

Untersuchungen des Systems Pu/Porenwasser/Opalinuston mit CE-ICP-MS

Th. Wunderlich, R. Buda, E. Gromm, J.V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55128 Mainz

Es wurde die Sorption von Pu an Opalinuston in Porenwasser untersucht.

Dabei wurden die K_d -Werte der Sorption von Pu(III) und Pu(IV) an Opalinuston mittels Freundlich-Isotherme bzw. Berechnung des K_d -Wertes für jeden Datenpunkt bestimmt [1, 2].

Für Pu(IV) wurden die Experimente unter Einfluss von atmosphärischem CO_2 durchgeführt. Die Sorption von Pu(III) erfolgte unter Luftausschluss in Argonatmosphäre. Zur Stabilisierung des dreiwertigen Plutoniums wurde 0,025 M HONH_3Cl zugegeben. Das Lösungsmittel war synthetisches Porenwasser bei pH 7,55 [3].

Die Versuche wurden durch die Variation der Opalinustonmenge zwischen 0,5 - 20,0 g/L bei einem pH von 7,55 und bei konstanter Actinidenkonzentration ($\text{Pu(IV)} = 0,08 \mu\text{M}$, $\text{Pu(III)} = 0,1 \mu\text{M}$) durchgeführt. Die Wandabsorption des Plutoniums an den Reaktionsgefäßen beträgt unter den Reaktionsbedingungen ca. 38% für Pu(IV) und 55% für Pu(III). Schon bei geringen Mengen von Opalinuston werden 98% des Plutoniums an dem Tongestein sorbiert ($\text{Pu(IV)} 2 \text{ g/l}$ für Pu(IV) bzw. $0,5 \text{ g/l}$ für Pu(III)).

Die erhaltenen K_d -Werte wurden mit den vom PSI publizierten Daten verglichen [4].

Die K_d -Werte sind wie folgt: $K_d \geq 6 \text{ m}^3/\text{kg}$ für Pu(III) und $K_d = 48 \text{ m}^3/\text{kg}$ für Pu(IV).

Weiterhin wurde die Redoxstabilität einer Mischung verschiedener Plutoniumoxidationsstufen in Porenwasser mit der CE-ICP-MS studiert. Erste Ergebnisse deuten daraufhin, dass Pu(III) innerhalb kurzer Zeit in Porenwasser zu Pu(V/VI) und Pu(IV) oxidiert wird.

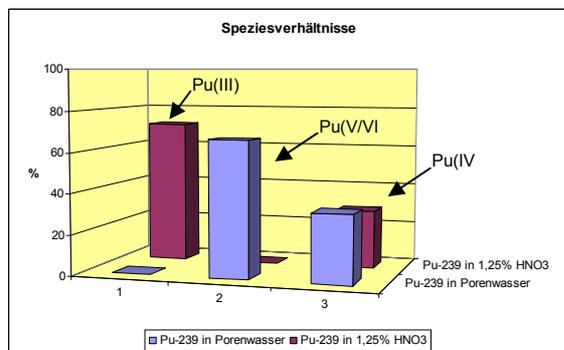


Abb. 1: Speziesverhältnisse des Plutoniums in unterschiedlichen Medien

Die Auswirkungen des synthetischen Porenwassers auf die Kapillarelektrophorese (CE) wurden ebenfalls untersucht. Die elektrolytischen Eigenschaften ermöglichen eine sehr gute Trennung des Analyten und damit eine Untersuchung mittels der CE-RIMS.

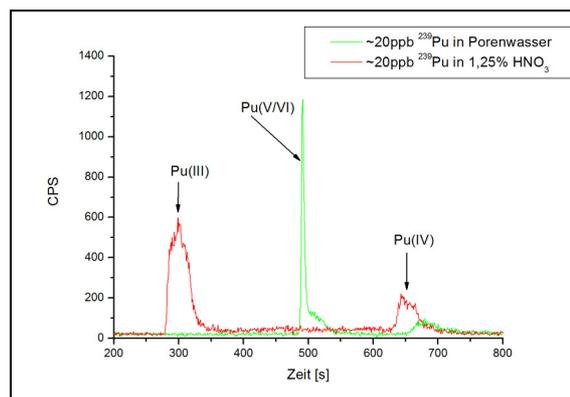


Abb. 2: Trennung der Plutoniumspezies in der CE bei zwei verschiedenen Elektrolyten

Die Nachweisgrenze der neuen ICP-MS konnte für Plutonium auf 1 ppt und in der Kopplung mit der CE (mit dem bisher verwendeten Micro Mist CE – Zerstäuber und Scott – Sprühkammer auf 1 ppb gesenkt werden.

Es wurden Versuchsreihen zur Optimierung der Elektrolyt- und der Makeup-Flüssigkeiten unter Verwendung verschiedener Kombinationen von CE und Sprühkammersystemen für den Routineinsatz des neuen Mira Mist CE – Zerstäubers an der CE-ICP-MS durchgeführt. Die ersten Versuche ergaben eine Verbesserung der Nachweisgrenze um eine Größenordnung (0,1 ppb).

Literatur:

- [1] D. Langmuir, Aqueous Environmental Chemistry, ISBN 0-02-367412-1 (1997)
- [2] S. Amayri, K_d -Values for the sorption of actinides (Th, U, Np, Pu und Am) on OPA at pH 7.55, Johannes Gutenberg-Universität, Institut für Kernchemie, Jahresbericht 2007
- [3] L.R. Van Loon et al., Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus Clay samples from Mont Terri: Effect of confining pressure, Journal of Contaminant Hydrology 61 (2003)
- [4] M. Bradbury and B. Bayens, Nuclear Energy and Safety Research Department Laboratory for Waste Management, Far Field Sorption Data Bases for Performance Assessment of a High-Level Radioactive Waste Repository in an Undisturbed Opalinus Clay Host Rock, PSI-03-08 (2003)