$ entsteht. Dieser Mechanismus erklärt die kürzeren Lebensdauern der 1:0,5-Lösungen im Vergleich zu den restlichen Proben, da im Schnitt weniger Koordinationsstellen des EDTA-Moleküls pro Eu(III)-Ion zur Verfügung

5. Ergebnisse und Diskussion

stehen. Auch der höhere Anteil dieser Spezies bei pH 5, der sich in den Lebensdauerfits zeigt (wobei die Unsicherheit hier sehr groß ist), und die im pH 5-Spektrum besonders ausgeprägte Bandenaufspaltung lassen sich dadurch erklären, dass die Bildung obiger Spezies scheinbar bei niedrigen pH-Werten begünstigt ist. [52]

5.1.2. Eu-Phytat-Lösungen

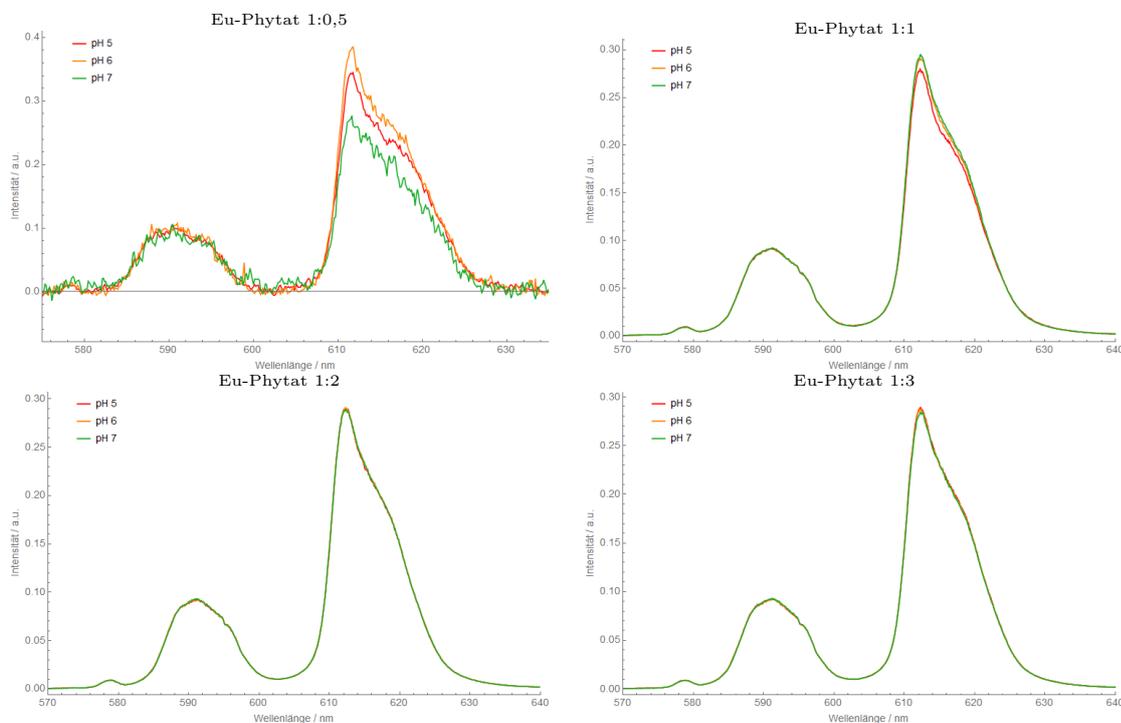


Abb. 5.3.: Emissionsspektren von Eu-Phytat-Lösungen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen
Anregung bei 394 nm (bzw. 266 nm für die 1:0,5-Lösungen), Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Die Spektren der Europium-Phytat-Lösungen zeigen ebenfalls keine ausgeprägten Veränderungen, außer, dass das F_2/F_1 -Verhältnis auch hier bei pH 5 und Konzentrationsverhältnis 1:1 geringfügig kleiner ist (Abbildung 5.3). Insgesamt passt das große Bandenverhältnis zu den gemessenen Lebensdauern (Tabelle 5.2), die ähnlich wie bei EDTA eine oder mehrere Spezies mit etwa drei Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre sowie einen gewissen Anteil des Aquo-Ions widerspiegeln. Da die Bindung des Phytat-Moleküls mit Europium noch nicht ausreichend erforscht ist, sind verschiedene Spezies mit bis zu sechs, mindestens aber zwei, koordinierenden Phytat-Anionen denkbar. Dies könnte einerseits der Grund für die im Vergleich zu den EDTA-Lösungen wesentlich kleinere F_0 -Bande sein, da durch eine gleichmäßigere Anordnung der Phytat-Moleküle um das Europium-Ion herum eine symmetrischere Komplexgeometrie ausgebildet werden kann. Andererseits bietet die Existenz mehrerer Spezies auch eine Erklärung für die asymmetrische Bandenform, die vor allem bei der F_2 -Bande ins Auge fällt. Die Lebensdauerfits zeigen keine dritte Lebensdauer, daher liegt die Vermutung nahe, dass

Tab. 5.2.: Lebensdauern von Eu-Phytat-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten ($\tau = 110 \mu\text{s}$ für das Aquo-Ion wurde für den Fit festgehalten), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | $\tau_1 [\mu\text{s}]$ | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | $\tau_2 [\mu\text{s}]$ | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | $A_1 [\%]$ | $A_2 [\%]$ | |
|--------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------|
| 1:0,5 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 284 | $3,1 \pm 0,5$ | 12 ± 11 | 88 ± 14 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 271 | $3,3 \pm 0,5$ | 10 ± 30 | 90 ± 35 |
| | pH 7 | | | 287 | $3,1 \pm 0,5$ | | |
| 1:1 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 292 | $3,0 \pm 0,5$ | $0,5 \pm 0,2$ | $100 \pm 0,3$ |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 313 | $2,8 \pm 0,5$ | $2,7 \pm 1,6$ | $97 \pm 2,2$ |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 329 | $2,6 \pm 0,5$ | $6,5 \pm 2,0$ | $93 \pm 2,6$ |
| 1:2 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 314 | $2,8 \pm 0,5$ | $0,3 \pm 0,1$ | $100 \pm 0,2$ |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 328 | $2,6 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 1,7$ | $98 \pm 2,4$ |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 331 | $2,6 \pm 0,5$ | $4,8 \pm 1,1$ | $95 \pm 1,4$ |
| 1:3 | pH 5 | | | 326 | $2,7 \pm 0,5$ | | |
| | pH 6 | | | 336 | $2,6 \pm 0,5$ | | |
| | pH 7 | | | 344 | $2,5 \pm 0,5$ | | |

verschiedene Spezies mit gleicher Anzahl koordinierender Wassermoleküle vorliegen. Denkbar wäre auch, dass manche Phytat-Liganden mehrere Europium-Ionen binden. Das würde die Anzahl der Wassermoleküle nicht beeinflussen, könnte aber durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Metallkationen möglicherweise Veränderungen im Spektrum bewirken.

Die geringen Veränderungen im Spektrum sprechen für einen sehr stabilen Komplex, vermutlich mit großer Komplexbildungskonstante. Dies könnte ein Hinweis auf überwiegend mehrzählige Bindungen sein, da solche Komplexe durch den Chelateffekt üblicherweise besonders stabil sind. Eine einzählige Bindung von sechs Phytat-Liganden erscheint auch aufgrund der Größe des Phytat-Ions eher unwahrscheinlich. Vermutlich handelt es sich hauptsächlich um zwei- oder sogar dreizählige Bindungen (Abbildung 5.4).

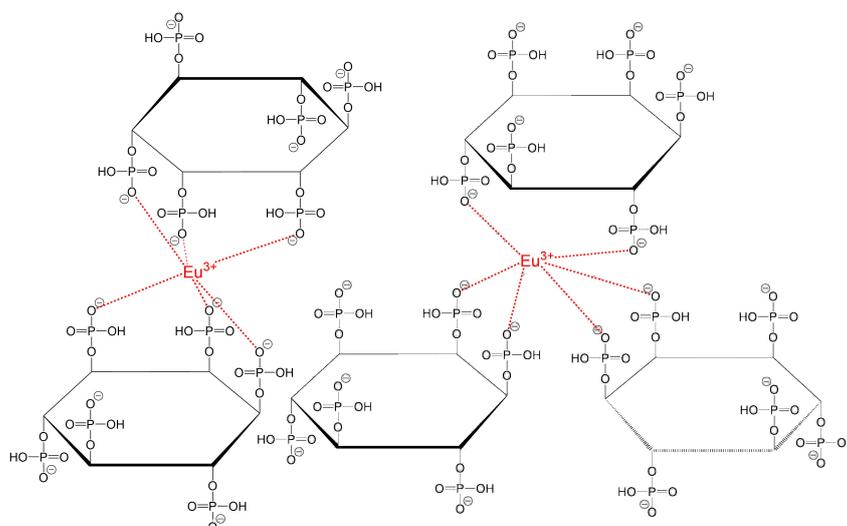


Abb. 5.4.: Mögliche Bindungskonfigurationen des Europium-Ions mit Phytat-Liganden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Lebensdauern lassen für die 1:1- und 1:2-Lösungen auf einen gewissen Mengenanteil des Europium-Aquo-Ions schließen, der offenbar mit zunehmendem pH-Wert ansteigt. Der Effekt ist zwar klein, scheint aber signifikant zu sein. Bei niedrigerem pH-Wert liegt das Phytinsäure-Molekül vermutlich in weniger deprotonierter Form vor. Möglicherweise ist die Komplexbildungskonstante mit Eu(III) in diesem Zustand größer. Nur bei den 1:0,5-Lösungen ist eine geringfügige statistische Abnahme des Aquo-Ion-Anteils mit dem pH-Wert erkennbar, hier sind die Unsicherheiten der Mengenanteile aber zu groß, um eine verlässliche Aussage treffen zu können. Da das F_2/F_1 -Verhältnis hier bei pH 7 am kleinsten ist, ist davon auszugehen, dass auch hier die Komplexierung mit bei neutralem pH-Wert am geringsten ist, wobei das größte Bandenverhältnis bei pH 6 auftritt.

5.1.3. Messungen an auskristallisiertem Europiumphytat

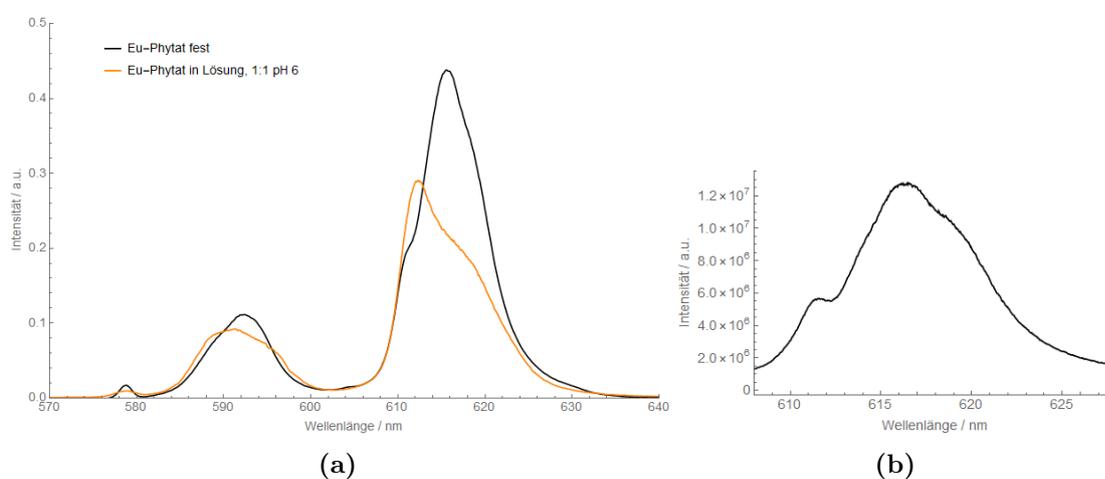


Abb. 5.5.: Emissionsspektrum von festem Eu-Phytat im Vergleich zur 1:2 pH 6-Lösung, Anregung bei 266 nm bzw. 394 nm (a) und Nahaufnahme der F_2 -Bande des festen Eu-Phytat (b).

Gegenüber den Lösungsspektren zeigt das Emissionsspektrum des kristallinen Eu-Phytats deutliche Veränderungen in der Bandensymmetrie (Abbildung 5.5), was auf Strukturänderungen beim Auskristallisieren schließen lässt. Die F_2 -Bande zeigt hier eine Aufspaltung in mindestens drei Unterniveaus, was auf eine hexagonale oder pentagonale Symmetrie hindeuten könnte (vgl. Abschnitt 2.2.3). Andererseits könnten auch weitere Emissionsmaxima unter der F_1 - und F_2 -Bande liegen, die wegen Überlappung oder geringer Intensität nicht erkennbar sind. Genauso gut könnte die Bandenform ein Resultat der Überlagerung mehrerer Spezies sein. Die Lebensdauermessungen weisen auf die Existenz mindestens zweier sehr langlebiger Spezies hin (Tabelle 5.3).

Der Anteil der zweiten Spezies ist zwar gering, zeigt sich aber in einem eindeutig nicht monoexponentiellen Verlauf der Fluoreszenzintensität. Mit über 5 ms wirkt die Lebensdauer dieser Spezies ungewöhnlich lang, rein rechnerisch entspräche sie einer negativen Anzahl von koordinierenden Wassermolekülen. Alleine die mathematische Unsicherheit beträgt allerdings mehr als 1 ms und in Anbetracht des vergleichsweise geringen Mengenanteils,

den die Spezies zu haben scheint, wäre es denkbar, dass der Fehler noch wesentlich größer ist, obwohl von Lebensdauern von mehr als 4 ms in kristallinen Systemen auch an anderer Stelle schon berichtet wurde [11]. Die genaue Lebensdauer ist hier allerdings von untergeordneter Bedeutung, offensichtlich handelt es sich in jedem Fall um eine Spezies völlig ohne Wassermoleküle in der Koordinationsumgebung. Dies gilt vermutlich auch für die andere Spezies. Dass sich hier dennoch unterschiedliche Lebensdauern ergeben, liegt daran, dass der Zusammenhang zwischen umgebenden Wassermolekülen und Lebensdauer nur gilt, wenn die Lebensdauer durch den quencheden Einfluss des Wassers dominiert wird (streng genommen sogar nur für $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemische). Aber auch im Kristall ohne Wasser beeinflusst die chemische Umgebung die Fluoreszenzabnahme, sodass auch hier verschiedene Lebensdauern entstehen.

Tab. 5.3.: Lebensdauern in festem Eu-Phytat.

| τ [μs] | n(H_2O) | Anteil [%] |
|--------------------------|---------------------------|--------------|
| 1455 | $0,12 \pm 0,5$ | $94 \pm 2,2$ |
| 5499 | 0 | $6 \pm 1,3$ |

5.1.4. Eu-Oxalat-Lösungen

Eu-Liganden-Verhältnis 1:1

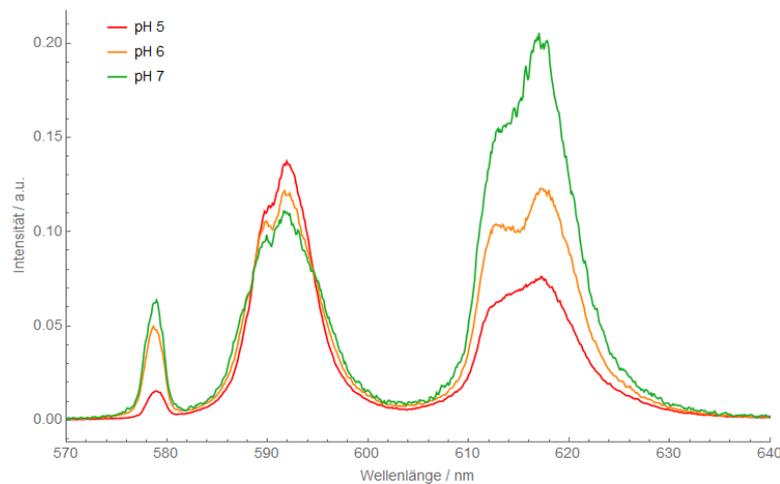


Abb. 5.6.: Emissionsspektren der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:1, Anregung bei 394 nm, Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Lösungen sind beim Europium-Oxalat deutliche Veränderungen in den Spektren zu erkennen. Auffällig ist bei den 1:1-Lösungen zunächst vor allem die Entwicklung der Bandenverhältnisse. Bei pH 5 ist die F_2 -Bande noch kleiner als die F_1 -Bande während die Banden bei pH 6 etwa die gleiche Höhe besitzen und bei pH 7 die F_2 -Bande in Höhe und Fläche eindeutig überwiegt. Im selben Zuge steigt auch die Intensität der F_0 -Bande (Abbildung 5.6). Diese Entwicklung deutet auf

5. Ergebnisse und Diskussion

eine zunehmende Komplexierung mit steigendem pH-Wert hin. Die dabei entstehenden Komplexe scheinen eine eher asymmetrische Geometrie aufzuweisen, wie die besonders bei pH 7 sehr große F_0 -Bande vermuten lässt.

Die Lebensdauern scheinen zunächst auf einen Anstieg des Aquo-Ion-Anteils mit dem pH-Wert hinzudeuten (Tabelle 5.4), allerdings sagen die Speziationsdiagramme $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ als dominante Spezies voraus (Abbildung 5.7), die nach den koordinierenden Wassermolekülen zu schließen mit etwa $120 \mu\text{s}$ eine sehr ähnliche Lebensdauer wie das Aquo-Ion haben sollte. Die Unterscheidung der beiden Lebensdauern im Lebensdauerfit ist vor allem bei Beteiligung anderer Spezies schwierig, von daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich zumindest bei pH 6 und 7 bei den für die erste Spezies bestimmten Mengenteilen vermutlich um die Summe beider Spezies handelt.

Tab. 5.4.: Lebensdauern der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:1 (hier wurden $\tau = 110 \mu\text{s}$ für das Aquo-Ion bzw. $\tau = 120 \mu\text{s}$ für $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ beim Fit festgehalten), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | $\tau_1 [\mu\text{s}]$ | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | $\tau_2 [\mu\text{s}]$ | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | $A_1 [\%]$ | $A_2 [\%]$ |
|--------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | $26 \pm 5,6$ | $74 \pm 7,2$ |
| pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 154 | $6,3 \pm 0,5$ | 59 ± 18 | 41 ± 15 |
| pH 7 | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 310 | $2,8 \pm 0,5$ | 81 ± 10 | $19 \pm 5,0$ |

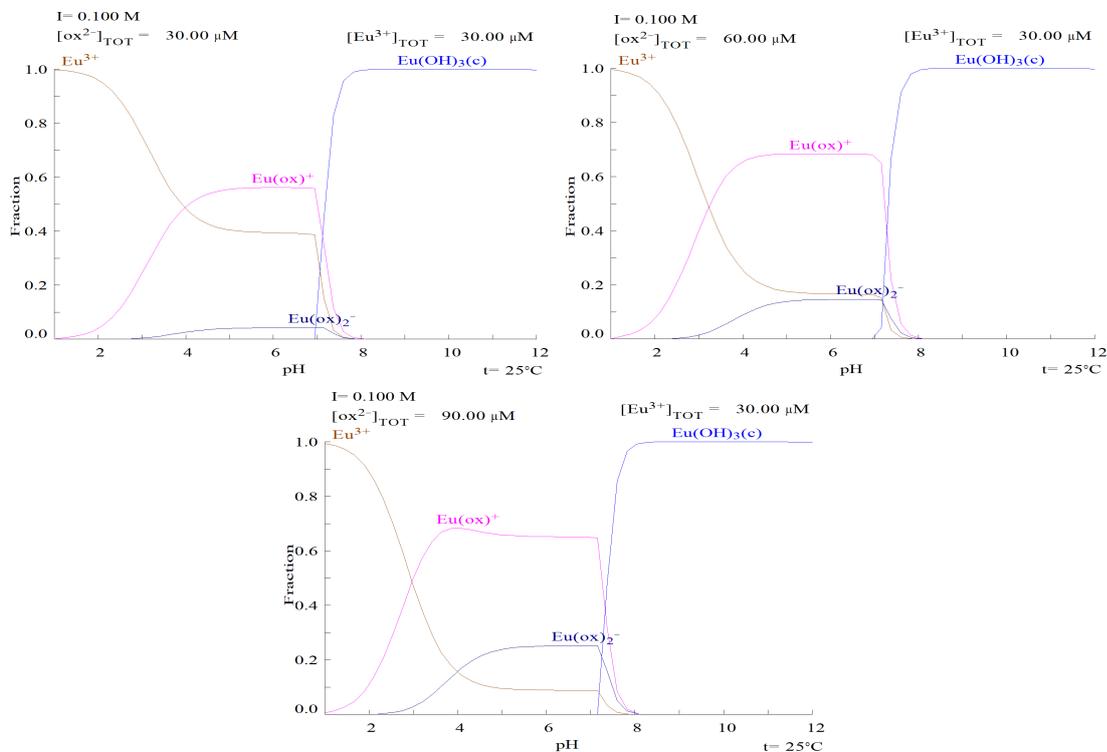


Abb. 5.7.: Berechnete Speziationsdiagramme für Europium-Oxalat-Lösungen mit verwendeten Konzentrationen.

