

Spektroskopische Speziation von Actiniden mittels Synchrotronstrahlung

Tobias Reich
Institut für Radiochemie
Forschungszentrum Rossendorf

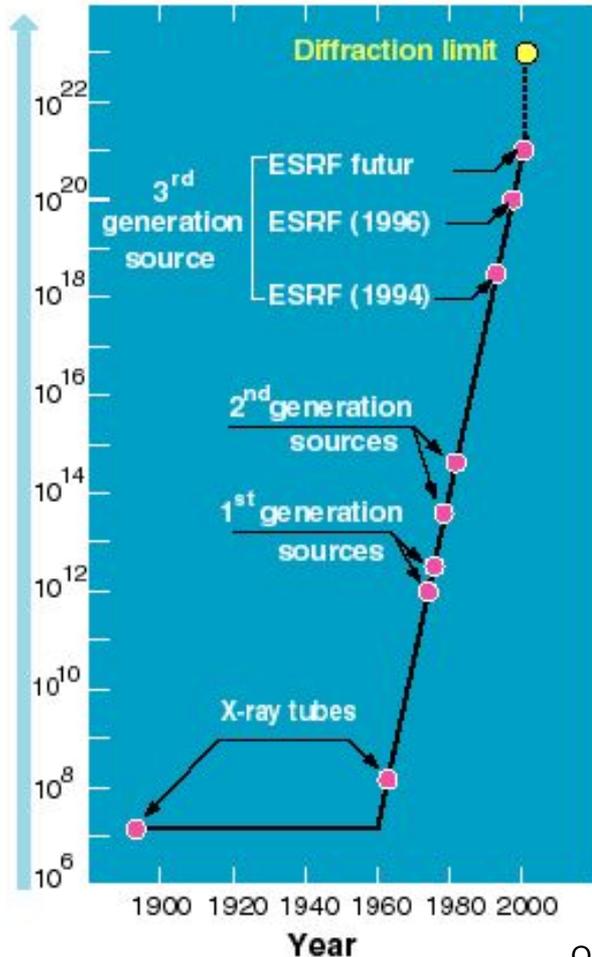
Wissenschaftliches Symposium der GDCh-Fachgruppe Nuklearchemie
Veranstaltung zum 100. Geburtstag von Fritz Straßmann
22. Februar 2002
Mainz

Gliederung

- Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung
- Spektroskopische Speziation von Actiniden
 - Aquoionen
 - Hydrolyse
 - Komplexierung mit
 - F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}
 - 2,3-Di-hydroxy-benzoesäure
 - Wechselwirkung mit Huminsäuren
 - Sorption an Mineraloberflächen
- Schlussfolgerungen und Ausblick

Entwicklung der Synchrotronstrahlung im 20. Jh.

Brilliance of the X-ray beams
(photons / s / mm² / mrad² / 0.1% BW)



Quelle: ESRF

1895 G. C. Röntgen entdeckt X-Strahlen

1913 W. D. Coolidge entwickelt Röntgenröhre

1947 Bei General Electric wird erstmalig Synchrotronstrahlung beobachtet

60iger Hervorragende Eigenschaften der Synchrotronstrahlung werden erkannt

Ab 1970 Synchrotronzentren für akademische Forschung entstehen

90iger Neue Generation von Synchrotronquellen

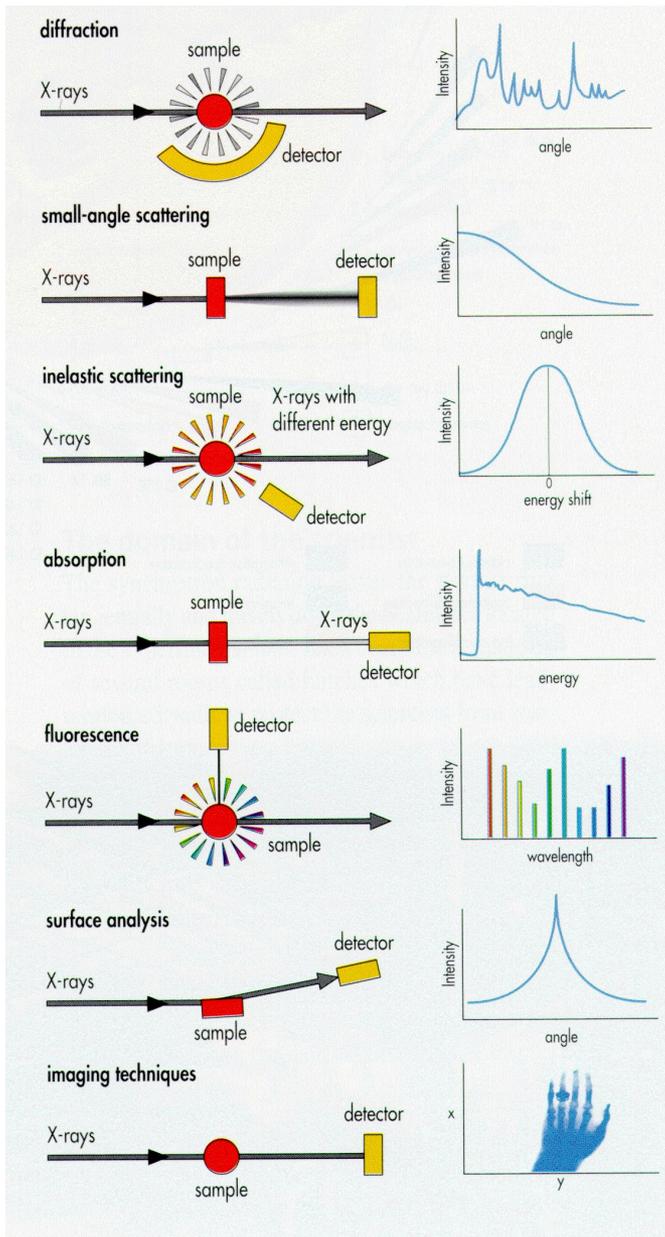
Synchrotronspeicherring der ESRF am Zusammenfluß von Drac und Isere in Grenoble



