

Untersuchung von Plutonium unter anaeroben und aeroben Bedingungen

T. Wunderlich¹, R. Buda¹, J. V. Kratz¹, N. Trautmann¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Für die Analyse und Speziation des Plutoniums unter umweltrelevanten Bedingungen wurde die Kapillarelektrophorese (CE) angewandt, welche an ein Inductively-Coupled-Plasma-Mass-Spektrometer (ICP-MS) gekoppelt wurde.

Die Systeme Pu/HNO₃ (pH 0,9), Pu/NaClO₄ (pH 7,6) und Pu/Porenwasser (pH 7,6) wurden unter aeroben und anaeroben Bedingungen analysiert. Die verschiedenen Plutoniumspezies wurden elektrolytisch (Pu(III), Pu(IV)) und auf nasschemischem Weg (Pu(VI)) jeweils frisch vor der Verwendung hergestellt und mit UV/VIS-Spektroskopie überprüft. Dann erfolgte die Zugabe zu den entsprechenden Lösungen (0,2 M HNO₃, 0,4 M NaClO₄ und Porenwasser) an Luft bzw. unter Argonatmosphäre und das Nachstellen des pH-Wertes. Nach 5 Tagen wurden die pH/Eh-Werte erneut gemessen und die einzelnen Lösungen mit CE-ICP-MS untersucht.

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen Eh-pH-Diagramme (die rote Linie entspricht der Phasengrenze Pu(V)/Pu(IV) neueren Ursprungs [2]) mit den Messpunkten für die aeroben und anaeroben Proben. In allen Fällen lag in 0,2 M HNO₃ nur Pu(III) vor.

Stammleg.	0,2 M HNO ₃	0,4 M NaClO ₄	Porenwasser
Pu(III)	●	●	●
Pu(V)	■	■	■
Pu(VI)	◆	◆	◆

Abb. 1: Legende für die Messwerte in den Eh-pH-Diagrammen

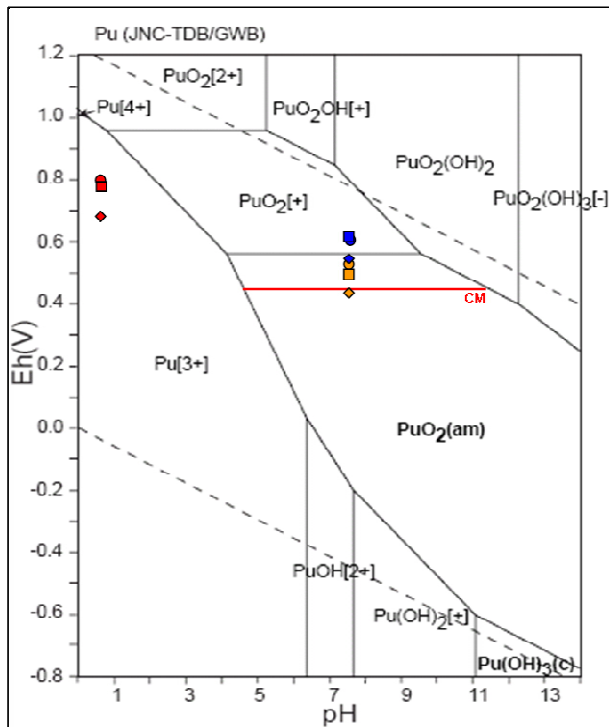


Abb. 2: Eh-pH-Diagramm [1] von Pu in wässriger Lösung, Messwerte unter aeroben Bedingungen

Unter aeroben Bedingungen findet sich in NaClO₄ nur Pu(V). In Porenwasser ist ebenfalls fast ausschließlich Pu(V) stabil, wenig Pu(IV) konnte nachgewiesen werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Vergleichsdaten aus der Literatur.

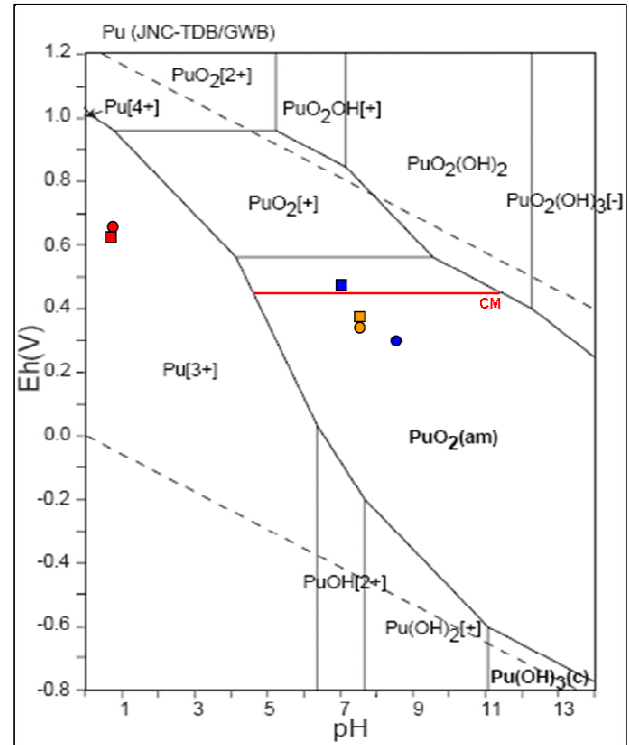


Abb. 3: Eh-pH-Diagramm [1] von Pu in wässriger Lösung, Messwerte unter anaeroben Bedingungen

Unter anaeroben Bedingungen konnte in 0,4 M NaClO₄ eine Mischung aus Pu(V) und Pu(VI) nachgewiesen werden. Für das Medium Porenwasser stellte sich heraus, dass einzig Pu(V) als stabiler Oxidationszustand nachgewiesen werden konnte. Dies ist nicht im Einklang mit den dargestellten Diagrammen, dennoch gibt es in der Literatur publizierte Daten, die diese Ergebnisse stützen, da sich die gemessenen Werte in einem Grenzbereich zwischen zwei Phasen befinden. Die Genauigkeit einer Redox-Potentialmessung lag bei den durchgeführten Versuchen bei ≈ 50 mV. Die durchgeführten Arbeiten sollen die Datenbasis für Plutonium erweitern.

Literatur:

- [1] N. Takeno, Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No. 419 (2005)
- [2] C. Marquardt et al., Actinide redox chemistry – Pu in clay, Presentation 5th BMWi-Workshop Speyer (2008)

Danksagung:

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von ACTINET und vom BMWi, Förderkennzeichen 02E10166