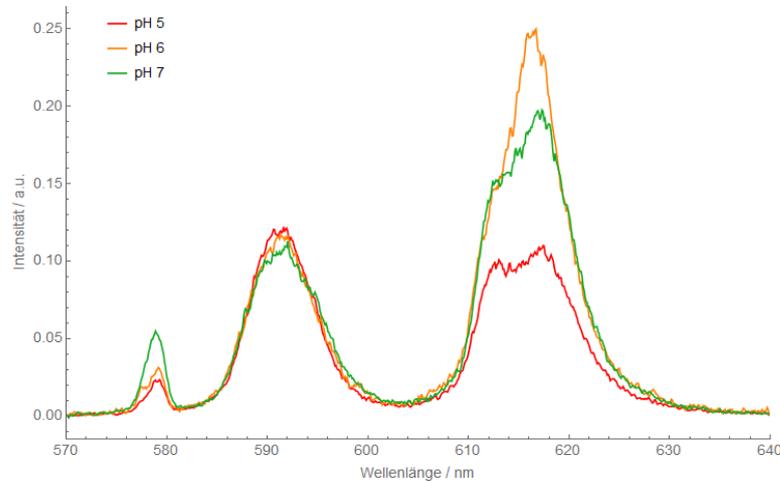
Eu-Liganden-Verhältnis 1:2

Abb. 5.8.: Emissionsspektren und Lebensdauern der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:2, Anregung bei 394 nm, Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Tab. 5.5.: Lebensdauern der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:2 (bei pH 5 wurde $\tau = 120 \mu\text{s}$ für den Fit festgehalten), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

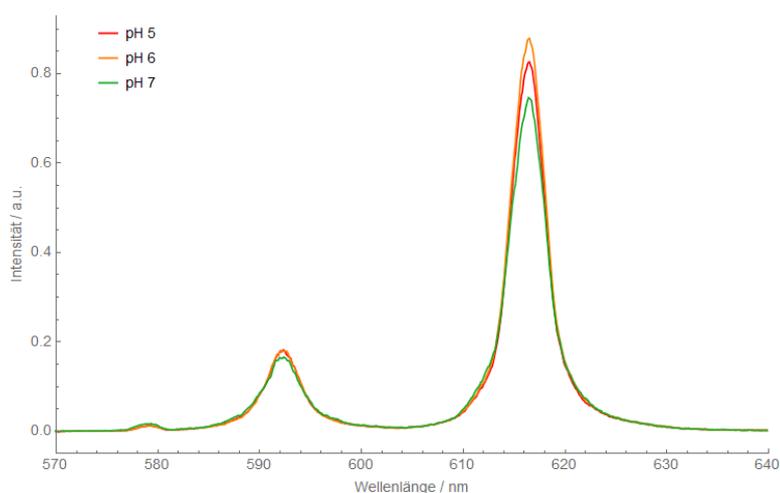
| Lösung | $\tau_1 [\mu\text{s}]$ | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | $\tau_2 [\mu\text{s}]$ | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | $A_1 [\%]$ | $A_2 [\%]$ |
|--------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|-------------|-------------|
| pH 5 | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 183 | $5,2 \pm 0,8$ | 77 ± 20 | 23 ± 13 |
| pH 6 | | | 225 | $4,1 \pm 0,5$ | | |
| pH 7 | 119 | $8,4 \pm 2,0$ | 239 | $3,9 \pm 1,1$ | 69 ± 43 | 31 ± 35 |

Die in den 1:2-Lösungen bei pH 5 und 7 durchgeführten Lebensdaueremessungen zeigen jeweils einen ähnlich großen Anteil einer kurzlebigen Spezies, bei der es sich nach den Speziationsdiagrammen vermutlich um $[\text{Eu}(\text{Ox})(\text{H}_2\text{O})_8]^+$, möglicherweise mit Aquo-Ion-Anteilen, handelt und einer langlebigeren Spezies. Letztere scheint bei pH 5 etwa ein Wassermolekül mehr zu besitzen, was den Unterschied in den Bandenverhältnissen erklären könnte.

Für die Lösung bei pH 6 konnte wegen Schwankungen in der Laserintensität keine sinnvolle biexponentielle Regression durchgeführt werden, obwohl eine leichte Aufspaltung der F_0 -Bande eindeutig auf das Vorliegen mehrerer Spezies hinweist. Daher wurde eine monoexponentielle Regression durchgeführt. Diese ergibt eine Spezies mit ca. vier koordinierenden Wassermolekülen. Das deutlich größere F_2/F_1 -Verhältnis in der pH 6-Lösung im Vergleich zu den Lösungen bei pH 5 und 7 bei gleichzeitig geringerer F_0 -Intensität deutet auf die Anwesenheit eines symmetrischeren Komplexes hin, dessen Bildung scheinbar bei pH 6 gegenüber pH 5 und 7 begünstigt ist.

Eu-Liganden-Verhältnis 1:3**Tab. 5.6.:** Lebensdauern der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:3 (für die Anpassung der Daten bei pH 7 wurde $\tau = 180 \mu\text{s}$ festgehalten), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | $\tau_1 [\mu\text{s}]$ | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | $\tau_2 [\mu\text{s}]$ | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | $A_1 [\%]$ | $A_2 [\%]$ |
|--------|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| pH 5 | 190 | $5,0 \pm 0,5$ | 403 | $2,0 \pm 0,5$ | 90 ± 11 | $10 \pm 7,3$ |
| pH 6 | 181 | $5,3 \pm 1,0$ | 286 | $3,1 \pm 0,7$ | 71 ± 54 | 29 ± 41 |
| pH 7 | 180 | $5,3 \pm 0,5$ | 466 | $1,7 \pm 0,5$ | $92 \pm 5,9$ | $8,4 \pm 2,7$ |

**Abb. 5.9.:** Emissionsspektren und Lebensdauern der Eu-Oxalat-Lösungen im Konzentrationsverhältnis 1:3, Anregung bei 394 nm, Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Bei der Betrachtung der Emissionsspektren der 1:3-Lösungen fallen deutliche Unterschiede zu den anderen Spektren auf. Das große F_2/F_1 -Verhältnis in Verbindung mit der kleinen F_0 -Bande deutet auf die Bildung einer Spezies mit ausgeprägter Symmetrie hin. Auch hier ist das Bandenverhältnis bei pH 6 am größten, daher ist eine Verbindung zu der schon bei Konzentrationsverhältnis 1:2 bei pH 6 beobachteten Spezies zu vermuten. Der relative Anteil dieses Komplexes scheint entsprechend bei pH 6 am größten zu sein. Trotz der symmetrischen Bandenform zeigen die Lebensdauerermessungen deutlich, dass mehrere Spezies vorliegen. Neben einer langlebigeren Spezies wurde bei allen drei Lösungen jeweils eine Spezies mit etwa fünf koordinierenden Wassermolekülen ermittelt. Die relativen Mengenteile, die bei pH 5 und 7 bei etwa 90 % liegen, legen nahe, dass es diese Spezies ist, die das Spektrum dominiert. (Bei pH 6 ist die Unsicherheit der Anteile enorm groß, aber da hier das größte F_2/F_1 -Verhältnis zu beobachten ist, dürfte der Anteil ebenfalls entsprechend groß sein.) Denkbar wäre zum Beispiel die Spezies $[\text{Eu}(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ mit zweizähliger Bindung oder $[\text{Eu}(\text{Ox})_4(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ mit einzähliger Bindung. Durch gegenüberliegende Anordnung der Oxalat-Anionen könnte eine symmetrische Geometrie entstehen, die entsprechend eine geringe F_0 -Intensität nach sich zieht.

5.1.5. Eu-Acetat- und Malonat-Lösungen

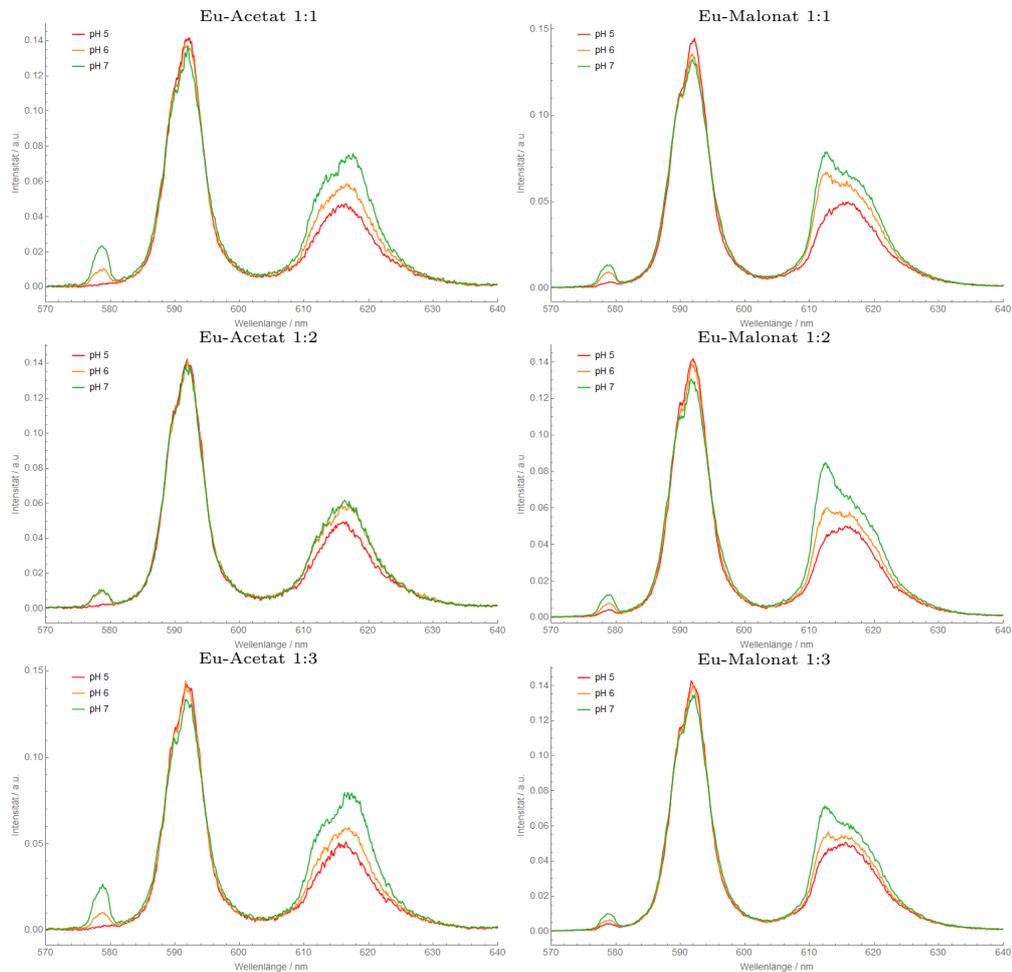


Abb. 5.10.: Emissionsspektren von Eu-Acetat- und Eu-Malonat-Lösungen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen
Anregung bei 394 nm, Raumtemperatur, $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

Die Emissionsspektren der Acetat- und Malonat-Lösungen zeigen alle ein F_2/F_1 -Verhältnis kleiner als eins, was auf eine eher geringe Komplexierung hindeutet. Auch die Lebensdauern spiegeln diese Verhältnisse wieder. Hier finden sich kaum Spezies mit rechnerisch weniger als sieben oder acht koordinierenden Wassermolekülen und wenn doch, sind ihre Anteile gering (Tabelle 5.7, Tabelle 5.8). Für die Mehrheit der Proben wurden Lebensdauern von 110 bis 125 μs gefunden, wobei auch hier die Unterscheidung zwischen Spezies mit $n(\text{H}_2\text{O}) = 8$ und $n(\text{H}_2\text{O}) = 9$ in der Regression schwer fallen dürfte, weswegen die Angabe der Mengenanteile mit Vorsicht zu bewerten ist. Bei vielen Fits wurden außerdem die Lebensdauern $\tau = 110 \mu\text{s}$ und $\tau = 120 \mu\text{s}$ festgelegt, teilweise wurde auch zunächst eine monoexponentielle Anpassung durchgeführt und die dort gefundene Lebensdauer im biexponentiellen Fit festgehalten. Für diese Fälle sind keine (mathematischen) Unsicherheitsangaben verfügbar. Hier bieten sich nun zwei verschiedene Interpretationsstränge an, die im Folgenden erörtert werden sollen.

Tab. 5.7.: Lebensdauern von Eu-Acetat-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten (für beim Fit festgehaltene Lebensdauern siehe Abbildung A.1), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] | |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------|--------------|--------------|
| 1:1 | pH 5 | 108 | $9,3 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 77 ± 20 | 23 ± 13 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 63 ± 11 | $37 \pm 8,5$ |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 121 | $8,2 \pm 0,5$ | 24 ± 165 | 76 ± 227 |
| 1:2 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 53 ± 20 | 47 ± 18 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 124 | $8,0 \pm 0,5$ | $2,3 \pm 11$ | 98 ± 18 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 64 ± 24 | 36 ± 19 |
| 1:3 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 43 ± 15 | 57 ± 16 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 123 | $8,1 \pm 0,5$ | $1,7 \pm 10$ | 98 ± 16 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 123 | $8,1 \pm 0,5$ | $2,6 \pm 11$ | 97 ± 18 |

Tab. 5.8.: Lebensdauern von Eu-Malonat-Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten (für beim Fit festgehaltene Lebensdauern siehe Abbildung A.1), $c(\text{Eu}) = 30 \mu\text{M}$.

| Lösung | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] | |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------|---------------|--------------|
| 1:1 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 47 ± 14 | 53 ± 13 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 121 | $8,3 \pm 0,5$ | $2,5 \pm 4,9$ | 93 ± 8 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 124 | $8,0 \pm 0,5$ | $0,4 \pm 6,1$ | 100 ± 10 |
| 1:2 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 52 ± 7 | 48 ± 7 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 30 ± 7 | 70 ± 9 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 125 | $7,9 \pm 0,5$ | $9,4 \pm 7,7$ | 91 ± 11 |
| 1:3 | pH 5 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 135 | $7,3 \pm 1,8$ | 84 ± 38 | 16 ± 25 |
| | pH 6 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 149 | $6,5 \pm 1,4$ | 87 ± 19 | 13 ± 12 |
| | pH 7 | 110 | $9,1 \pm 0,5$ | 134 | $7,4 \pm 0,7$ | 59 ± 33 | 41 ± 29 |

(a) Mischung aus Aquo-Ion und $\text{Eu}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_8$

Eine Erklärung für die geringen Lebensdauern und Bandenverhältnisse wäre die Bildung von $[\text{Eu}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ bzw. $[\text{Eu}(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_8]^+$. Diese Verbindungen würden nach Gleichung 2.2 zu Lebensdauern von ca. $120 \mu\text{s}$ führen. In diesem Fall würden beide Liganden nur mit jeweils einem Sauerstoffatom eine Bindung mit dem Europium-Ion eingehen, obwohl eine (vermutlich stabilere) Chelat-Bindung möglich wäre. Die Lebensdauern deuten auf einen Trend zu stärkerer Komplexierung bei höheren Konzentrationen und steigendem pH-Wert hin, wobei die Komplexierung bei Malonat etwas früher einzusetzen und stärker ausgeprägt zu sein scheint. Dieses Verhalten könnte in der größeren Komplexbildungskonstante für $[\text{Eu}(\text{Mal})]^+$ ($\log \beta = 5,37$ [54]) gegenüber $[\text{Eu}(\text{Ac})]^{2+}$ ($\log \beta = 2,31$ [55]) begründet sein. Dafür sprechen auch das bei den Malonat-Lösungen

stets etwas größere F_2/F_1 -Verhältnis und die F_0 -Bande, die im Gegensatz zu den Acetat-Spektren auch schon bei pH 5 deutlich erkennbar ist. Allerdings finden sich in anderen Studien wesentlich längere Lebensdauern, diese wurden aber mit höheren Konzentrationen und teils auch in einem anderen pH-Bereich aufgenommen und sind demzufolge nicht unbedingt übertragbar [56] [50]. Auch scheinen die deutlichen Veränderungen in den Spektren mit steigendem pH-Wert vor allem das rapide Wachstum der F_0 -Bande bei den Acetat-Lösungen nicht ganz zu den doch relativ unverändert bleibenden Lebensdauern zu passen.

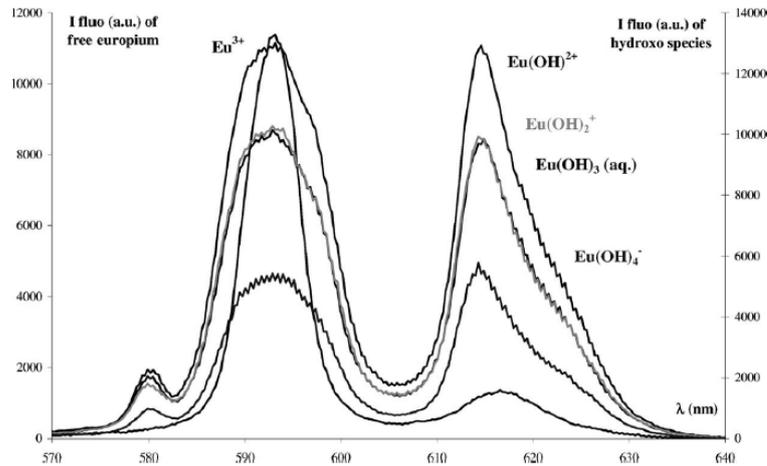


Abb. 5.11.: Fluoreszenzspektren von Europiumhydroxid-Spezies im Vergleich zum Aquo-Ion [18].