Foto: ESRF

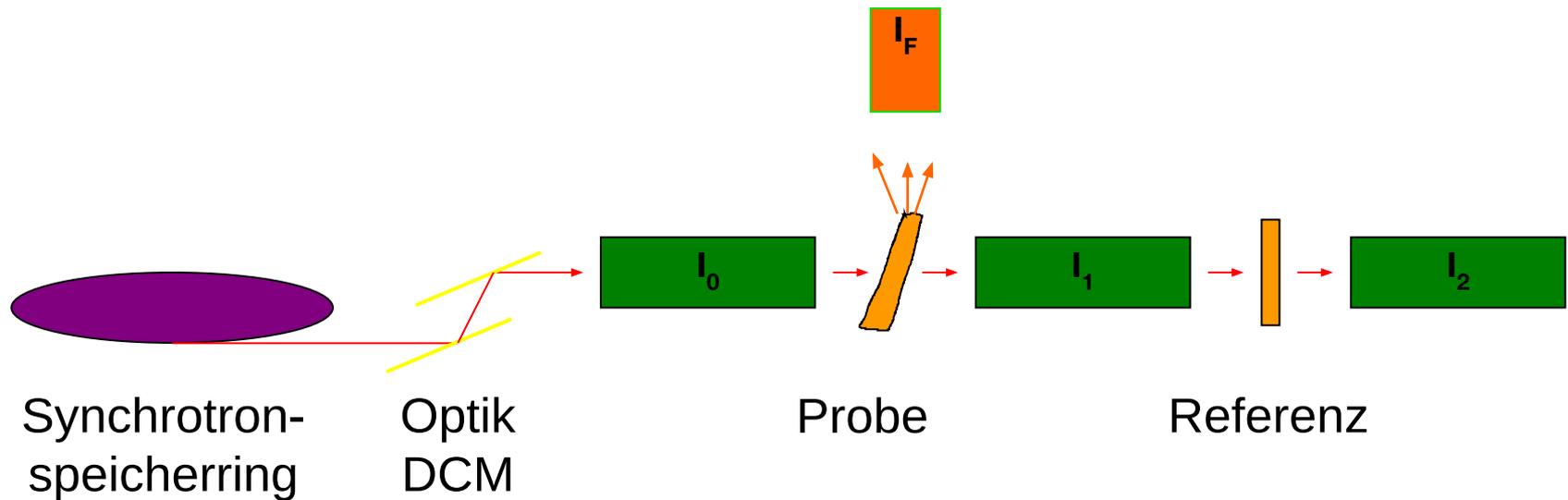
Wichtigste Anwendungen der Synchrotronstrahlung im harten Röntgenbereich

- Röntgenbeugung
- Kleinwinkelstreuung
- Elastische Streuung
- Röntgenabsorption**
- Röntgenfluoreszenz
- Oberflächenanalyse
- Tomographie

