

Wechselwirkung von Pu(VI) mit Huminsäure

A. Mansel, H. Keller, J.V. Kratz, A. Seibert, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Die im Rahmen eines EU-Projektes durchgeführten Vorversuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante von sechswertigem Uran mit Huminsäure sollten auf sechswertiges Plutonium übertragen werden [1]. Der sechswertige Oxidationszustand wurde elektrochemisch (2 V, 3 h) oder durch Oxidationsmittel (Ag^{2+} , HClO_4 , Ozon, NaBiO_3) in 1 M HClO_4 hergestellt [2 - 5]. Der Nachweis des sechswertigen Oxidationszustands wurde zunächst mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion und Kationenaustausch in Verbindung mit der Flüssigszintillationsspektrometrie durchgeführt [6, 7]. Keine Methode lieferte eine oxidationsstufenreine Pu(VI)-Lösung. Die verwendeten Oxidationsmittel besitzen aber ein ausreichendes Potential, um eine multivalente Plutoniumlösung vollständig in den sechswertigen Oxidationszustand zu überführen. Daher liegt es nahe, dass die bei den Nachweismethoden verwendeten organischen Verbindungen den sechswertigen Oxidationszustand reduzieren. Die Kontaktzeiten (6 Minuten Extraktion, 15 Minuten Kationenaustausch) mit den organischen Phasen bei den Nachweisexperimenten waren für eine merkliche Abnahme des Pu(VI) ausreichend. Um eine Reduktion auszuschließen, wurde der Oxidationszustand direkt durch UV/Vis-Spektroskopie ermittelt. Anschließend wurde eine Lösung, bestehend aus 61 $\mu\text{mol/l}$ Pu(VI) und 0.01 M MES bei pH 4, zeitlich beobachtet. Das Plutoniumsignal bei 831.0 nm nahm mit einer Halbwertszeit von 7.3 Stunden ab. Das Plutonium wurde durch den Puffer reduziert. Daher wurden die huminsäurehaltigen Lösungen (2.5 - 25 mg/l) ohne Puffer bei pH 4 angesetzt und ebenfalls zeitlich beobachtet. Die totale Plutoniumkonzentration war jeweils $\sim 50 \mu\text{mol/l}$. In der Abbildung 1 ist die zeitliche Abnahme von Pu(VI) bei einer Huminsäurekonzentration von 5 mg/l dargestellt. Die Abnahme des Pu(VI) wurde mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung gefittet. Aufgrund der geringen molaren Extinktionskoeffizienten konnte keine Zunahme an Pu(V) und Pu(IV) beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Pu(VI)-Reduktions-halbwertszeit von der Huminsäurekonzentration ist in der Abbildung 2 wiedergegeben. Sechswertiges Plutonium ist in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration nach wenigen Stunden im umweltrelevanten Huminsäurekonzentrationsbereich ($> 5 \text{ mg/l}$) vollständig reduziert. Dieser Oxidationszustand kann deshalb nach den hier erhaltenen Ergebnissen bei der Modellierung des Migrationsverhaltens von Plutonium unberücksichtigt bleiben.

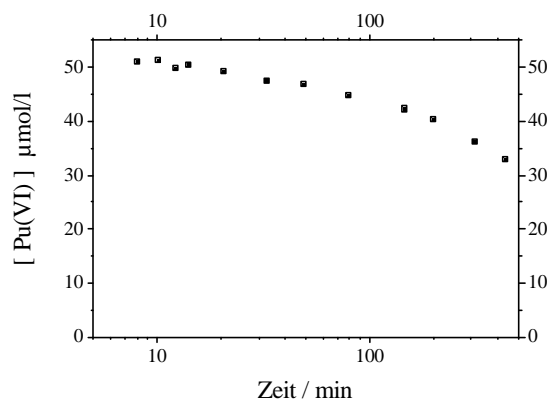


Abbildung 1: Zeitliche Abnahme von Pu(VI) bei einer Aldrich-Huminsäurekonzentration von 5 mg/l, pH 4

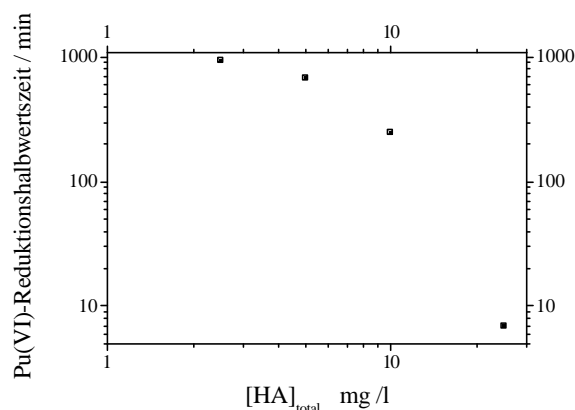


Abbildung 2: Abhängigkeit der Pu(VI)-Reduktions-halbwertszeiten von der Aldrich-Huminsäurekonzentration, pH 4, $50 \mu\text{mol/l}$ PuO_2^{2+} initial

Literatur:

- [1] G. Montavon et al., *Radiochim. Acta*, im Druck
- [2] E. Nebel et al., *Kernenergie* **4**, 15-17 (1961)
- [3] M. Taube, *Plutonium - A General Survey*, Weinheim (1974)
- [4] J.M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*, Am. Nucl. Soc., 2nd Edition (1979)
- [5] D. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. **18**, 207-210 (1961)
- [6] P.A. Bertrand et al., *Radiochim. Acta* **31**, 136-137 (1982)
- [7] J.V. Kratz et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, Vol. **10**, 951-957 (1974)