(b) Hydrolysespezies

Bei der Hydrolyse entstehen Metallkationen mit OH^- - statt H_2O -Liganden. Diese Reaktion setzt für Europium etwa bei pH 4 langsam ein (siehe Abbildung 5.12) und beeinflusst, wie mehrere Studien gezeigt haben, Emissionsspektren und Lebensdauern [18] [57] [58]. Die Hydroxid-Liganden bewirken einen Intensitätszuwachs der F_2 - und F_0 -Bande, also Entwicklungen wie sie auch bei den hier vorliegenden Spektren zu beobachten sind. Bezüglich der Fluoreszenzlebensdauern scheint es in der Literatur bisher keinen Konsens zu geben. Plancque et al. berichteten von einer gegenüber dem Aquo-Ion auf ca. $30 \mu\text{s}$ verkürzten Lebensdauer [18], während andere Autoren eine längere Lebensdauer von bis zu $130 \mu\text{s}$ ermittelten [57] [58]. In Anbetracht der Tatsache, dass beim Quenching mit Wassermolekülen OH-Schwingungen angeregt werden, scheint eine verkürzte Lebensdauer aber weniger realistisch, da jeder Hydroxid-Ligand im Vergleich mit einem Wassermolekül einen OH-Oszillator weniger zur Verfügung stellt. Insofern scheinen obige Lebensdauern ebenfalls mit Spezies wie EuOH^{2+} oder $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$ vereinbar zu sein. Auch die bei Plancque et al. zu beobachtende Symmetrie der F_2 -Bande passt zur Bandenform der hier vermessenen Malonat-Lösungen (Abbildung 5.11). Im Gegensatz dazu zeigen die Acetat-Spektren allerdings eine völlig andere Symmetrie. Die Hydrolyse-Theorie erklärt auch nicht, warum die Komplexbildung scheinbar bei Malonat stärker ausge-

5. Ergebnisse und Diskussion

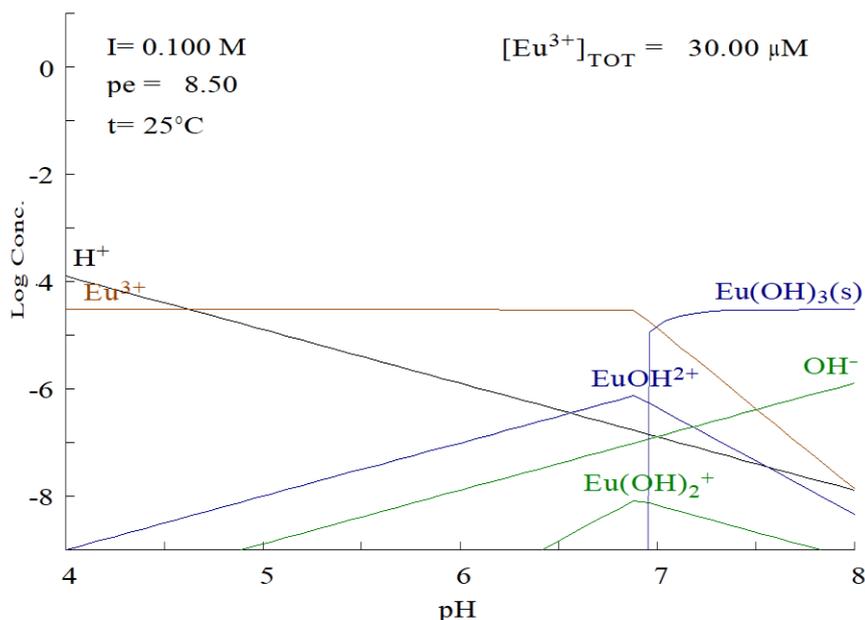


Abb. 5.12.: Speziesplot von Europium(III) in Wasser.

prägt ist. Unter Berücksichtigung der realen pH-Werte, die bei den Malonat-Lösungen geringer sind als bei den Acetat-Lösungen (Tabelle A.6), sollte hier die Hydrolyse eigentlich erst später einsetzen und auch nicht mit steigender Malonatkonzentration zunehmen.

Vermutlich spielen im Endeffekt beide diskutierten Mechanismen eine Rolle. Allerdings sollten die Lebensdauern der Spezies $[\text{Eu}(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ und $[\text{Eu}(\text{Mal})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ($\tau \approx 120\text{-}130 \mu\text{s}$) nach Gleichung 2.2 der Lebensdauer von $[\text{Eu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ sehr ähnlich sein unter der Annahme, dass ein Hydroxid-Ligand etwa halb so effizient quencht wie ein Wassermolekül. Insgesamt dürften alle hier erwähnten Spezies, also das Aquo-Ion, die ein- und zweifachen Hydrolyse-Spezies sowie die Acetat-/Malonat-Komplexe, im Lebensdauerfit nur schwer unterscheidbar sein. Schließlich wären auch ternäre Komplexe wie zum Beispiel $[\text{Eu}(\text{Ac})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ denkbar.

5.2. Untersuchung der Nährlösung

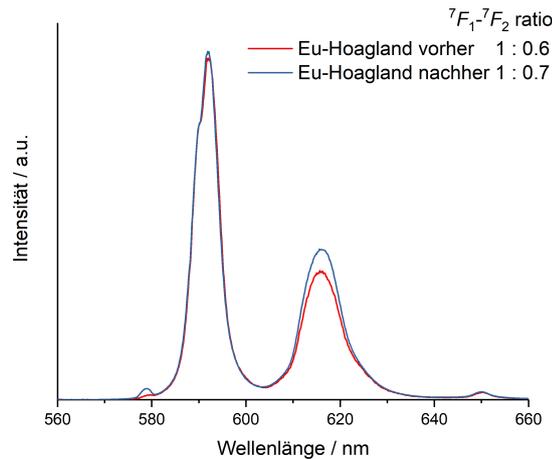


Abb. 5.13.: Emissionsspektren der Nährlösung vor und nach der Aufzucht der Erbsenpflanzen.

Das Emissionsspektrum von Eu(III) in der HOAGLAND-Lösung vor der Aufzucht der Pflanzen ähnelt sehr dem des Aquo-Ions (siehe auch Abbildung 2.3). Auch die Lebensdauermessungen passen in dieses Bild. Demnach scheint in der Lösung tatsächlich hauptsächlich $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ vorzuliegen, mit einem geringen Anteil einer langlebigeren Spezies mit etwa zwei quenchenden Wassermolekülen. Die Anwesenheit dieser zweiten Spezies könnte den Ansatz einer F_0 -Bande erklären, der als kleine Schulter der F_1 -Bande zu erahnen ist.

Tab. 5.9.: In der Nährlösung der Erbsenpflanzen bestimmte Lebensdauern.

| | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] |
|-----------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| vor Pflanzenaufzucht | 114 | $8,8 \pm 0,5$ | 429 | $1,9 \pm 1,2$ | $98 \pm 3,9$ | $2,2 \pm 2,5$ |
| nach Pflanzenaufzucht | 98 | $10,0 \pm 0,5$ | 373 | $2,2 \pm 0,5$ | $99 \pm 0,6$ | $0,7 \pm 0,3$ |

Auch nach der Ernte der Erbsenpflanzen ist das F_2/F_1 -Verhältnis noch klein, aber geringfügig größer als vorher. Auch die F_0 -Bande ist nun deutlich erkennbar, es scheint also eine Komplexierung stattgefunden zu haben. Verantwortlich dafür sind vermutlich sogenannte Exsudate, also Stoffe, die von den Wurzeln an das Nährmedium abgegeben werden [29]. Die Lebensdauermessungen zeigen eine Spezies mit rechnerisch mehr als neun Wassermolekülen in der Hydrationsosphäre. Das deutet auf einen anderen Liganden hin, der effektiver quencht als Wasser. Auch einige organische Verbindungen weisen ein gewisses Quench-Potential auf. So bestehen z. B. die Xylem-Exsudate von Erbsenpflanzen etwa zu 35 % aus Aminosäuren [29], die als natürliche Amine auch als Quencher in Frage kommen [60]. Es ist daher gut möglich, dass auch in den Wurzelexsudaten Aminosäuren enthalten sind, die die Lebensdauern beeinflussen könnten.

5.3. TRLFS Messungen an Bohnen

5.3.1. Excitationsspektren und Direktanregung

Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 zeigen die Excitations- und Emissionsspektren bei Direktanregung von Stamm und Wurzel der Bohnenpflanze. Bei Blatt und Frucht war bei Direktanregung kein Fluoreszenzsignal zu beobachten. Möglicherweise lag die Anregungswellenlänge im Absorptionsbereich von organischen Verbindungen, die in Blatt und Frucht, nicht aber in Stamm und Wurzel auftreten. Da die F_0 -Bande hier auch im UV-Emissionsspektrum sehr klein ist (Abschnitt 5.3.2), wäre es auch denkbar, dass der Übergang für Direktanregung zu schwach war.

Angeregt wurde in der Wurzel bei 579,3, 579,6, 579,9 und 580,1 nm, im Stamm bei 579,5 und 579,9 nm, die Excitationsspektren zeigen hier allerdings eher Schultern als ausgeprägte Maxima (Abbildung 5.14). Daher ist zu vermuten, dass hier mehrere Spezies nah beieinander liegen. Das könnte begründen, warum der Abfall der Fluoreszenzintensität in der Wurzel trotz Direktanregung bei allen Messungen mindestens biexponentiell verlief (Tabelle 5.10). Dabei entsprechen die gemessenen Lebensdauern im Rahmen der Unsicherheiten vermutlich bei allen Anregungswellenlängen der selben Anzahl von Wassermolekülen. Deswegen muss es sich allerdings nicht zwangsläufig um die selben Spezies handeln. Vor allem bei Betrachtung von τ_2 scheint es nicht verwunderlich, dass in der Pflanze mehrere Spezies ohne Wassermoleküle in der Koordinationsumgebung vorliegen. Die Emissionsspektren zeigen je nach Anregungswellenlänge unterschiedliche Bandenverhältnisse. Auffällig ist, dass scheinbar eine Korrelation zwischen dem F_2/F_1 -Verhältnis und der Anregungswellenlänge besteht. Eine Erklärung für diese Beobachtung bietet der Nephelauxetische Effekt (Abschnitt 2.2.3). Die Rotverschiebung des F_0 -Übergangs durch eine hohe Anzahl von Donor-Liganden in der ersten Koordinationssphäre führt umgekehrt dazu, dass bei höherer Wellenlänge Spezies mit einer größeren Anzahl koordinierter Liganden angeregt werden, was wiederum häufig mit einem größeren F_2/F_1 -Verhältnis einhergeht.

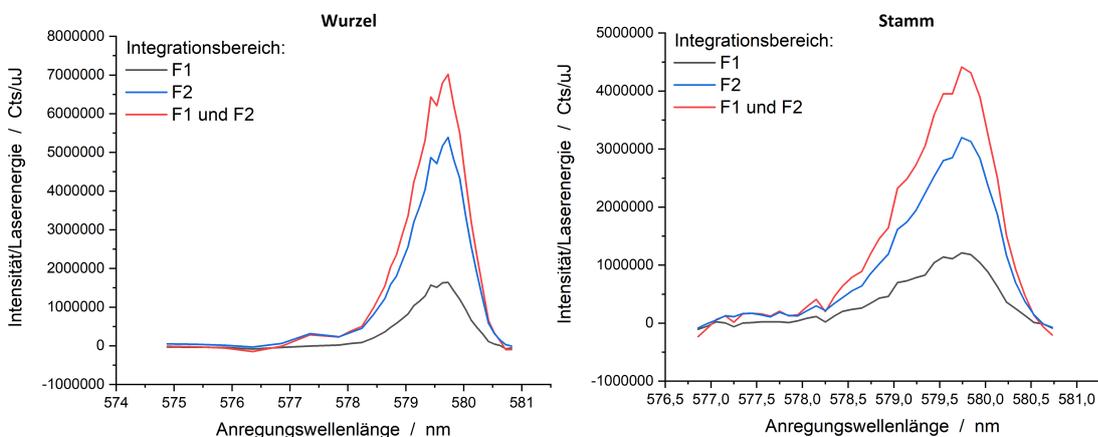


Abb. 5.14.: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ Excitationsspektren der Bohnenpflanze, $T \approx 8$ K.

Tab. 5.10.: In den Bohnenpflanzen bei Direktanregung bestimmte Lebensdauern (für die Wurzelmessungen bei 579,9 und 580,1 nm wurde $\tau = 1900\mu\text{s}$ für den Fit festgehalten).

| | λ_A [nm] | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] |
|--------|------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| Wurzel | 579,3 | 328 | $2,6 \pm 0,5$ | 1933 | 0 | 58 ± 11 | 42 ± 10 |
| | 579,6 | 335 | $2,6 \pm 0,5$ | 1725 | 0 | $64 \pm 8,9$ | $36 \pm 7,7$ |
| | 579,9 | 413 | $2,0 \pm 0,5$ | 1900 | 0 | $62 \pm 1,1$ | $38 \pm 0,9$ |
| | 580,1 | 341 | $2,5 \pm 0,5$ | 1900 | 0 | $56 \pm 2,1$ | $44 \pm 1,4$ |
| Stamm | 579,5 | 732 | $0,8 \pm 0,5$ | | | | |
| | 579,9 | 754 | $0,8 \pm 0,5$ | | | | |

Das gleiche Phänomen zeigt sich auch im Stamm. Hier wurde nach den Lebensdauermessungen zu urteilen scheinbar allerdings nur eine Spezies mit etwa einem koordinierenden Wassermolekül angeregt. Auch hier scheint aber bei beiden Anregungswellenlängen zumindest die Anzahl der Wassermoleküle übereinzustimmen.

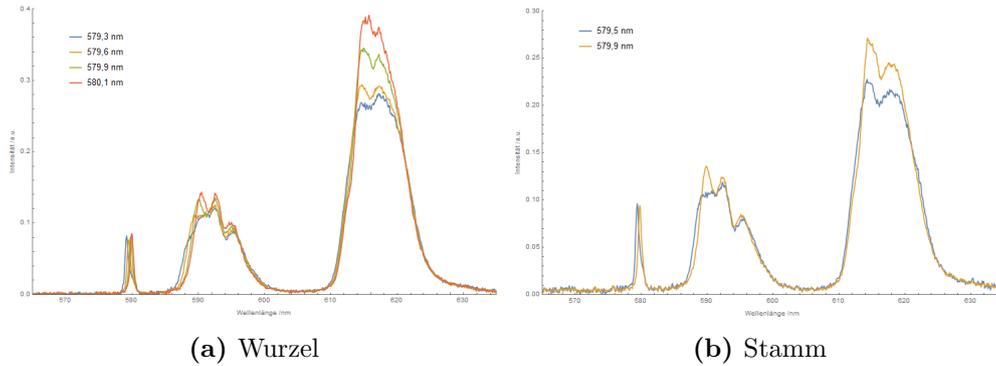


Abb. 5.15.: Emissionsspektren der Bohnenpflanze bei ca. 8 K unter verschiedenen Anregungswellenlängen, die linke Emissionsbande stammt jeweils vom Laser.

In allen Emissionsspektren, sowohl im Stamm als auch in der Wurzel, ist ein ähnliches Aufspaltungsmuster erkennbar. Diese vergleichsweise klare Aufspaltung, die bei Raumtemperatur nicht zu erkennen ist (Abschnitt 5.3.2), könnte auf eine durch Kälte verursachte Auskristallisation hinweisen. Aufgrund der monoexponentiellen Intensitätsabnahme im Stamm ist zu vermuten, dass sie durch eine Ligandenfeld-Wechselwirkung und nicht durch Überlagerung mehrerer Spezies bedingt ist. Da in der Wurzel scheinbar andere Spezies als im Stamm vorliegen, handelt es sich trotz der großen Ähnlichkeit vermutlich nicht um dieselbe Spezies. Zum einen deutet die dreifache Aufspaltung der F_1 -Bande auf einen Komplex mit geringer Symmetrie hin, also nicht auf eine spezifische Koordinationssgeometrie [14] [7], daher ist es gut möglich, dass ein Aufspaltungsmuster dieser Art bei verschiedenen Spezies auftritt. Andererseits wäre auch denkbar, dass es sich um ähnliche Spezies handelt, die sich z. B. in der Anordnung der Liganden oder, im Falle der Spezies im Stamm, um ein koordinierendes Wassermolekül unterscheiden. In diesem Fall könnten sich schon geringe Unterschiede im Ligandenfeld in der Intensität des hypersensitiven F_2 -Übergangs widerspiegeln.

5.3.2. Emissionsspektren und Lebensdauern bei UV-Anregung

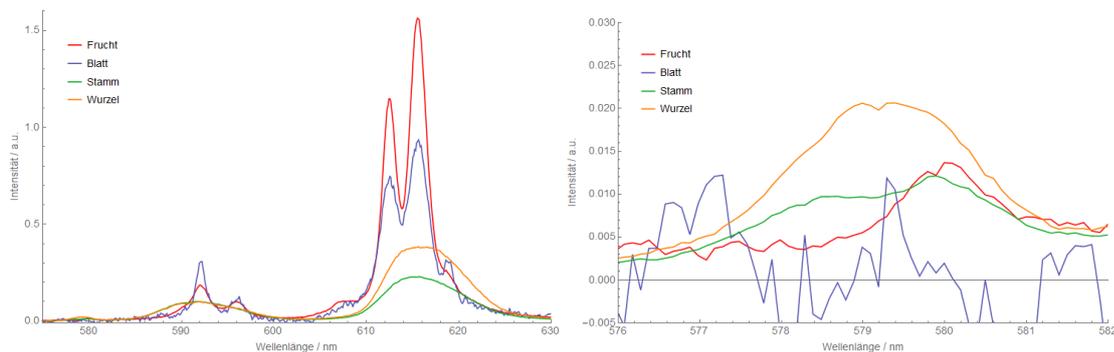


Abb. 5.16.: Links: Emissionsspektren der Bohnenpflanze bei UV-Anregung (394 nm, Raumtemperatur)
Rechts: Vergrößerung der F_0 -Bande.

Die in der Bohnenpflanze aufgenommenen Emissionsspektren zeigen deutliche Unterschiede für die einzelnen Teile der Pflanze. Bei Bohne und Blatt ist eine auffällige Bandenaufspaltung zu sehen, die bei Stamm und Wurzel nicht auftritt (Abbildung 5.16). Auch in den Bandenverhältnissen unterscheiden sich die Spektren. Diese Merkmale lassen vermuten, dass sich die Speziation in Stamm und Wurzel signifikant von der in Blatt und Frucht abweicht. Daher sollen diese Pflanzenteile im Folgenden getrennt betrachtet werden. Anschließend soll ein Vergleich mit den Daten der Referenzlösungen erfolgen.

Wurzel und Stamm

Tab. 5.11.: In den Bohnenpflanzen bestimmte Lebensdauern bei UV-Anregung, biexponentiell gefittet, und relative Anteile.

| | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| Wurzel | 144 | $6,8 \pm 0,5$ | 387 | $2,1 \pm 0,5$ | $62 \pm 3,9$ | $38 \pm 3,4$ |
| Stamm | 256 | $3,6 \pm 0,5$ | 510 | $1,5 \pm 0,5$ | 61 ± 17 | 39 ± 15 |

In Stamm und Wurzel wurde die Intensitätsabnahme durch eine biexponentielle Regression angepasst, wobei jeweils eine kurzlebige und eine langlebigere Spezies gefunden wurden (Tabelle 5.11). Theoretisch sollten bei UV-Anregung alle Spezies angeregt werden, die auch bei Direktanregung zu beobachten sind. In diesem Fall ist weder im Stamm noch in der Wurzel eine Spezies mit einem bzw. ganz ohne koordinierende Wassermoleküle erkennbar, wie sie bei Direktanregung gemessen wurden (Tabelle 5.10). Dies könnte auf eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch die Temperaturveränderung zurückzuführen sein oder auch auf eine weniger effiziente Anregung der langlebigen Spezies bei den UV-Messungen. Dadurch könnte der Anteil dieser Spezies an der Fluoreszenzemission so gering sein, dass er durch das Hintergrundrauschen verdeckt wird.

