

Untersuchungen zur Ultrafiltration von Huminsäure und Fulvinsäure für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit Metallionen

S. Bürger, N. L. Banik, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Huminstoffe entstehen durch die biologische Zersetzung von Biomasse und finden sich unter anderem in Böden und Grundwässern im ppm Konzentrationsbereich. Die löslichen Anteile der Huminstoffe, Huminsäure (HS) und Fulvinsäure (FS), sind starke Komplexbildner. Die Mobilisierung von Radionukliden, wie die bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle relevanten Elemente Uran, Neptunium und Plutonium, kann durch die Komplexbildung der Metallionen mit HS oder FS stark erhöht werden und zu einer Migration der Radionuklide führen [1].

Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten von Metallhuminsäurekomplexen kann durch Abtrennung der Humate von den nach der Komplexbildung verbleibenden freien Metallionen mittels Ultrafiltration (UF) erfolgen und wurde für Pu(IV) in Kontakt mit Aldrich-HS bereits durchgeführt [2]. Neben der HS interessiert auch die Komplexbildung mit FS. Dazu wurden Ultrafiltrationsexperimente (Porengröße 1 kDa) mit Gorleben-Fulvinsäure (GoHy-573) ([FS] = 20 und 50 mg/L) ohne Metallionen und in Kontakt mit Ca(II), La(III) und Zr(IV) (Konzentration ca. 10^{-4} mol/L, Kontaktzeit 1 Tag und 7 Tage) bei pH \approx 6 durchgeführt. Der Nachweis der FS erfolgte durch UV/Vis-Spektroskopie. Daraus wurde der Rückhalt an FS auf dem Filter nach UF ermittelt (siehe Abbildung 1). Zum Vergleich sind die Werte für HS angegeben, die experimentell auf die gleiche Weise bestimmt wurden.

Die Aldrich-Huminsäure wird zu 85 - 90% für [HS] = 20 mg/L und bis zu 95% für [HS] = 50 mg/L auf dem Filter zurückgehalten. Bei Zugabe von Metallionen nehmen die Werte in der Reihenfolge Ca < La < Zr zu. Aufgrund dieses fast vollständigen Rückhalts ist die Methode der Ultrafiltration für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit HS geeignet. Im Gegensatz dazu werden für die Fulvinsäure nur Rückhaltewerte von 60 - 40% für [FS] = 20 mg/L und bis zu 80% für [FS] = 50 mg/L ermittelt. Bei Zugabe von Metallionen nehmen die Werte in gleicher Reihenfolge Ca < La < Zr zu. Diese im Vergleich zur HS niedrigen Rückhaltewerte zeigen, dass die Methode der Ultrafiltration für die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten mit FS wenig geeignet ist. Sowohl für FS also auch für HS wurde kein Unterschied in den Rückhaltewerten für Kontaktzeiten von 1 Tag oder 7 Tagen festgestellt.

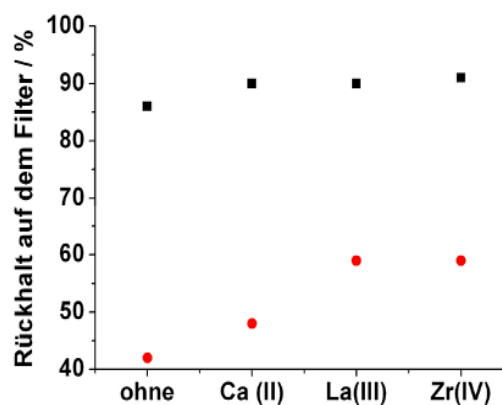


Abb. 1: Prozentualer Rückhalt der Huminsäure (Rechtecke) bzw. Fulvinsäure (rote Kreise) auf einem Filter mit 1 kDa Porengröße nach Ultrafiltration für 20 mg/L HS bzw. FS ohne und mit Zugabe von Metallionen (10^{-4} mol/L).

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Daten für die Molekulargröße der Gorleben-FS von ca. 500 Da und Gorleben-HS von ca. 1000 Da (jeweils Maximum der Größenverteilungen) [3]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der Ultrafiltration die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten für Huminsäure mit Metallionen möglich ist, wohingegen für Fulvinsäure diese Methode ungeeignet erscheint.

Literatur:

- [1] Choppin, G. R. et al., Humics and radionuclide migration, *Radiochimica Acta* **44/45**, 23-28 (1988)
- [2] Banik, N. L. et al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Jahresbericht C10 (2003)
- [3] Wolf, M. et al., Isolation and characterization of a new batch of Gohy-573 humic and fulvic acids, unveröffentlicht