

Untersuchung des Redoxverhaltens von Plutonium mit Huminsäure

B. Kuczewski, J. V. Kratz, A. Seibert, N. Trautmann
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Zur Untersuchung des Wanderungsverhaltens von Plutonium in natürlichen Systemen ist die Kenntnis der Redoxeigenschaften und des Komplexierungsverhaltens wichtig. Deshalb muß die Redoxwirkung der verschiedenen Komplexbildner untersucht werden. Dies wurde für Plutonium mit Aldrich-Huminsäure durchgeführt, wobei zunächst die einzelnen Oxidationsstufen des Plutoniums hergestellt werden mussten.

Pu(VI) läßt sich durch 3-maliges Abrauchen mit 1 M HClO₄ aus einer HCl/HF sauren Lösung herstellen. Diese Pu(VI)-Stammlösung ist mindestens 6 Monate bei der Aufbewahrung in Perfluoralkoxy-Polymer-Gefäßen (PFA) stabil, wie durch UV/VIS-Messungen gezeigt werden konnte. Die Anteile an Pu(IV) und kolloidalen Spezies sind gering (<2%). Der Nachweis erfolgte über Flüssig/Flüssig-Extraktion [1] bzw. Ultrafiltration mit anschließender Flüssigszintillationsspektroskopie.

Für die Herstellung von Pu(IV) wird eine Pu-haltige Lösung zuerst mit konzentrierter HNO₃ und danach mit 5M HNO₃ / 30% H₂O₂ (25:1) abgeraucht. Die Reduktion erfolgt dann mit NaNO₂ in salpetersaurer Lösung. Diese Lösungen sind nur einige Stunden stabil; bisher konnte noch keine Möglichkeit zur Stabilisierung der Pu(IV)-Lösung über einen längeren Zeitraum gefunden werden.

Die Versuche zur Reduktion von Pu(VI) mit Aldrich-Huminsäure wurden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt und die Reduktion des Pu(VI) mit UV/VIS-Spektroskopie beobachtet. Hierzu wurde die Fläche der 831 nm Linie des Pu(VI) mit einem Lorenz-Peak-Fit ermittelt. Für diese Versuche wurden Verdünnungen aus einer Pu(VI)-Stammlösung und einem geeigneten Puffersystem hergestellt. Dann wurde einer Küvette die neutrale Huminsäurelösung und der anderen Wasser zugeetzt, beide wurden luftdicht verschlossen und die Lösungen regelmäßig mit UV/VIS-Spektroskopie gemessen. Nach einer Versuchsdauer von bis zu zwei Wochen wurde der pH-Wert ermittelt und durch Ultrafiltration die Anteile an freiem bzw. kolloidalem/komplexiertem Plutonium bestimmt. Das freie Plutonium wurde zusätzlich durch Flüssig/Flüssig-Extraktion auf die Zusammensetzung der Spezies untersucht. Die komplexierten bzw. kolloidalen Anteile konnten nicht weiter untersucht und aufgeschlüsselt werden.

Es wurden Versuche bei pH-Werten von 0,4 und 2,8 unternommen. Bei pH 0,4 handelte es sich um reine perchlorsaure Lösungen, bei pH 2,8 wurde zusätzlich Morpholinoethansulfonsäure (MES) als Puffer verwendet. Die Konzentration der Huminsäure betrug 10 mg/l, die des Plutoniums ca. 30 µmol/l. Die Huminsäure fiel bei beiden pH-Werten

binnen kurzer Zeit aus und bildete einen Bodensatz in den Küvetten, während das Plutonium in Lösung blieb (Ultrafiltration und UV/VIS-Spektroskopie). In beiden Fällen konnte eine Abnahme des Gehaltes an Pu(VI) in der huminsäurehaltigen Lösung spektroskopisch beobachtet werden, während bei den mit

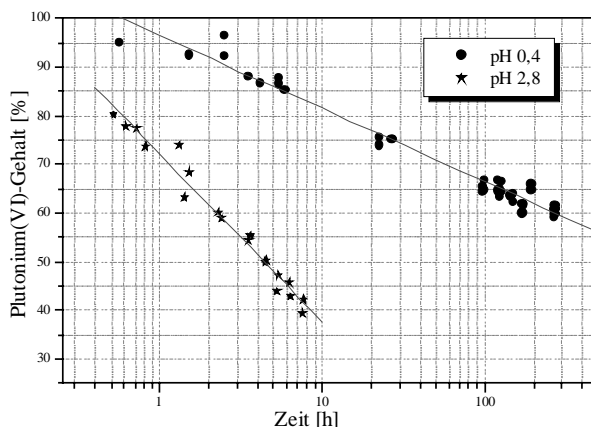


Abbildung 1: Halblogarithmische Auftragung der Reduktion von Pu(VI) durch Aldrich-Huminsäure in Abhängigkeit der Kontaktzeit bei pH 0,4 und pH 2,8

Wasser aufgefüllten Kontrollküvetten der Pu(VI)-Gehalt unverändert blieb. Eine Reduktion durch den Puffer ist deshalb unwahrscheinlich. Die so erhaltenen Daten für den Pu(VI)-Gehalt korrelierten jedoch nicht mit den Ergebnissen der Flüssig/Flüssig-Extraktion. Während bei den UV/VIS Daten eine deutliche Abnahme beobachtet wurde, streuten die mit der Extraktion erhaltenen Daten stark. Es ist davon auszugehen, daß die Extraktion keine hinreichend zuverlässigen Werte liefert. Aus den Daten der UV/VIS-Spektroskopie läßt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Logarithmus der Zeit ableiten (Abb. 1). Zur Erklärung der Kinetik der werden zusätzliche Daten über die entstehenden Spezies benötigt.

Zur Verbesserung der Speziesanalytik wird zur Zeit ein Kapillarelektrophoresesystem mit einer Kopplung zu einer ICP-MS aufgebaut [2]. Mit dieser Methode ist die Fortführung der Kinetikexperimente geplant.

Literatur:

- [1] Bertrand, P. A.; Choppin, G. R.; Radiochim. Acta; **31**, 135-137 (1982).
- [2] Kuczewski, B.; Breuel, J.; Kratz, J. V.; Lehr, G.; Mendel, M.; Tharun, U.; Trautmann, N., dieser Jahresbericht.