Denkbar wäre auch, dass bei Raumtemperatur schnelle Ligandenaustauschreaktionen mit einer kurzlebigen Spezies stattfinden, sodass die tatsächlichen Lebensdauern nicht aufgelöst werden können (siehe Abschnitt 2.2.4). Es sollte auch beachtet werden, dass bei Tieftemperatur das dynamische Quenchen, also die Energieabgabe durch Stöße, durch die eingeschränkte Teilchenbewegung weitgehend unterdrückt ist. Auch dadurch kann es zu einer gegenüber Messungen bei Raumtemperatur verlängerten Lebensdauer kommen. Es wäre auch möglich, dass die Europiumverbindungen durch die Temperaturveränderung auskristallisiert sind, wobei sich andere Spezies mit weniger Wassermolekülen in der Koordinationsumgebung gebildet haben könnten. Auch die Veränderungen im Aufspaltungsmuster könnten dadurch erklärt werden.

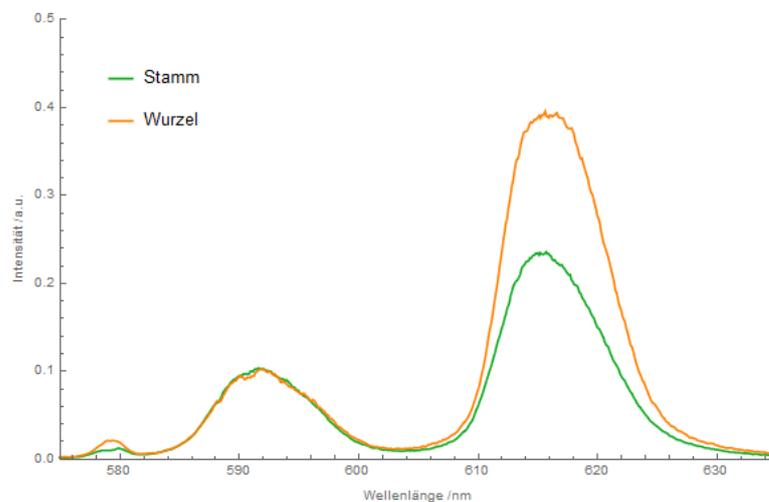


Abb. 5.17.: Emissionsspektren verschiedener Teile der Bohnenpflanze bei UV-Anregung (394 nm, Raumtemperatur).

Die Spektren von Stamm und Wurzel unterscheiden sich im Wesentlichen durch ein deutlich höheres F_2/F_1 -Verhältnis bei der Wurzel. Durch die in den Lebensdauermessungen auftauchenden Spezies lässt sich dies nicht unmittelbar erklären, da die Spezies in der Wurzel tendenziell von etwas mehr Wassermolekülen koordiniert werden als im Stamm. Die Komplexierung scheint also eher geringer. Die zwar in beiden Spektren kleine, aber bei der Wurzel geringfügig größere F_0 -Bande gibt allerdings Anlass zu der Vermutung, dass die Koordinationsgeometrie weniger symmetrisch als im Stamm sein könnte, auch das könnte sich auf die F_2 -Intensität auswirken (Abschnitt 2.2.3). Möglicherweise ist hier aber auch der Anteil der langlebigeren, stärker komplexierten Spezies höher. Ausgehend von den Fitparametern sind die relativen Mengenanteile zwar ähnlich groß, die Unsicherheiten sind beim Stamm aber relativ hoch. Im Emissionsspektrum des Stamms ist eine leichte Spaltung der F_0 -Bande erkennbar. Da das 7F_0 -Niveau nicht entartet ist, bestätigt dies, dass mindestens zwei Spezies vorliegen.

Frucht

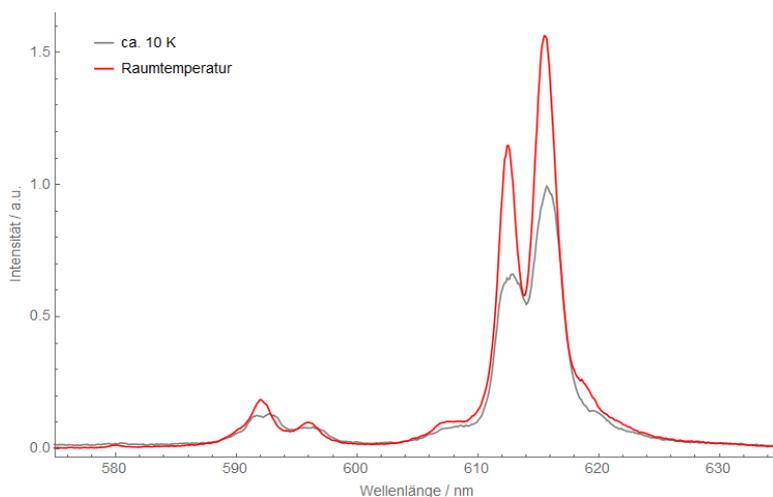


Abb. 5.18.: Emissionsspektren der Bohnenfrucht unter UV-Anregung.

Die ausgeprägte Bandenaufspaltung im Spektrum der Bohnenfrucht (Abbildung 5.18) deutet auf eine klar definierte Komplexsymmetrie hin und könnte ein Hinweis sein, dass das Europium hier in auskristallisierter Form, z. B. in den Aleuronpartikeln (Kapitel 3), vorliegt. Unter Beachtung der beiden Schultern scheint in der F_2 -Bande eine Aufspaltung in mindestens vier Kristallfeldkomponenten vorzuliegen, was auf eine tetragonale Symmetrie hindeuten würde (Abschnitt 2.2.3). Diese Geometrie passt auch zur zweifachen Aufspaltung der F_1 -Bande.

Die sehr geringe Intensität der F_0 -Bande lässt auf eine symmetrische Koordinationsumgebung schließen. Dabei zeigt die F_0 -Bande eine leichte Rotverschiebung gegenüber Stamm und Wurzel. Wahrscheinlich wird das Europium-Ion hier von einer größeren Anzahl Donor-Liganden komplexiert (Abschnitt 2.2.3). Das große F_2/F_1 -Verhältnis stützt diese Vermutung.

Tab. 5.12.: In der Bohnenfrucht unter UV-Anregung bestimmte Lebensdauern bei Raum- und Tieftemperatur, biexponentiell gefittet, und relative Anteile.

| | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] |
|-------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|
| Frucht RT | 225 | $4,1 \pm 0,5$ | 963 | $0,5 \pm 0,5$ | $76 \pm 4,9$ | $24 \pm 3,7$ |
| Frucht 10 K | 146 | $6,7 \pm 0,5$ | 952 | $0,5 \pm 0,5$ | $81 \pm 3,7$ | $19 \pm 1,6$ |

Ein Vergleich der Emissionsspektren bei Raumtemperatur und bei ca. 10 K (beides bei UV-Anregung) zeigt ein deutlich geringeres Bandenverhältnis bei tiefen Temperaturen (Abbildung 5.18). Vermutlich führt die Temperaturveränderung zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts und damit zu veränderten Mengenanteilen der Spezies. Bei einer biexponentiellen Regression stimmen die Lebensdauern der langlebigeren Spezies bei beiden Temperaturen gut überein (Tabelle 5.12), die der kurzlebigeren unterscheiden sich aber deutlich voneinander. Ursache dafür könnte der Effekt des schnellen

Austauschs sein (Abschnitt 2.2.4). Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde für die Lebensdauerermessung bei Tieftemperatur zusätzlich eine triexponentielle Anpassung durchgeführt. Die sich dabei ergebenden Spezies sollen im Folgenden mit SF1, SF2 und SF3 bezeichnet werden (Tabelle 5.13).

Tab. 5.13.: Triexponentieller Lebensdauerfit (Lebensdauer von SF1 und SF3 wurden festgehalten), Bohnenfrucht bei ca. 10 K.

| Spezies | τ [μs] | $n(\text{H}_2\text{O})$ | Anteil [%] |
|---------|--------------------------|-------------------------|--------------|
| SF1 | 120 | $8,3 \pm 0,5$ | 64 ± 11 |
| SF2 | 292 | $3,0 \pm 0,7$ | $22 \pm 6,9$ |
| SF3 | 1100 | $0,4 \pm 0,5$ | $14 \pm 1,7$ |

SF3 entspricht dabei vermutlich der langlebigen Spezies, die auch bei Raumtemperatur gefunden wurde, wobei der Anteil bei Tieftemperatur etwas geringer zu sein scheint. Die Lebensdauer der kurzlebigeren Spezies liegt wie erwartet zwischen denen von SF1 und SF2. Bei der Interpretation der Daten sollte beachtet werden, dass die Lebensdauern von SF1 und SF3 bei der Regression festgelegt waren. Die Ergebnisse sind zwar realistisch, müssen aber nicht zwangsläufig den Tatsachen entsprechen. Es ist durchaus möglich, dass die Lebensdauern von SF1 und SF2 geringfügig anders verteilt sind.

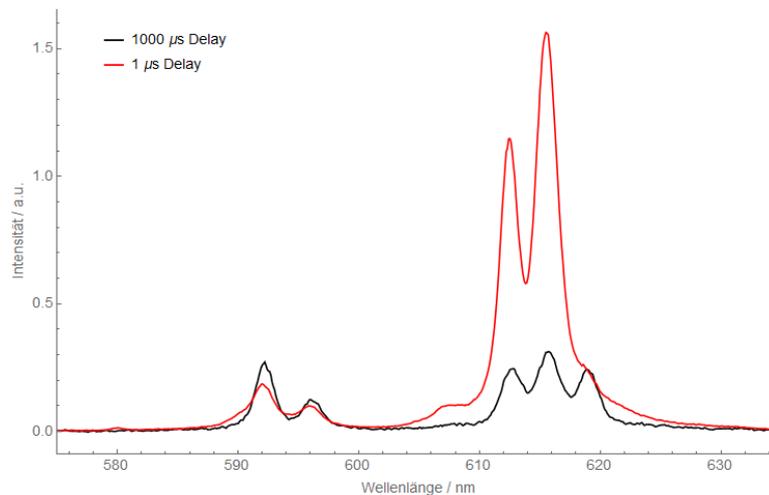


Abb. 5.19.: Emissionsspektren der Bohnenfrucht mit einem Delay von einer bzw. 1000 μs , Anregungswellenlänge 394 nm.

Bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums mit einer hohen Delay-Zeit ist der Intensitätsbeitrag der kurzlebigen Spezies SF1 und SF2 nur noch gering, sodass zum resultierenden Spektrum fast ausschließlich SF3 beiträgt (Abbildung 5.19).

Dieses Spektrum zeigt trotz wahrscheinlich starker Komplexierung ein deutlich geringeres F_2/F_1 -Verhältnis. Grund dafür könnte eine ausgeprägte Symmetrie des Ligandenfeldes sein. Da kurze Lebensdauern wie die von SF1 meist mit einem kleinen Bandenverhältnis

5. Ergebnisse und Diskussion

korrelieren (z. B. bei $[\text{EuH}_2\text{PO}_4]^{2+}$ mit $\tau \approx 123 \mu\text{s}$ [61]), ist zu vermuten, dass die Spezies SF2 für das große F_2/F_1 -Verhältnis verantwortlich ist. In Verbindung mit dem Aufspaltungsmuster könnte das ein Hinweis auf eine definierte Komplexsymmetrie ohne Symmetriezentrum sein (Abschnitt 2.2.3), eine eindeutige Aussage lässt sich anhand der vorliegenden Daten aber kaum treffen.

Auch im Spektrum von SF3 ist eine deutliche Aufspaltung der F_2 -Bande erkennbar. Wegen der großen Unterschiede im Bandenverhältnis kann dies aber nicht ursächlich für die starke Aufspaltung im resultierenden Spektrum (ohne Delay) sein. Gäbe es keine Aufspaltung bei SF2, würde die große F_2 -Bande das Muster verdecken oder zumindest abschwächen. Das lässt den Schluss zu, dass auch SF2 eine Kristallfeldaufspaltung aufweisen muss. Dabei scheint sich ein ähnliches Muster wie bei SF3 zu ergeben, was auf Ähnlichkeiten in der Geometrie hindeutet.

Unter Umständen könnte diese scheinbare Ähnlichkeit aber auch auf eine Überlagerung der beiden Spezies zurückzuführen sein. So ist zum Beispiel die linke Schulter bei hoher Delay-Zeit nur noch erahnbar, könnte also auch von der kurzlebigen Spezies herrühren. In diesem Fall läge bei SF3 nur eine Dreifach-Aufspaltung der F_2 -Bande vor. Da keine F_0 -Bande erkennbar ist, würde dies für einen Komplex mit S_4 -Symmetrie sprechen. Auch das kleine F_2/F_1 -Verhältnis ließe sich durch eine zentralsymmetrische Geometrie erklären (Abschnitt 2.2.3).

Andererseits wäre es ebenso möglich, dass die rechte Schulter im Spektrum ohne Delay nur von SF3 verursacht wird. Dann würde die dreifache Aufspaltung der F_2 -Bande bei SF2 in Verbindung mit der Aufspaltung der F_1 -Bande und der kleinen, aber vorhandenen F_0 -Bande, auf die Punktgruppen C_3 oder C_{3v} hinweisen [7]. Ein zentralsymmetrischer Komplex mit derart hoher F_2 -Intensität ist zwar ungewöhnlich, aber nicht undenkbar [7].

Blatt

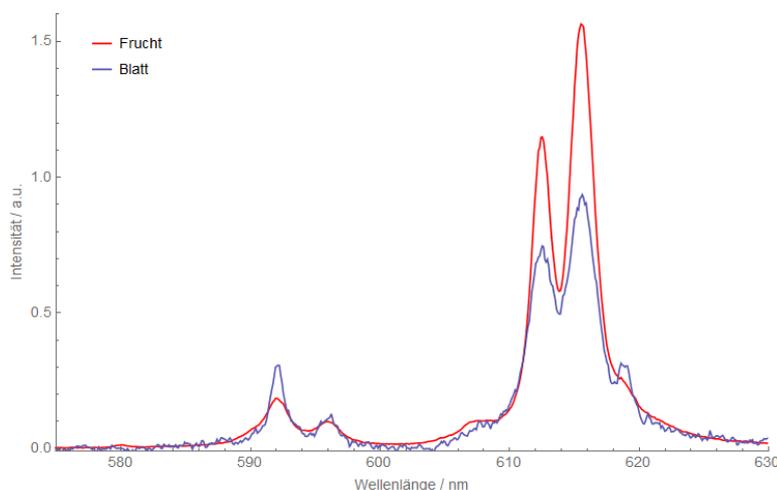


Abb. 5.20.: Emissionsspektren des Bohnenblatts im Vergleich zur Frucht, Anregungswellenlänge 394 nm.

Leider war eine Bestimmung der Lebensdauer bei UV-Anregung wegen mangelnder Qualität der Messdaten für das Blatt der Bohnenpflanze nicht möglich. Daher kann hier nur das Emissionsspektrum als Informationsquelle dienen. In der Bandenaufspaltung ähnelt das Spektrum sehr dem der Frucht. Das F_2/F_1 -Verhältnis ist aber bedeutend kleiner. Vermutlich liegen im Blatt ähnliche Europiumspezies aber mit anderen Mengenanteilen vor.

5.3.3. Vergleich mit den Referenzlösungen

Die Ergebnisse, die bei den Messungen an den Bohnenpflanzen gewonnen wurden, stimmen mit keiner der Referenzlösungen komplett überein. In einigen Fällen bestehen Ähnlichkeiten in den Lebensdauern, so ist zum Beispiel die Lebensdauer von SF2 mit denen der Eu-EDTA- oder Eu-Phytat-Lösungen vergleichbar. Derart lange Lebensdauern wie bei SF3 oder der Direktanregung in Wurzel und Stamm wurden in keiner der Referenzlösungen gefunden. Nur das feste Eu-Phytat zeigte Lebensdauern dieser Größenordnung. Dies könnte ein weiterer Hinweis darauf sein, dass das Europium in der Frucht in kristalliner Form vorliegt.

Auch das F_2/F_1 -Verhältnis ist bei der Frucht höher als in allen anderen gemessenen Proben. Von den Referenzlösungen zeigen die Eu-Oxalat-Lösungen mit Konzentrationsverhältnis 1:3 das höchste Bandenverhältnis. Ähnlich wie bei den Pflanzenproben ist hier auch die F_0 -Bande sehr gering. Hohe Bandenverhältnisse sind auch bei den Phytat- und EDTA-Lösungen zu beobachten. Vor allem die Eu-EDTA-Spektren weisen allerdings eine sehr ausgeprägte F_0 -Bande auf. Eine signifikante Beteiligung von EDTA an der Europiumspeziation in der Pflanze scheint daher eher unwahrscheinlich, da das EDTA-Molekül vermutlich aufgrund der starken Chelatkomplexierung alle sechs möglichen Koordinationsstellen einnehmen würde. Daher ist anzunehmen, dass auch Eu-EDTA-Spezies mit anderen Liganden eine ähnlich hohe F_0 -Intensität zeigen würden. Andererseits können Bandenformen und -verhältnisse auch von organischen Verbindungen in der näheren Umgebung beeinflusst werden. Die Bildung von binären Spezies in einem komplexen biologischen System wie der Pflanze ist allerdings ohnehin unwahrscheinlich, vermutlich liegen Komplexe mit verschiedenen Liganden vor. Eine Beteiligung beispielsweise von Phytat oder Oxalat wäre dabei durchaus denkbar. Für ein detaillierteres Bild sind allerdings weitere Analysen, z. B. mit Desorptions-Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (DESI-MS), notwendig.

5.4. TRLFS-Messungen an Erbsen

5.4.1. Excitationsspektren und Direktanregung

Bei den Erbsenproben war die Signalqualität bei Direktanregung insgesamt wesentlich schlechter als in der Bohne. Ein Zusammenhang mit der Europiumkonzentration scheint dabei nicht zu bestehen, da die ICP-MS-Messungen für alle Teile der Erbsenpflanze ähnlich hohe oder sogar höhere Werte liefern als für Stamm und Wurzel der Bohnenpflanze (Tabelle 5.14). Dass die Daten der Messungen bei Direktanregung trotzdem nur für das Blatt auswertbar waren, könnte an der chemischen Umgebung liegen. Möglicherweise liegen in der Erbse vermehrt Verbindungen vor, die die anregende Strahlung absorbieren.

Tab. 5.14.: Europiumkonzentration (bezogen auf die Trockenmasse) in den unter Direktanregung gemessenen Pflanzenteilen.

| | | c(Eu) [$\mu\text{g}/\text{mg}$] | Signalqualität |
|-------|--------|-----------------------------------|-----------------|
| Bohne | Wurzel | 34,9-73,4 | gut |
| | Stamm | 2,57-10,3 | gut |
| | Blatt | 0,0293-19,6 | nicht vorhanden |
| | Frucht | 0,00214-0,00490 | nicht vorhanden |
| Erbse | Wurzel | 49,2-125 | sehr schlecht |
| | Stamm | 10,8-51,9 | sehr schlecht |
| | Blatt | 19,1-40,2 | auswertbar |

Hier zeigt sich allerdings bei allen Anregungswellenlängen ein monoexponentieller Intensitätsverlauf (Tabelle 5.15). Da die Streuung der Messwerte wegen der schlechten Signalqualität sehr hoch ist, ist davon auszugehen, dass es sich im Rahmen der Unsicherheiten bei den ersten drei Messungen um die selbe Lebensdauer (SE1) handelt. Die zweite Lebensdauer (SE2) scheint zu einer Spezies mit etwa einem oder zwei koordinierenden Wassermolekülen zu gehören.

Tab. 5.15.: Bei Direktanregung mit verschiedenen Anregungswellenlänge λ_A bestimmte Lebensdauern im Blatt der Erbsenpflanze.

| λ_A [nm] | τ [μs] | n(H ₂ O) | Spezies |
|------------------|--------------------------|---------------------|---------|
| 579,3 | 1295 | 0 | } SE1 |
| 579,5 | 1021 | 0 | |
| 579,9 | 916 | $0,5 \pm 0,5$ | |
| 580,1 | 575 | $1,2 \pm 0,5$ | SE2 |

Auch hier wurden scheinbar wie in der Bohne bei höheren Anregungswellenlängen Spezies mit größerer F_2 -Bande angeregt. Daher ist zu vermuten, dass es sich bei den unter SE1 zusammengefassten Lebensdauern um verschiedene Spezies, vermutlich oh-

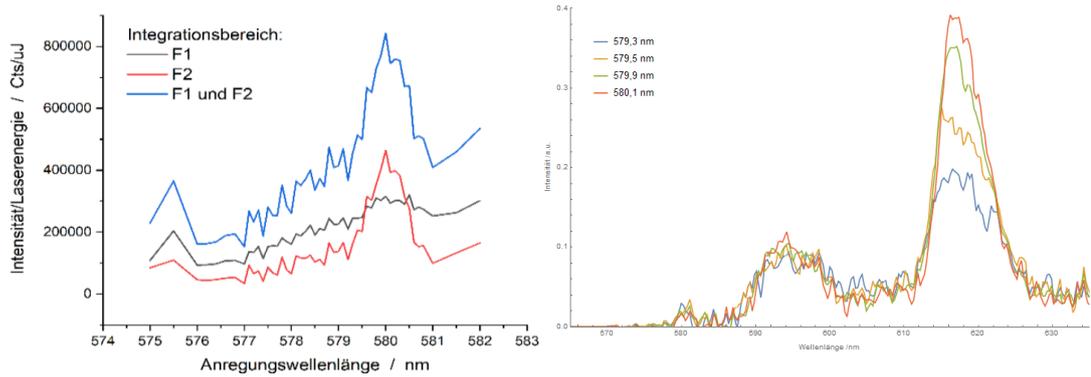


Abb. 5.21.: Links: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ Excitationspektren vom Blatt der Erbsenpflanze, $T \approx 8$ K.
Rechts: Emissionsspektren vom Blatt der Bohnenpflanze bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

ne Wasser in der Koordinationsumgebung, handelt. Darüber hinaus lassen sich den Emissionsspektren aufgrund des Rauschens nicht viele Informationen entnehmen. Das F_2/F_1 -Verhältnis ist bei allen Spezies größer als eins, was auf eine signifikante Komplexierung hindeutet. Da sich im Spektrum eine signifikante F_0 -Intensität zeigt, scheint die Komplexierungsgeometrie in gewissem Maße asymmetrisch zu sein.

5.4.2. Emissionsspektren und Lebensdauern bei UV-Anregung

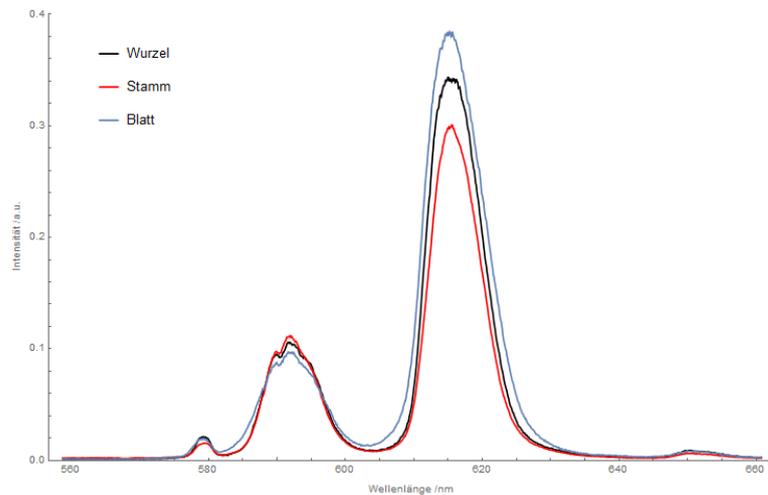


Abb. 5.22.: Emissionsspektren der Erbsenpflanze, Raumtemperatur.

Die Emissionsspektren von Wurzel, Stamm und Blatt der Erbsenpflanze weisen im Gegensatz zur Bohnenpflanze große Ähnlichkeit auf. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Verteilung des Europiums in den Erbsenpflanzen scheinbar wesentlich gleichmäßiger ist als in den Bohnenpflanzen (Tabelle 5.14). Um die relativen Anteile der Spezies bestimmen zu können, wurden daher bei der Regression der Lebensdauerdaten teilweise bekannte Lebensdauern festgelegt.

Tab. 5.16.: Lebensdauern in der Erbsenpflanze unter UV-Anregung (τ_3 sowie τ_2 für Wurzel und Stamm wurde für den Fit festgehalten)

| | τ_1 [μs] | $n_1(\text{H}_2\text{O})$ | τ_2 [μs] | $n_2(\text{H}_2\text{O})$ | τ_3 [μs] | $n_3(\text{H}_2\text{O})$ | A_1 [%] | A_2 [%] | A_3 [%] |
|--------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------|
| Wurzel | 203 | $4,7 \pm 0,5$ | 550 | $1,3 \pm 0,5$ | 1000 | $0,5 \pm 0,5$ | $73 \pm 4,0$ | $19 \pm 3,7$ | $8,0 \pm 1,2$ |
| Stamm | 230 | $4,0 \pm 0,5$ | 550 | $1,3 \pm 0,5$ | 1000 | $0,5 \pm 0,5$ | $37 \pm 1,5$ | $56 \pm 1,7$ | $7,7 \pm 0,5$ |
| Blatt | 243 | $3,8 \pm 2,5$ | 478 | $1,6 \pm 0,5$ | 1000 | $0,5 \pm 0,5$ | 21 ± 39 | 52 ± 27 | 27 ± 37 |

Das vergleichsweise große F_2/F_1 -Verhältnis deutet auf eine ausgeprägte Komplexierung des Eu(III) hin. Die dreifache Aufspaltung der F_1 -Bande könnte ein Hinweis auf eine geringe Symmetrie sein [7] [14], was auch zur F_0 -Bande passen würde. Andererseits könnte sie auch ein Ergebnis der Überlagerung mehrerer Spezies sein. Die Lebensdauerfits legen die Existenz von mindestens drei Spezies nahe (Tabelle 5.16). Dabei scheint die dritte Spezies (SE3) von etwa vier oder fünf Wassermolekülen koordiniert zu werden. Unter der Annahme, dass eine lange Lebensdauer mit weniger Wasser, einem höheren Komplexierungsgrad und somit einer größeren F_2 -Bande korreliert, spiegeln die relativen Anteile der Spezies die Unterschiede im F_2/F_1 -Verhältnis wider. Im Stamm scheint der Anteil der langlebigen Spezies (SE1) am geringsten, während er im Blatt am höchsten ist.

5.4.3. Vergleich mit den Referenzlösungen

Auch hier gibt es keine eindeutige Übereinstimmung mit den Referenzlösungen, wobei die Bandenverhältnisse mit den Phytat-Lösungen recht gut übereinstimmen. Die dort gemessenen Lebensdauern ähneln denen von SE3. Die Bandenform stimmt allerdings nicht überein, und da sich in der Erbsenpflanze scheinbar mehrere Spezies überlagern, müssen auch die Bandenverhältnisse nicht zwangsläufig vergleichbar sein. Auch hier gilt allerdings wieder, dass die spektralen Eigenschaften durch die organische Umgebung beeinflusst werden können und dass die Bildung von Mischkomplexen mit verschiedenen Liganden sehr wahrscheinlich ist.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch fluoreszenzspektroskopische Messungen die chemische Speziation von Europium in Pflanzen der Gattungen *Phaseolus vulgaris* L. und *Pisum sativum* L. untersucht. Zusätzlich wurden Messungen an Lösungen von Eu(III)-Nitrat mit Oxalat, Acetat, Malonat, Phytat und EDTA bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und pH-Werten durchgeführt.

Es wurden keine eindeutigen Übereinstimmungen zwischen diesen Referenzlösungen und den Pflanzenproben gefunden. Einige der in den Pflanzen gemessenen Lebensdauern waren allerdings vergleichbar mit denen der Eu-Phytat-Lösungen und zum Teil auch der Oxalat-Lösungen. Darüber hinaus konnten aus den Emissions- und Excitationsspektren sowie Lebensdauermessungen der Proben einige Informationen über die chemische Umgebung des Europiums gewonnen werden. In den Pflanzen der *Phaseolus vulgaris* L. zeigten sich deutliche Unterschiede in der Speziation zwischen Wurzel und Stamm auf der einen und Blatt und Frucht auf der anderen Seite, wobei in allen Pflanzenteilen mehrere Spezies vorzuliegen scheinen. Die in Stamm und Wurzel vorliegenden Komplexe weisen vermutlich eine mäßige bis starke Komplexierung bei geringer Symmetrie auf. Im Gegensatz dazu spricht ein ausgeprägtes Aufspaltungsmuster und eine sehr geringe F_0 -Intensität in Frucht und Blatt für eine klar definierte Symmetrie. Möglicherweise liegt das Europium hier in auskristallisierter Form vor. In der Frucht wurden drei Spezies gefunden. Die erste (SF1) zeigt mit etwa acht koordinierenden Wassermolekülen eine geringe Komplexierung. Die zweite (SF2) weist etwa drei koordinierende Wassermoleküle und vermutlich ein sehr großes F_2/F_1 -Verhältnis auf, während die dritte (SF3) bei maximal einem Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre ein vergleichsweise geringes Bandenverhältnis zeigt, was möglicherweise für einen punktsymmetrischen Komplex sprechen könnte. Durch die Überlagerung der Spektren ist eine eindeutige Aussage zur Komplexgeometrie kaum möglich. Denkbar wäre, dass SF2 und SF3 eine ähnliche, in diesem Fall vermutlich tetragonale, Geometrie aufweisen. Denkbar wäre aber auch beispielsweise eine S_4 -Symmetrie bei SF3 oder eine C_3 - bzw. C_{3v} -Geometrie bei SF2. Im Blatt liegen vermutlich ähnliche Spezies bei anderer Mengenverteilung vor. Im Vergleich zur Bohnenpflanze konnte in der *Pisum sativum* L. eine wesentlich gleichmäßigere Verteilung des Europiums in der Pflanze festgestellt werden. Auch die Speziation scheint in Wurzel, Stamm und Blatt ähnlich zu sein. Dabei liegt vermutlich jeweils eine Spezies mit etwa vier, zwei und einem oder keinen koordinierenden Wassermolekülen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vor.

Durch weitere Messungen, beispielsweise mit DESI MS, könnten obige Ergebnisse überprüft und möglicherweise sogar einzelne Spezies identifiziert werden. EXAFS-Messungen (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) könnten einen tieferen Einblick in die Bindungsstruktur der Europium-Phytat-Komplexe geben. Außerdem sind noch zahl-

6. Zusammenfassung und Ausblick

reiche weitere Liganden, vor allem Carboxylate wie z. B. Citrat oder Malat [62], in die Aufnahme und den Transport von Mineralien in Pflanzen involviert. Insofern könnte die Analyse weiterer Referenzlösungen sinnvoll sein. Im Hinblick auf die Speicherung von festem Calciumoxalat in den Pflanzenzellen (Abschnitt 3.2) könnten unter Umständen auch Messungen an kristallinem Europiumoxalat förderlich sein. Darüber hinaus wären Fluoreszenzmessungen an dem dreiwertigen Actinid-Ion Cm(III) denkbar. Da sich Curium in seinen Fluoreszenzeigenschaften deutlich von Europium unterscheidet, könnten so möglicherweise weitere Informationen gewonnen werden [5] [11]. Geplant sind des Weiteren Untersuchungen an Americium. Auf diese Weise kann unter anderem die Gültigkeit der chemischen Analogie zwischen Europium und Americium in biologischen Systemen überprüft werden.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Kelley, R. E. Mielke, D. Dimaquibo, A. J. Curtis, and J. G. DeWitt. Adsorption of Eu(III) onto Roots of Water Hyacinth. *Environmental science & technology*, vol. 33(9) pp. 1439–1443, 1999.
- [2] M. Schmidt. Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen zum Einbau von Eu(III) und Cm(III) in Calcit. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2006.
- [3] S. Hippler. Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine. Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2006.
- [4] R. J. Fellows, Z. Wang, and C. C. Ainsworth. Europium Uptake and Partitioning in Oat (*Avena sativa*) Roots as Studied by Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy and Confocal Microscopy Profiling Technique. *Environmental science & technology*, vol. 37(22) pp. 5247–5253, 2003.
- [5] A. Heller. Spektroskopische Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit organischen Modellliganden sowie ihrer chemischen Bindungsform in menschlichem Urin (in vitro). Dissertation, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2011.
- [6] J. Magill, R. Dreher, and Z. Sóti. *Karlsruher nuklidkarte*, (Nucleonica, Lage 2018), 10th ed. ed. ISBN 978-3-943868-54-8.
- [7] K. Binnemans. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295 pp. 1–45, 2015.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, (de Gruyter, Berlin 2007), 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. ed. ISBN 978-3-11-017770-1.
- [9] G. R. Choppin and E. N. Rizkalla. Chapter 128 Solution chemistry of actinides and lanthanides. In *Lanthanides/Actinides: Chemistry*, vol. 18 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pp. 559–590, (Elsevier 1994). ISBN 9780444817242.
- [10] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäckel, P. Schmidt, H. Willner, and G. Rayner-Canham. *Allgemeine und Anorganische Chemie*, (Springer Berlin Heidelberg 2016). ISBN 978-3-662-45066-6.
- [11] M. Schmidt. Untersuchungen zum Einbaumechanismus von Actiniden und Lanthaniden in Calcium-haltige Sekundärphasen. Dissertation, Universität Heidelberg, 2009.

- [12] L. C. Thompson. Chapter 25 Complexes. In *Non-metallic Compounds - I*, vol. 3 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pp. 209–297, (Elsevier 1979). ISBN 9780444852151.
- [13] E. N. Rizkalla and G. R. Choppin. Chapter 127 Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis. In *Lanthanides/Actinides: Chemistry*, vol. 18 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pp. 529–558, (Elsevier 1994). ISBN 9780444817242.
- [14] J.-C. Bünzli and G. R. Choppin. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice* (1989).
- [15] J.-C. G. Bünzli. Rare Earth Luminescent Centers in Organic and Biochemical Compounds. In *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, vol. 83 of *Springer Series in Materials Science* (Edited by R. Hull, J. Parisi, R. M. Osgood, H. Warlimont, G. Liu, and B. Jacquier), pp. 462–499, (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 2005). ISBN 3-540-23886-7.
- [16] M. Glorius. Zum Komplexbildungsverhalten ausgewählter Actiniden (U, Np, Cm) mit mikrobiellen Bioliganden. Dissertation, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- [17] W. T. Carnall. Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. In *Non-metallic Compounds - I*, vol. 3 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pp. 171–208, (Elsevier 1979). ISBN 9780444852151.
- [18] G. Planck, V. Moulin, P. Toulhoat, and C. Moulin. Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, vol. 478(1) pp. 11–22, 2003.
- [19] C. K. Jørgensen and B. R. Judd. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, vol. 8(3) pp. 281–290, 1964.
- [20] D. E. Henrie, R. L. Fellows, and G. R. Choppin. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 18(2) pp. 199–224, 1976.
- [21] S. F. Mason, R. D. Peacock, and B. Stewart. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions. *Chemical Physics Letters*, vol. 29(2) pp. 149–153, 1974.
- [22] G. R. Choppin and Z. M. Wang. Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the ${}^7F_0 - {}^5D_0$ Transition Frequency in Europium(III) Complexes. *Inorganic Chemistry*, vol. 36(2) pp. 249–252, 1997.
- [23] T. Kimura and Y. Kato. Luminescence study on hydration states of lanthanide(III)–polyaminopolycarboxylate complexes in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 275-277 pp. 806–810, 1998.

- [24] W. D. Horrocks and D. R. Sudnick. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101(2) pp. 334–340, 1979.
- [25] T. Kimura and G. R. Choppin. Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 213-214 pp. 313–317, 1994.
- [26] M. Freyer, C. Walther, T. Stumpf, G. Buckau, and T. Fanghänel. Formation of Cm humate complexes in aqueous solution at pHc 3 to 5.5: The role of fast interchange. *Radiochimica Acta*, vol. 97(10) p. 135, 2009.
- [27] G. Tyler. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, vol. 267(1-2) pp. 191–206, 2004.
- [28] P. H. Brown, A. H. Rathjen, R. D. Graham, and D. E. Tribe. Chapter 92 Rare earth elements in biological systems. pp. 423–452, (Elsevier 1990). ISBN 9780444885470.
- [29] L. Taiz and E. Zeiger. *Plant physiology*, (W. H. Freeman, New York 2002), 3. ed. ed. ISBN 0878938230.
- [30] G. Yang, Q.-G. Tan, L. Zhu, and K. J. Wilkinson. The role of complexation and competition in the biouptake of europium by a unicellular alga. *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 33(11) pp. 2609–2615, 2014.
- [31] H. Y. D. Ke, E. R. Birnbaum, D. W. Darnall, G. D. Rayson, and P. J. Jackson. Characterization of the carboxylate groups on *Datura innoxia* using Europium(III) luminescence. *Environmental science & technology*, vol. 26(4) pp. 782–788, 1992.
- [32] A.-C. Texier, Y. Andrès, M. Illemassene, and P. Le Cloirec. Characterization of Lanthanide Ions Binding Sites in the Cell Wall of *Pseudomonas aeruginosa*. *Environmental science & technology*, vol. 34(4) pp. 610–615, 2000.
- [33] Y. Gao, F. Zeng, A. Yi, S. Ping, and L. Jing. Research of the Entry of Rare Earth Elements Eu^{3+} and La^{3+} into Plant Cell. *Biological Trace Element Research*, vol. 91(3) pp. 253–265, 2003.
- [34] P. Thakur, J. L. Conca, L. J. van de Burgt, and G. R. Choppin. Complexation and the laser luminescence studies of Eu(III), Am(III), and Cm(III) with EDTA, CDTA, and PDTA and their ternary complexation with dicarboxylates. *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 62(23) pp. 3719–3737, 2009.
- [35] V. Kumar, M. Irfan, and A. Datta. Manipulation of oxalate metabolism in plants for improving food quality and productivity. *Phytochemistry*, vol. 158 pp. 103–109, 2019.

- [36] J. W. Kadereit, C. Körner, B. Kost, and U. Sonnewald. *Strasburger – Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*, (Springer Berlin Heidelberg 2014). ISBN 978-3-642-54434-7.
- [37] R. P. Walker and F. Famiani. Organic Acids in Fruits. In *Horticultural Reviews*, vol. 15 (Edited by I. Warrington), pp. 371–430, (John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA 2018). ISBN 9781119431077.
- [38] J. I. Bruce, R. S. Dickins, L. J. Govenlock, T. Gunnlaugsson, S. Lopinski, M. P. Lowe, D. Parker, R. D. Peacock, J. J. B. Perry, S. Aime, and M. Botta. The Selectivity of Reversible Oxy-Anion Binding in Aqueous Solution at a Chiral Europium and Terbium Center: Signaling of Carbonate Chelation by Changes in the Form and Circular Polarization of Luminescence Emission. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122(40) pp. 9674–9684, 2000.
- [39] P. P. Barthelemy and G. R. Choppin. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, vol. 28(17) pp. 3354–3357, 1989.
- [40] A. U. Igamberdiev and A. T. Eprintsev. Organic Acids: The Pools of Fixed Carbon Involved in Redox Regulation and Energy Balance in Higher Plants. *Frontiers in plant science*, vol. 7 p. 1042, 2016.
- [41] N. R. Reddy, S. K. Sathe, and D. K. Salunkhe. Phytates in Legumes and Cereals. In *Advances in Food Research Volume 28*, vol. 28 of *Advances in Food Research*, pp. 1–92, (Elsevier 1982). ISBN 9780120164288.
- [42] K. S. Siddiqi, S. A. Shah, F. M. Aqra, S. Tabassum, and S. A. Zaidi. Equilibrium studies on interactions of rare earth ions with phytic acid. *Indian Journal of Chemistry*, vol. 32A(05), 1993.
- [43] G. Gillasp. The Role of Phosphoinositides and Inositol Phosphates in Plant Cell Signaling. *Advances in experimental medicine and biology*, vol. 991, 2013.
- [44] M. Sachin, H. Ashok, K. Raviraj, and S. Sachin. Expulsion by Ionic Complexation: Benchmark Therapy for Atherosclerosis A Review. *Indian Journal of Pharmaceutical and Biological Research*, vol. 2(01), 2014.
- [45] M. Bucheli-Witschel and T. Egli. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS microbiology reviews*, vol. 25(1) pp. 69–106, 2001.
- [46] G. P. Lewis (Editor). *Legumes of the world*, (Royal Botanic Gardens Kew, Richmond 2005). ISBN 1900347806.
- [47] I. Puigdomenech. Chemical Equilibrium Diagrams. Version vom 18.08.2009 (letztes Update der Datenbank am 02.06.2015), aufgerufen am 04.04.2019.
URL <https://sites.google.com/site/chemdiagr/home>

- [48] B. Xiao, H. Lösch, N. Huittinen, and M. Schmidt. Local Structural Effects of Eu^{3+} Incorporation into Xenotime-type Solid Solutions with Different Host Cations. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 24(50) pp. 13368–13377, 2018.
- [49] W. D’Olieslager and G. R. Choppin. The kinetics of exchange between lanthanide ions and lanthanum ethylenediaminetetraacetate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 33(1) pp. 127–135, 1971.
- [50] P. Thakur, P. N. Pathak, T. Gedris, and G. R. Choppin. Complexation of Eu(III), Am(III) and Cm(III) with Dicarboxylates: Thermodynamics and Structural Aspects of the Binary and Ternary Complexes. *Journal of Solution Chemistry*, vol. 38(3) pp. 265–287, 2009.
- [51] K. Cernochova, J. N. Mathur, and G. R. Choppin. Chemical speciation of Am, Cm and Eu with EDTA at high ionic strength: thermodynamics and laser fluorescence spectroscopy studies. *Radiochimica Acta*, vol. 93(12) p. 707, 2005.
- [52] M. Latva, J. Kankare, and K. Haapakka. Solution Structures of Europium(III) Complexes of Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 38(1-2) pp. 85–99, 1996.
- [53] J. N. Mathur, P. Thakur, C. J. Dodge, A. J. Francis, and G. R. Choppin. Coordination modes in the formation of the ternary Am(III), Cm(III), and Eu(III) complexes with EDTA and NTA: TRLFS, ^{13}C NMR, EXAFS, and thermodynamics of the complexation. *Inorganic Chemistry*, vol. 45(20) pp. 8026–8035, 2006.
- [54] G. Degischer and G. R. Choppin. Malonate complexing of lanthanide ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 34(9) pp. 2823–2830, 1972.
- [55] R. S. Kolat and J. E. Powell. Acetate Complexes of the Rare Earth and Several Transition Metal Ions. *Inorganic Chemistry*, vol. 1(2) pp. 293–296, 1962.
- [56] H. Kitano, Y. Onishi, A. Kirishima, N. Sato, and O. Tochiyama. Determination of the thermodynamic quantities of complexation between Eu(III) and carboxylic acids by microcalorimetry. *Radiochimica Acta*, vol. 94(9-11) p. 81, 2006.
- [57] H.-K. Kim, S. Choi, E. C. Jung, H.-R. Cho, J.-I. Yun, and W. Cha. TRLFS study of hydrolyzed Eu(III) species. *Journal of Luminescence*, vol. 202 pp. 469–474, 2018.
- [58] C. M. Andolina, R. A. Mathews, and J. R. Morrow. Solution Chemistry of Europium(III) Aqua Ion at Micromolar Concentrations as Probed by Direct Excitation Luminescence Spectroscopy. *Helvetica Chimica Acta*, vol. 92(11) pp. 2330–2348, 2009.
- [59] Y. Sihn, J.-I. Yun, and W. Lee. Laser spectroscopic characterization and quantification of uranium(VI) under fluorescence quenching by Fe(II). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 308(2) pp. 413–423, 2016.

- [60] J. R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*, (Springer, New York, NY 2010), third edition, corrected at 4. printing ed. ISBN 0-387-31278-1.
- [61] N. Jordan, M. Demnitz, H. Lösch, S. Starke, V. Brendler, and N. Huittinen. Complexation of Trivalent Lanthanides (Eu) and Actinides (Cm) with Aqueous Phosphates at Elevated Temperatures. *Inorganic Chemistry*, vol. 57(12) pp. 7015–7024, 2018.
- [62] M. J. Haydon and C. S. Cobbett. Transporters of ligands for essential metal ions in plants. *The New phytologist*, vol. 174(3) pp. 499–506, 2007.
- [63] J. Stadler. Auf dem Weg zur massenspektrometrischen Bildgebung von Pflanzenteilen: Erste Messungen mit einer Desorptions Elektrospray Ionisationsquelle (DESI) an einem Orbitrap-Massenspektrometer. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2017.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1. Termschema des Eu(III)-Ions. | 4 |
| 2.2. Jabolonski-Termschema für Lumineszenzprozesse. | 6 |
| 2.3. Emissionsspektrum des Eu(III)-Aquo-Ions. | 7 |
| 2.4. Quenching. | 10 |
| 3.1. Querschnitt einer Pflanzenwurzel. | 13 |
| 3.2. Aufbau einer Pflanzenzelle. | 14 |
| 3.3. Das Oxalsäure-Molekül. | 15 |
| 3.4. Aufbau und Bindung von Essigsäure und Malonsäure. | 16 |
| 3.5. Das Phytinsäure-Molekül. | 17 |
| 3.6. Aufbau und Komplexbildung von EDTA. | 17 |
| 5.1. Emissionsspektren der Eu-EDTA-Lösungen. | 23 |
| 5.2. Speziesplot Eu-EDTA 1:2. | 24 |
| 5.3. Emissionsspektren der Eu-Phytat-Lösungen. | 26 |
| 5.4. Mögliche Bindungskonfigurationen des Europium-Ions mit Phytat-Liganden. | 27 |
| 5.5. Emissionsspektrum von kristallinem Eu-Phytat. | 28 |
| 5.6. Emissionsspektren der 1:1 Eu-Oxalat-Lösungen. | 29 |
| 5.7. Speziationsdiagramme für die Eu-Oxalat-Lösungen. | 30 |
| 5.8. Emissionsspektren der 1:2 Eu-Oxalat-Lösungen. | 31 |
| 5.9. Emissionsspektren der 1:3 Eu-Oxalat-Lösungen. | 32 |
| 5.10. Emissionsspektren der Eu-Acetat- und Eu-Malonat-Lösungen. | 33 |
| 5.11. Fluoreszenzspektren von Europiumhydroxid-Spezies im Vergleich zum Aquo-Ion. | 35 |
| 5.12. Speziesplot von Europium(III) in Wasser. | 36 |
| 5.13. Emissionsspektren der Nährlösung vor und nach der Aufzucht der Erb- senpflanzen. | 37 |
| 5.14. Excitationsspektren von Wurzel und Stamm der Bohnenpflanze. | 38 |
| 5.15. Emissionsspektren bei Direktanregung von Wurzel und Stamm der Boh- nenpflanze. | 39 |
| 5.16. UV-Emissionsspektren der Bohnenpflanze. | 40 |
| 5.17. Emissionsspektren von Wurzel und Stamm der Bohnenpflanze. | 41 |
| 5.18. Emissionsspektren der Bohnenfrucht unter UV-Anregung. | 42 |
| 5.19. Emissionsspektren der Bohnenfrucht bei verschiedenen Delay-Zeiten. | 43 |
| 5.20. Emissionsspektren des Bohnenblatts im Vergleich zur Frucht. | 44 |
| 5.21. Excitationsspektren und Emissionsspektren bei Direktanregung vom Blatt der Erbsenpflanze. | 47 |
| 5.22. Emissionsspektren der Erbsenpflanze, Raumtemperatur. | 47 |

Abbildungsverzeichnis

A.1. 65

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1. Chemische Eigenschaften von Europium und Americium. | 2 |
| 2.2. Aufspaltung der Emissionsbanden. | 9 |
| 5.1. Lebensdauern der Eu-EDTA-Lösungen. | 25 |
| 5.2. Lebensdauern der Eu-Phytat-Lösungen. | 27 |
| 5.3. Lebensdauern in festem Eu-Phytat. | 29 |
| 5.4. Lebensdauern der 1:1 Eu-Oxalat-Lösungen. | 30 |
| 5.5. Lebensdauern der 1:2 Eu-Oxalat-Lösungen. | 31 |
| 5.6. Lebensdauern der 1:3 Eu-Oxalat-Lösungen. | 32 |
| 5.7. Lebensdauern der Eu-Acetat-Lösungen. | 34 |
| 5.8. Lebensdauern der Eu-Malonat-Lösungen. | 34 |
| 5.9. In der Nährlösung der Erbsenpflanzen bestimmte Lebensdauern. | 37 |
| 5.10. In den Bohnenpflanzen bei Direktanregung bestimmte Lebensdauern. | 39 |
| 5.11. In Wurzel und Stamm der Bohnenpflanze unter UV-Anregung bestimmte Lebensdauern. | 40 |
| 5.12. In der Frucht der Bohnenpflanze bei UV-Anregung bestimmte Lebensdauern. | 42 |
| 5.13. Triexponentieller Lebensdauerfit (Lebensdauer von SF1 und SF3 wurden festgehalten), Bohnenfrucht bei ca. 10 K. | 43 |
| 5.14. Europiumkonzentration in den gemessenen Pflanzenteilen. | 46 |
| 5.15. Bei Direktanregung bestimmte Lebensdauern im Blatt der Erbsenpflanze. | 46 |
| 5.16. Lebensdauern in der Erbsenpflanze unter UV-Anregung. | 48 |
| A.1. Zusammensetzung der High-Phosphate HOAGLAND-Lösung, die zur Aufzucht der Pflanzen verwendet wurde [63]. | 61 |
| A.2. Zusammensetzungen der Stammlösungen zum Ansatz der Referenzlösungen. | 61 |
| A.3. Tatsächliche pH-Werte der Perchloratlösungen. | 61 |
| A.4. Einwaagen zur Herstellung von kristallinem Eu-Phytat | 61 |
| A.5. Heizprogramm für den Säureaufschluss zur Probenvorbereitung für die ICP-MS Messungen | 62 |
| A.6. Reale Konzentrationen und pH-Werte der Referenzlösungen. | 62 |
| A.7. Reale Konzentrationen und pH-Werte der Referenzlösungen. | 63 |
| A.8. Einstellungen der Parameter für die TRLFS-Messungen (Em.: Emis- sionsspektren, Ld.: Lebensdauermessungen, Ex.: Excitationsspektren). | 63 |

A. Anhang

A.1. Liste der verwendeten Chemikalien

- Ammoniumnitrat (VWR, $\geq 98\%$)
- Borsäure (FLUKA, $\geq 99\%$)
- Calciumnitrat Tetrahydrat (MERCK, p.a.)
- Eisen(III)-Chlorid Hexahydrat (FLUKA, $\geq 99\%$)
- Ethylendiamintetraessigsäure (SIGMA ALDRICH, $\geq 99,4\%$)
- Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat (VWR, $99,7\%$)
- Europium(III)-Nitrat Pentahydrat (SIGMA ALDRICH, $99,9\%$ trace metals basis)
- Kaliumacetat (SIGMA ALDRICH, $\geq 99\%$)
- Kaliumchlorid (MERCK, p.a.)
- Kaliumdihydrogenphosphat (FLUKA, $99,5\%$)
- Kaliumnitrat (MERCK, p.a.)
- Kaliumoxalat Monohydrat (SIGMA ALDRICH, $\geq 98,5\%$)
- Kupfersulfat Pentahydrat (SIGMA ALDRICH, $\geq 98\%$)
- Magnesiumsulfat Heptahydrat (MERCK, p.a.)
- Malonsäure (ALFA AESAR, $\geq 99,5\%$)
- Natriummolybdat (ALFA AESAR $46,2\%$ Molybdän)
- Natriumperchlorat Monohydrat (MERCK, p.a.)
- Natronlauge $0,0,1\text{ M}$ Titrisol (MERCK)
- Nickelsulfat Hexahydrat (FLUKA, $> 99\%$)
- Perchlorsäure (MERCK, 60% zur Analyse)
- Phytinsäure Natriumsalz Hydrat (SIGMA ALDRICH, $\geq 90\%$ phosphorus basis)
- Zinksulfat Heptahydrat (SIGMA ALDRICH, Bioreagenz)

A.2. Details der experimentellen Arbeit

Tab. A.1.: Zusammensetzung der High-Phosphate HOAGLAND-Lösung, die zur Aufzucht der Pflanzen verwendet wurde [63].

| Substanz | Konzentration [μM] |
|---|---------------------------------|
| KNO_3 | 2000 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | 500 |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 200 |
| NH_4NO_3 | 100 |
| KCl | 50 |
| KH_2PO_4 | 25 |
| Fe-EDTA | 20 |
| H_3BO_3 | 12 |
| $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 2 |
| $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ | 0,5 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ | 0,2 |
| Na_2MoO_4 | 0,1 |
| NiSO_4 | 0,1 |

Tab. A.2.: Zusammensetzungen der Stammlösungen zum Ansatz der Referenzlösungen.

| Substanz | Konzentration [mM] | pH-Wert |
|----------------|--------------------|---------|
| Europiumnitrat | 3,03 | 5,54 |
| EDTA | 3,04 | 5,08 |
| Kaliumoxalat | 3,00 | 6,49 |
| Kaliumacetat | 5,80 | 6,96 |
| Malonsäure | 3,03 | 2,84 |
| Phytinsäure | 3,03 | 10,89 |

Tab. A.3.: Tatsächliche pH-Werte der Perchloratlösungen.

| Lösung | pH-Wert |
|--------|---------|
| pH 5a | 4,86 |
| pH 6a | 5,90 |
| pH 7a | 6,58 |
| pH 5b | 4,91 |
| pH 6b | 5,91 |
| pH 7b | 6,93 |

Tab. A.4.: Einwaagen zur Herstellung von kristallinem Eu-Phytat

| Substanz | Masse [g] |
|--|-----------|
| $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ Stammlösung | 48,33 g |
| Phytinsäure Natriumsalz Hydrat | 10,79 |

Tab. A.5.: Heizprogramm für den Säureaufschluss zur Probenvorbereitung für die ICP-MS Messungen

| Schritt | Dauer |
|-------------------|-------|
| RT → 350 °C | 0,5 h |
| 350 °C halten | 0,5 h |
| 350 °C → 400 °C | 0,5 h |
| 400 °C halten | 8 h |
| 400 °C → 600 °C | 0,5 h |
| 600 °C halten | 8 h |
| 600 °C → abkühlen | |

Tab. A.6.: Reale Konzentrationen und pH-Werte der Referenzlösungen.

| | | | $c_{real}(Eu)$ [μM] | $c_{real}(L)$ [μM] | $\frac{c_{real}(L)}{c_{real}(Eu)}$ | realer pH-Wert |
|---------|-----|------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------|
| Oxalat | 1:1 | pH 5 | 30,12 | 29,79 | 0,99 | 4,34 |
| | | pH 6 | 29,89 | 29,73 | 0,99 | 6,38 |
| | | pH 7 | 30,13 | 29,67 | 0,98 | 6,84 |
| | 1:2 | pH 5 | 29,98 | 59,51 | 1,99 | 4,11 |
| | | pH 6 | 30,08 | 59,67 | 1,98 | 6,39 |
| | | pH 7 | 30,33 | 59,90 | 1,97 | 6,98 |
| | 1:3 | pH 5 | 30,42 | 90,29 | 2,97 | 4,16 |
| | | pH 6 | 29,78 | 88,24 | 2,96 | 6,24 |
| | | pH 7 | 30,50 | 89,48 | 2,93 | 6,83 |
| Acetat | 1:1 | pH 5 | 29,31 | 57,94 | 1,98 | 5,30 |
| | | pH 6 | 29,48 | 56,72 | 1,92 | 6,45 |
| | | pH 7 | 29,92 | 56,93 | 1,90 | 6,73 |
| | 1:2 | pH 5 | 29,75 | 116,41 | 3,91 | 5,42 |
| | | pH 6 | 30,56 | 115,58 | 3,78 | 6,42 |
| | | pH 7 | 29,46 | 113,95 | 3,87 | 6,73 |
| | 1:3 | pH 5 | 29,90 | 173,97 | 5,82 | 5,60 |
| | | pH 6 | 29,73 | 173,39 | 5,83 | 6,47 |
| | | pH 7 | 28,91 | 172,50 | 5,97 | 6,72 |
| Malonat | 1:1 | pH 5 | 29,86 | 29,84 | 1,00 | 4,47 |
| | | pH 6 | 31,05 | 30,33 | 0,98 | 5,55 |
| | | pH 7 | 29,54 | 30,59 | 1,04 | 6,39 |
| | 1:2 | pH 5 | 30,81 | 62,44 | 2,03 | 4,12 |
| | | pH 6 | 29,55 | 60,77 | 2,06 | 4,68 |
| | | pH 7 | 29,77 | 61,18 | 2,05 | 5,38 |
| | 1:3 | pH 5 | 29,81 | 89,25 | 2,99 | 4,03 |
| | | pH 6 | 29,23 | 91,67 | 3,14 | 4,30 |
| | | pH 7 | 29,12 | 91,23 | 3,13 | 4,66 |

Tab. A.7.: Reale Konzentrationen und pH-Werte der Referenzlösungen.

| | | | $c_{real}(\text{Eu})$ [μM] | $c_{real}(\text{L})$ [μM] | $\frac{c_{real}(\text{L})}{c_{real}(\text{Eu})}$ | realer pH-Wert |
|--------|-------|------|---|--|--|----------------|
| EDTA | 1:0,5 | pH 5 | 30,33 | 15,45 | 0,51 | 4,62 |
| | | pH 6 | 30,52 | 15,37 | 0,50 | 5,99 |
| | | pH 7 | 30,39 | 16,12 | 0,53 | 6,94 |
| | 1:1 | pH 5 | 29,87 | 29,86 | 1,00 | 4,98 |
| | | pH 6 | 29,90 | 30,03 | 1,00 | 6,56 |
| | | pH 7 | 29,91 | 30,20 | 1,01 | 7,03 |
| | 1:2 | pH 5 | 30,14 | 60,30 | 2,00 | 5,11 |
| | | pH 6 | 29,87 | 60,33 | 2,02 | 6,71 |
| | | pH 7 | 30,11 | 60,70 | 2,02 | 7,18 |
| | 1:3 | pH 5 | 30,43 | 92,06 | 3,03 | 5,24 |
| | | pH 6 | 29,74 | 90,27 | 3,04 | 6,72 |
| | | pH 7 | 30,12 | 91,19 | 3,03 | 7,14 |
| Phytat | 1:0,5 | pH 5 | 31,03 | 15,57 | 0,50 | 5,85 |
| | | pH 6 | 30,78 | 15,42 | 0,50 | 6,72 |
| | | pH 7 | 30,47 | 15,86 | 0,52 | 7,38 |
| | 1:1 | pH 5 | 29,93 | 30,05 | 1,00 | 6,52 |
| | | pH 6 | 29,98 | 30,22 | 1,01 | 6,94 |
| | | pH 7 | 25,59 | 30,22 | 1,18 | 7,15 |
| | 1:2 | pH 5 | 31,38 | 62,41 | 1,99 | 7,10 |
| | | pH 6 | 28,10 | 61,04 | 2,17 | 7,39 |
| | | pH 7 | 29,85 | 61,01 | 2,04 | 7,67 |
| | 1:3 | pH 5 | 29,80 | 91,08 | 3,06 | 7,42 |
| | | pH 6 | 30,06 | 91,21 | 3,03 | 7,61 |
| | | pH 7 | 29,50 | 91,62 | 3,11 | 7,97 |

Tab. A.8.: Einstellungen der Parameter für die TRLFS-Messungen (Em.: Emissionsspektren, Ld.: Lebensdauermessungen, Ex.: Excitationspektren).

| | | Exposure Time [s] | Number of Acc. | Gate Width [ns] | Grating [L/mm] | Input Slit [μm] |
|---------------------|-----|----------------------|-------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| 394 nm ^a | Em. | 0,012 | 1000 | 10^7 | 600 | 10 |
| | Ld. | 0,012 | 200 | 10^7 | 300 | 10 |
| 266 nm ^b | Em. | 0,2 | 1000 | 10^6 | 600 | 70 |
| | Ld. | 0,2 | 200 | 10^6 | 300 | 100 |
| Bohne Direkt | Ex. | 0,012 | 200 | 10^7 | 150 | 10 |
| | Em. | 0,01 | 1000 | 10^7 | 600 | 10 |
| | Ld. | 0,012 | 200 | 10^7 | 150 | 10 |
| Erbse Direkt | Ex. | 0,01 | 500 | 10^7 | 150 | 100 |
| | Em. | 0,01 | 5000 | 10^7 | 600 | 70 |
| | Ld. | 0,011 | 500 | 10^7 | 150 | 100 |

^a Referenzlösungen 1:1 bis 1:3, Nährlösung und UV Messungen an Pflanzenteilen^b Referenzlösungen 1:0,5 und kristallines Eu-Phytat

A.3. Regressionen zur Lebensdauerbestimmung¹

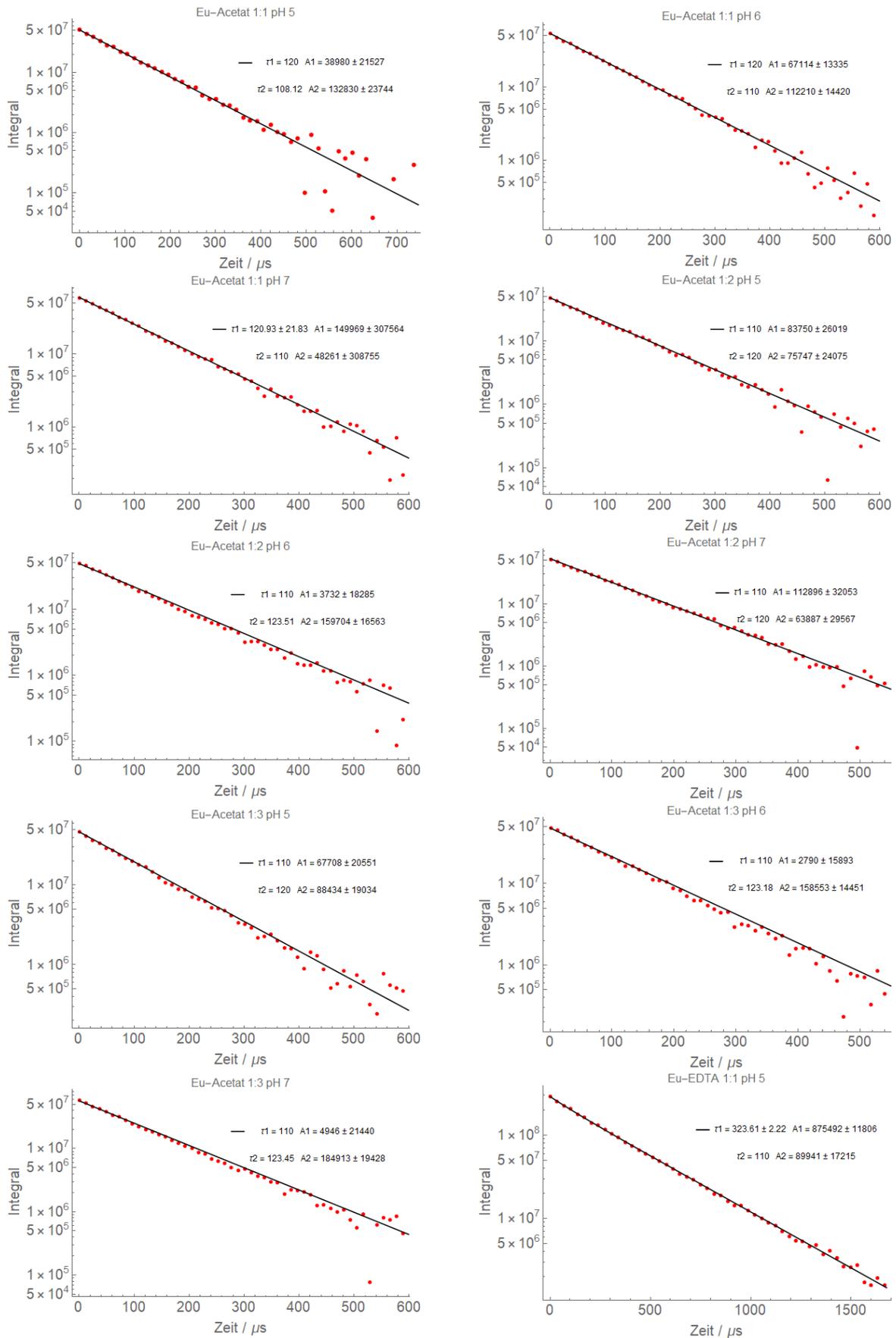
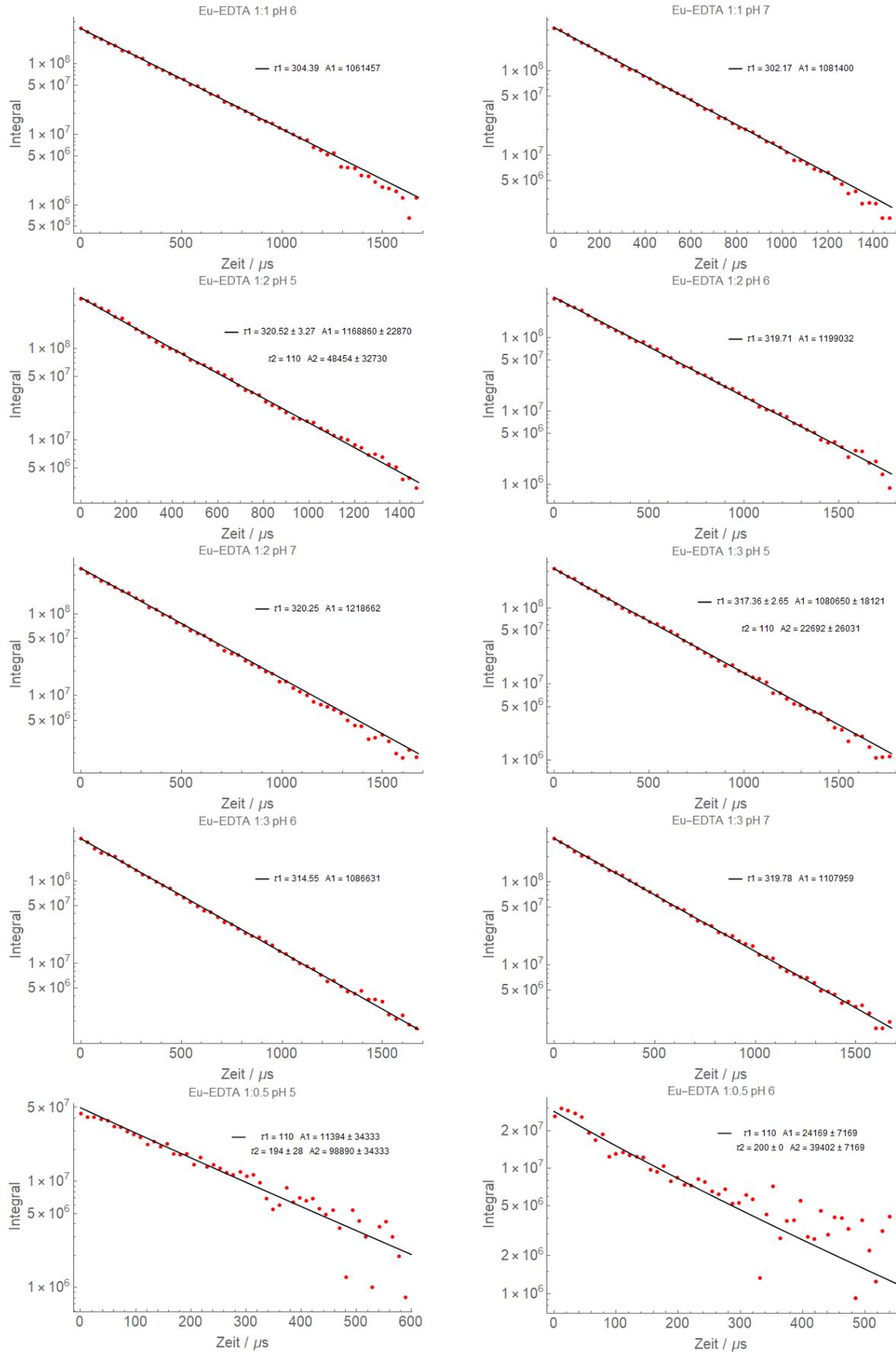
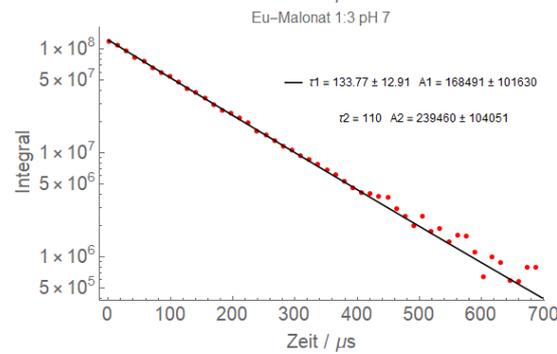
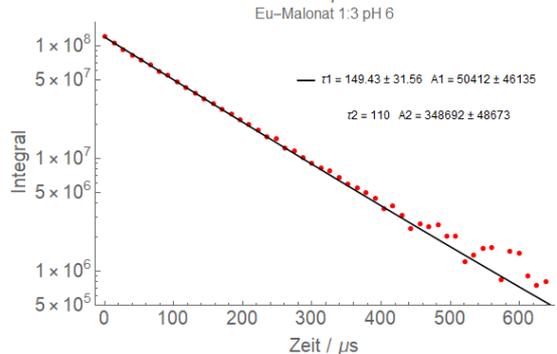
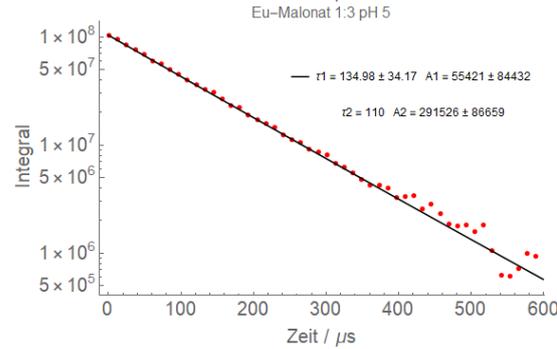
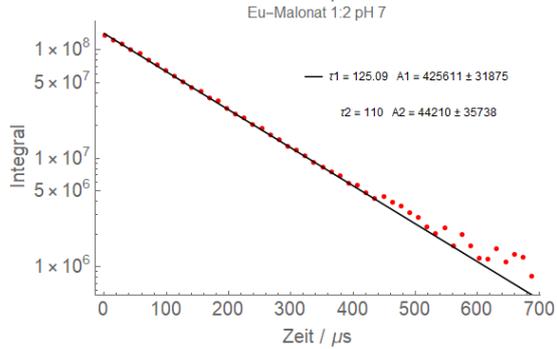
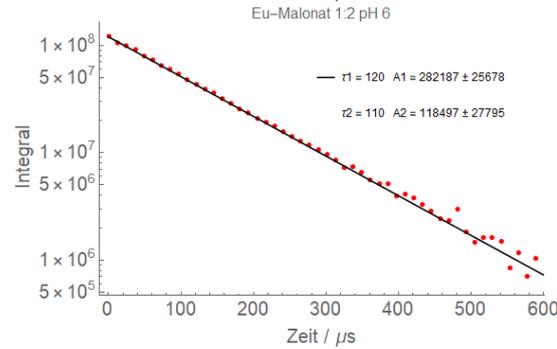
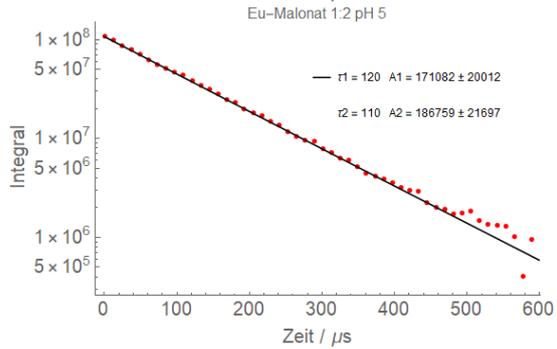
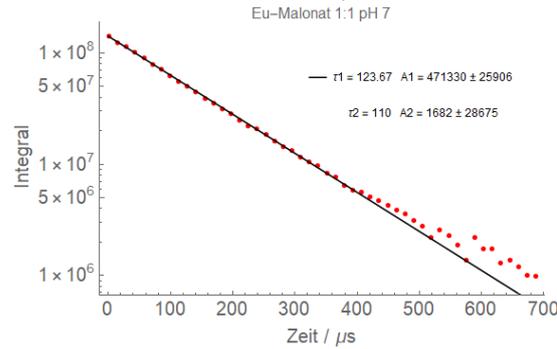
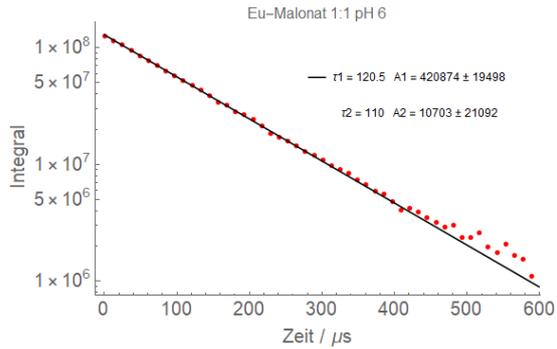
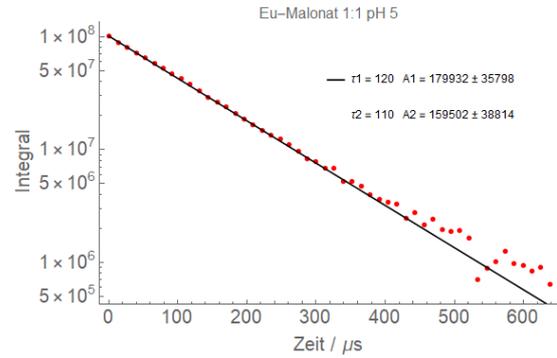
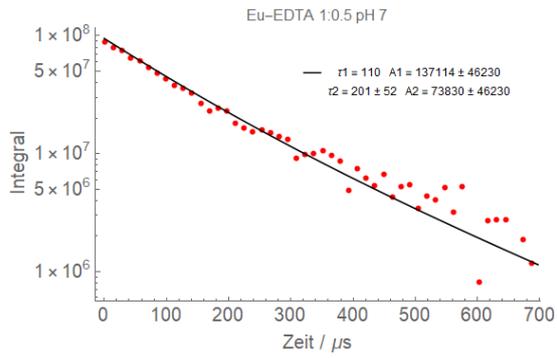


Abb. A.1.

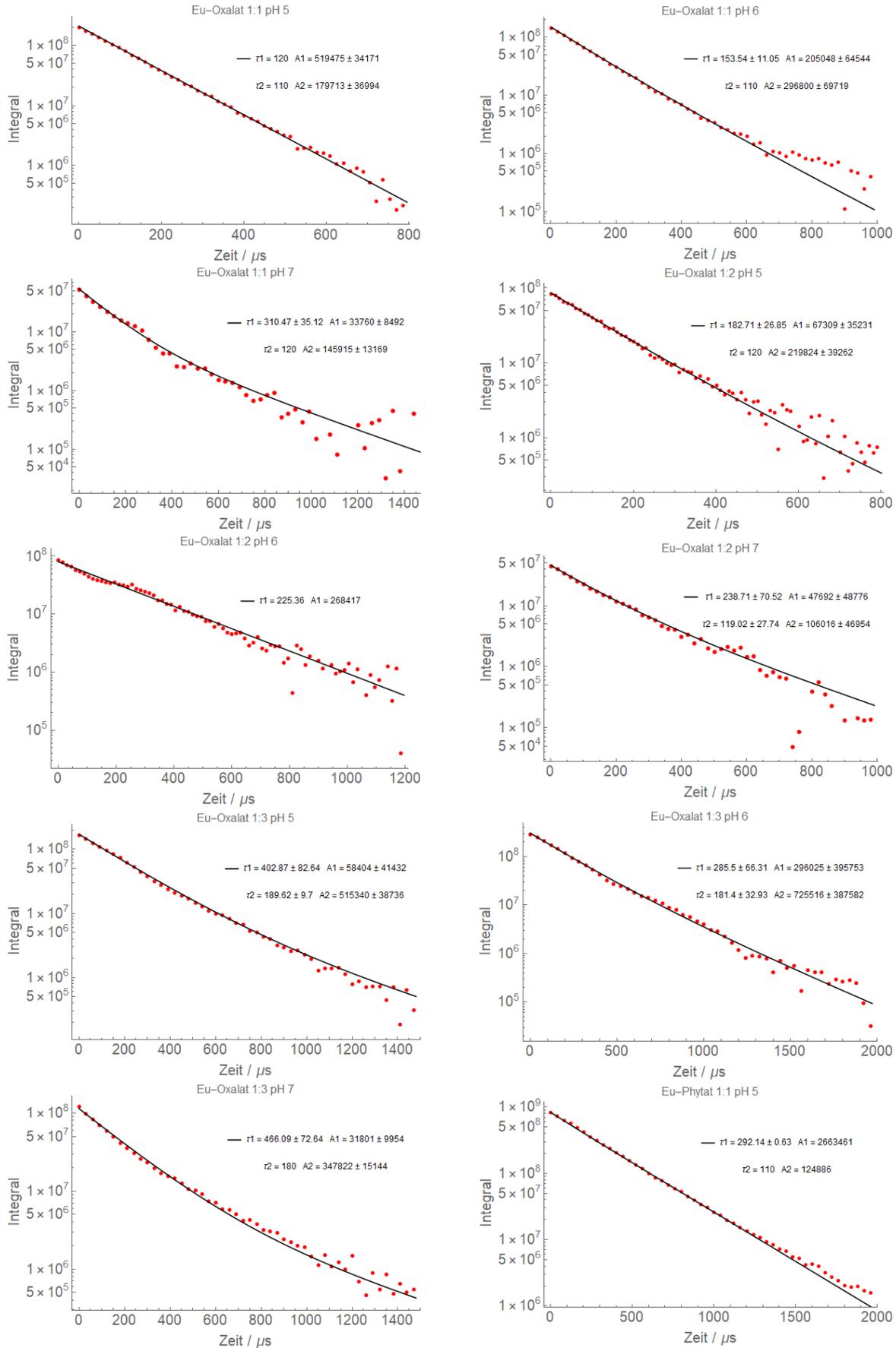
¹Lebensdauern ohne Unsicherheitsangabe wurden für den Fit festgelegt.



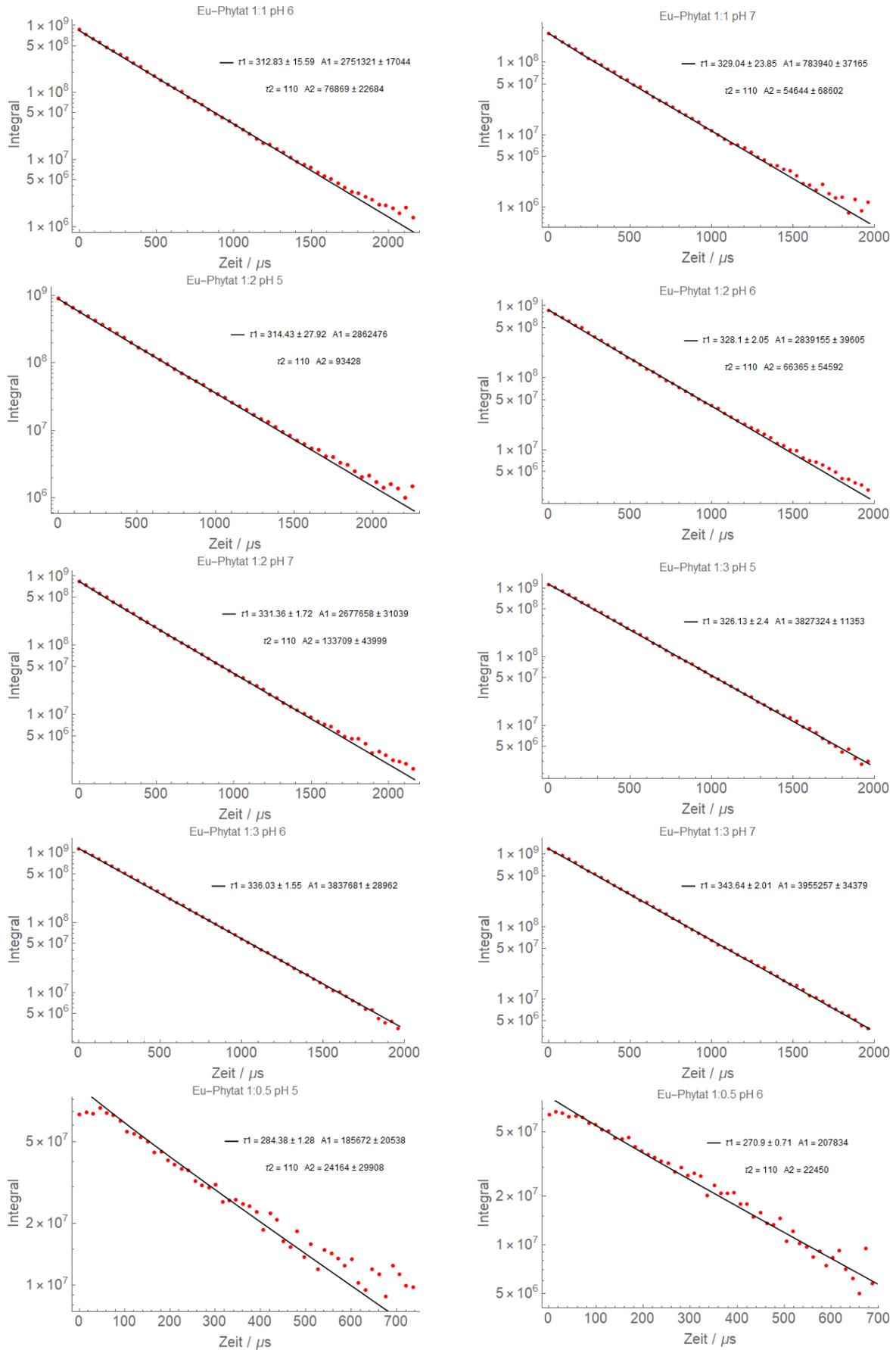
A.3. Regressionen zur Lebensdauerbestimmung

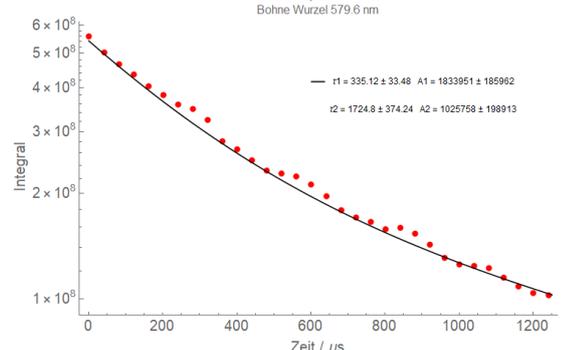
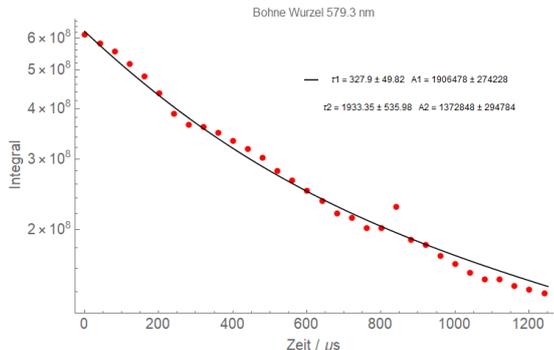
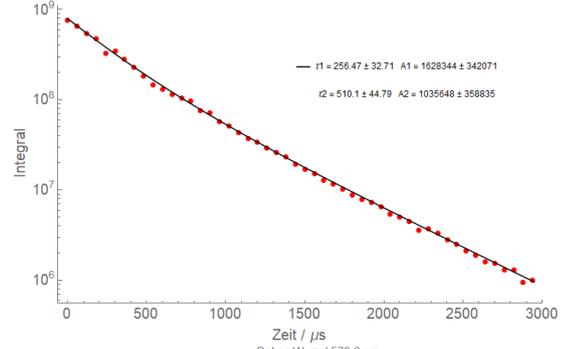
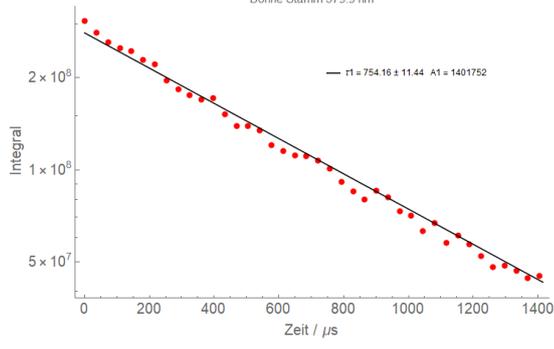
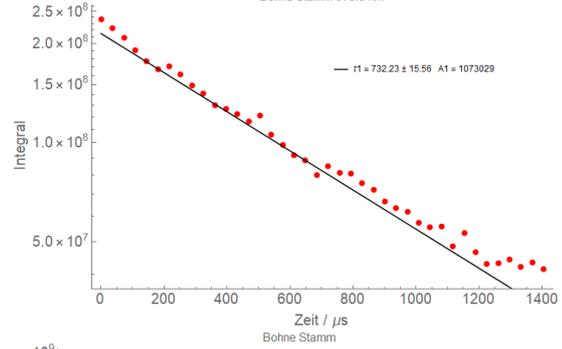
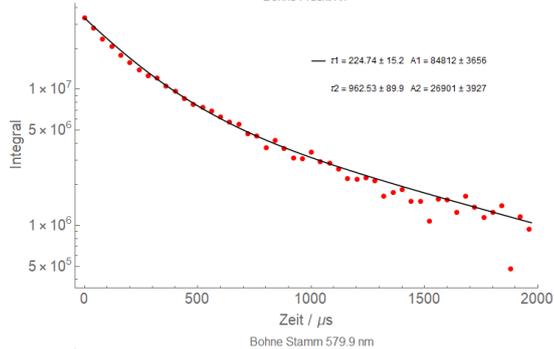
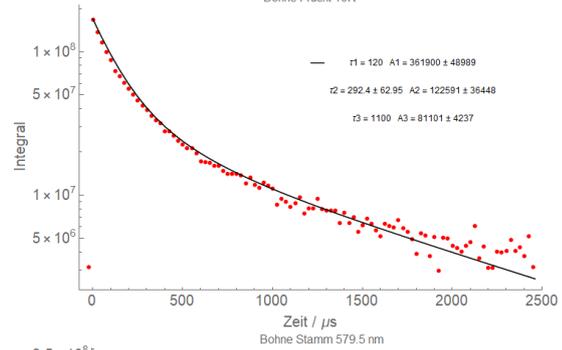
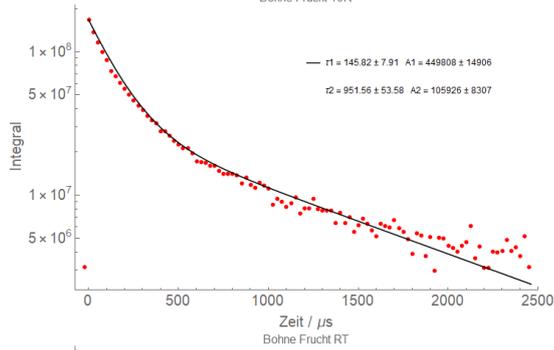
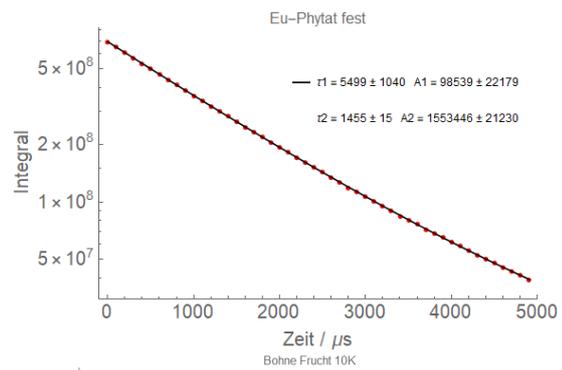
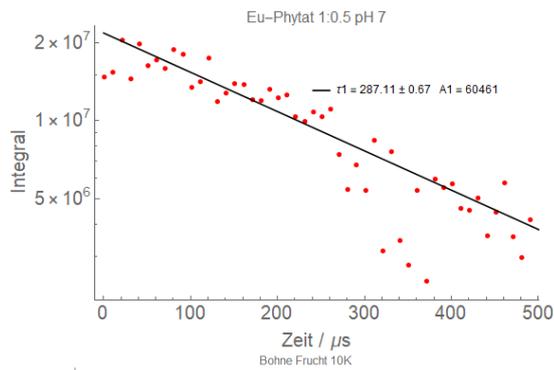


A. Anhang

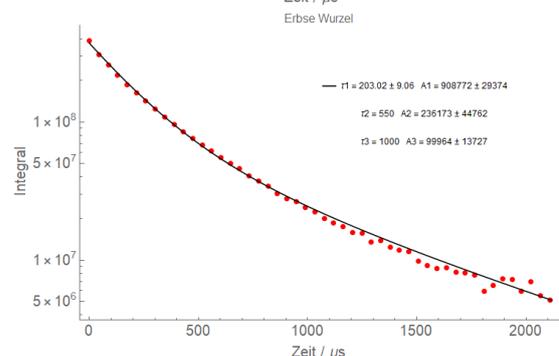
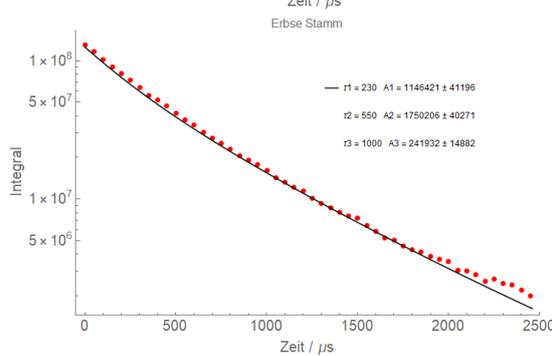
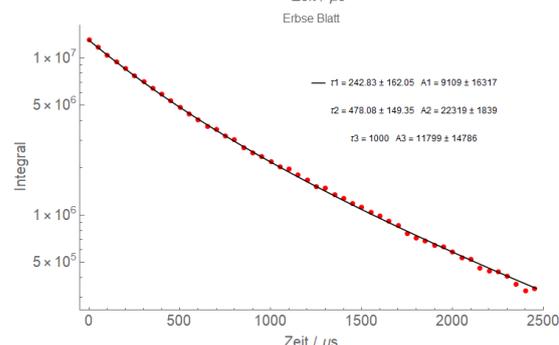
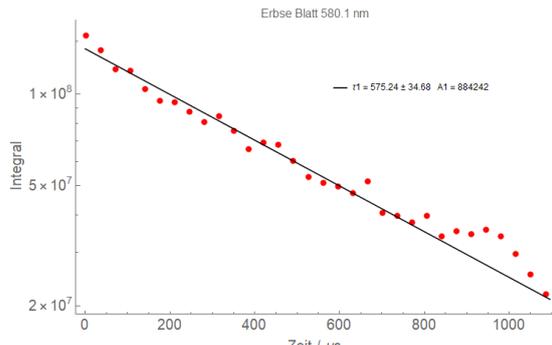
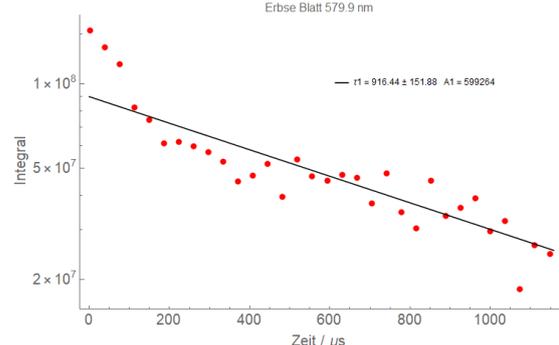
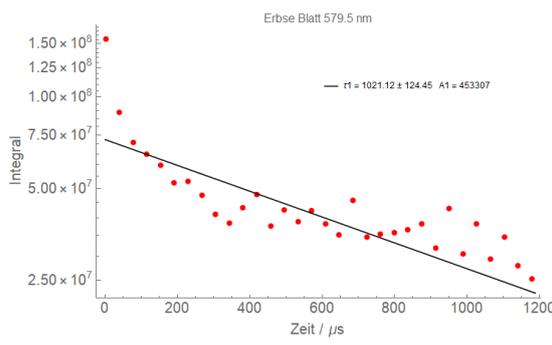
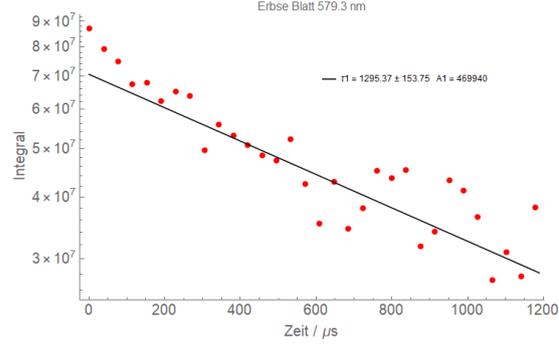
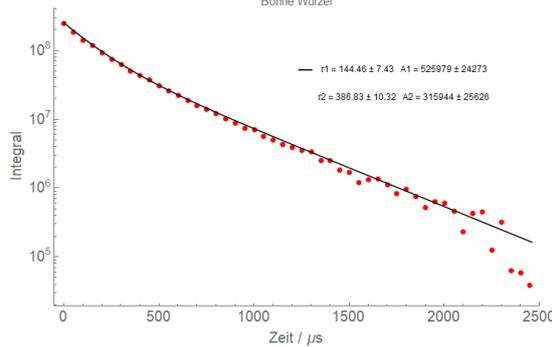
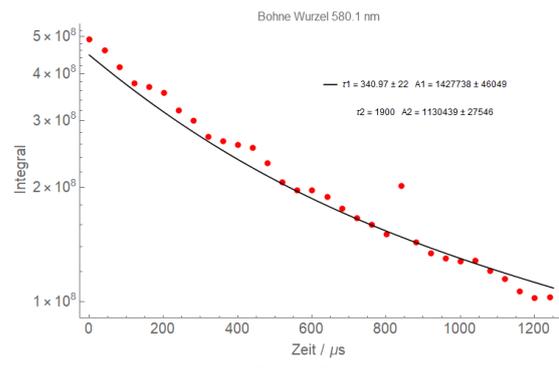
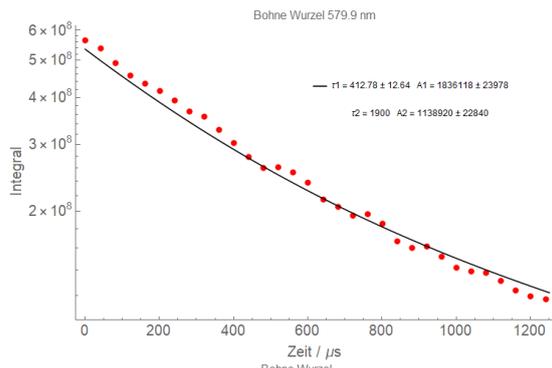


A.3. Regressionen zur Lebensdauerbestimmung





A.3. Regressionen zur Lebensdauerbestimmung



Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Clemens Walther bedanken für die Möglichkeit diese Bachelorarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz schreiben zu können. Danken möchte ich ihm und dem gesamten Institut für all den fachlichen, technischen und moralischen Beistand und die gute Atmosphäre.

Ein großes Dankeschön geht vor allem an Julia. Danke für die tolle Betreuung und die viele Zeit und Mühe, die du in meine Arbeit investiert hast.

Bedanken möchte ich mich auch bei Usche für Planung, Beratung und Hilfestellung bei dieser Arbeit und, nicht zu vergessen, die gemeinsamen Stunden im Laserlabor.

Vielen Dank auch an das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, wo ein Großteil der Messungen durchgeführt wurden, die dieser Arbeit zugrunde liegen. Besonders bei Moritz und Nina möchte ich mich für die vielfältige und großartige Hilfe dabei bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Seb und Fabian für die Hilfe mit der Laseranlage und den ICP-MS Messungen bedanken.

Danke an dieser Stelle auch an dich, Jan, für deine Unterstützung und all die interessanten Gespräche, die wir im Laufe der Jahre geführt haben, wer weiß ob ich ohne dich überhaupt hier gelandet wäre.

Außerdem bedanke ich mich bei all den lieben Menschen, die mich durch dieses Studium begleiten oder begleitet haben, für viele lustige und schöne Momente, aber auch für die frustrierenden und anstrengenden Stunden, die ihr mit mir durchgestanden habt. Danke insbesondere an Tobi und Max. Schön, dass ihr noch da seid.

Vielen Dank an meine Familie.

Und Sebastian, danke für alles. Aber ich denke, das weißt du.