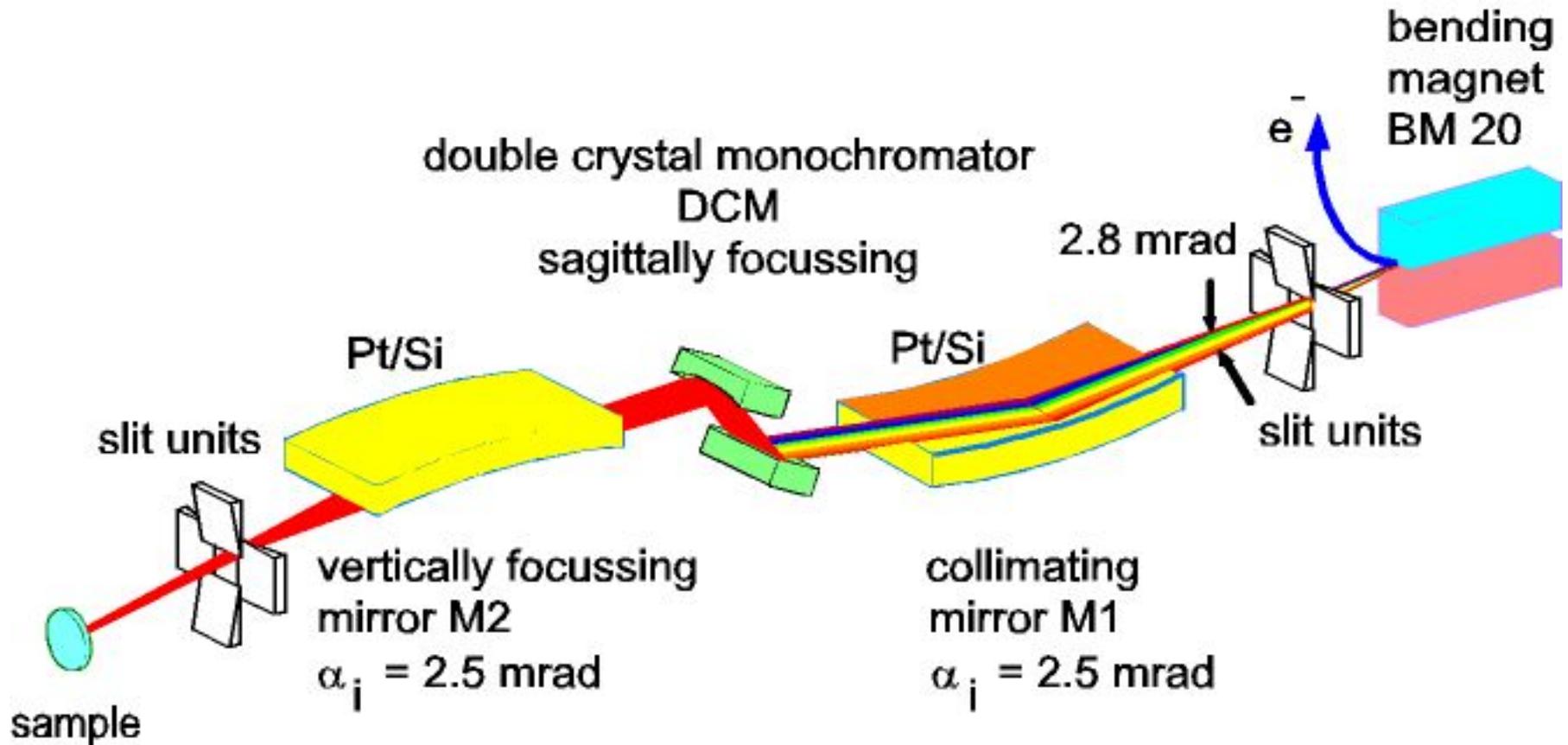


Quelle: ESRF

Schematische Darstellung des Messprinzips der Röntgenabsorptionsspektroskopie



Schematische Darstellung der Röntgenoptik



Quelle: W. Matz, FZR

Eigenschaften des Röntgenstrahls

- Energiebereich: 5 - 35 keV
- Energieauflösung $\Delta E/E$: 1,5 - 2,5 x 10⁻⁴ Si(111)
0,5 - 1,0 x 10⁻⁴ Si(311)
- Photonenfluss am Probenort: 6 x 10¹¹ ph/s@20 keV, 200 mA
- Strahlabmessung am Probenort: 3 x 20 mm² (unfokussiert)
0,5 x 0,5 mm² (fokussiert)

W. Matz et al., J. Synchrotron Rad. 6 (1999) 1076

Radiochemie-Messplatz am Rossendorfer Synchrotronstrahlrohr ROBL



- Maximale Aktivität der Proben am Messplatz: 185 MBq (5 mCi)
 - Umgangsgenehmigung für:
 - Tc
 - Po, Ra
 - Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm
- Manipulation und Messung der radioaktiven Proben in einer speziellen Handschuhbox
- Radiochemisches Sicherheitssystem (Ventilations-, Filter-, und Luftüberwachungsanlagen)

Lit.: H. Funke et al., Kerntechnik 66 (2001) 195

Motivation für die XAFS-Untersuchungen

- Eigenschaften der radioaktiven Elemente ganz wesentlich bestimmt durch ihre chemischen Bindungsformen (Elementspeziation)
 - Mobilität
 - Austausch- und Umwandlungsprozesse in der Geo- und Biosphäre
- XAFS ermöglicht eine elementspezifische, direkte und zerstörungsfreie Bestimmung der Elementspeziation in festen, flüssigen und gasförmigen Proben
 - Oxidationszustand, Molekülsymmetrie - XANES
 - Struktur der atomaren Nahordnung - EXAFS

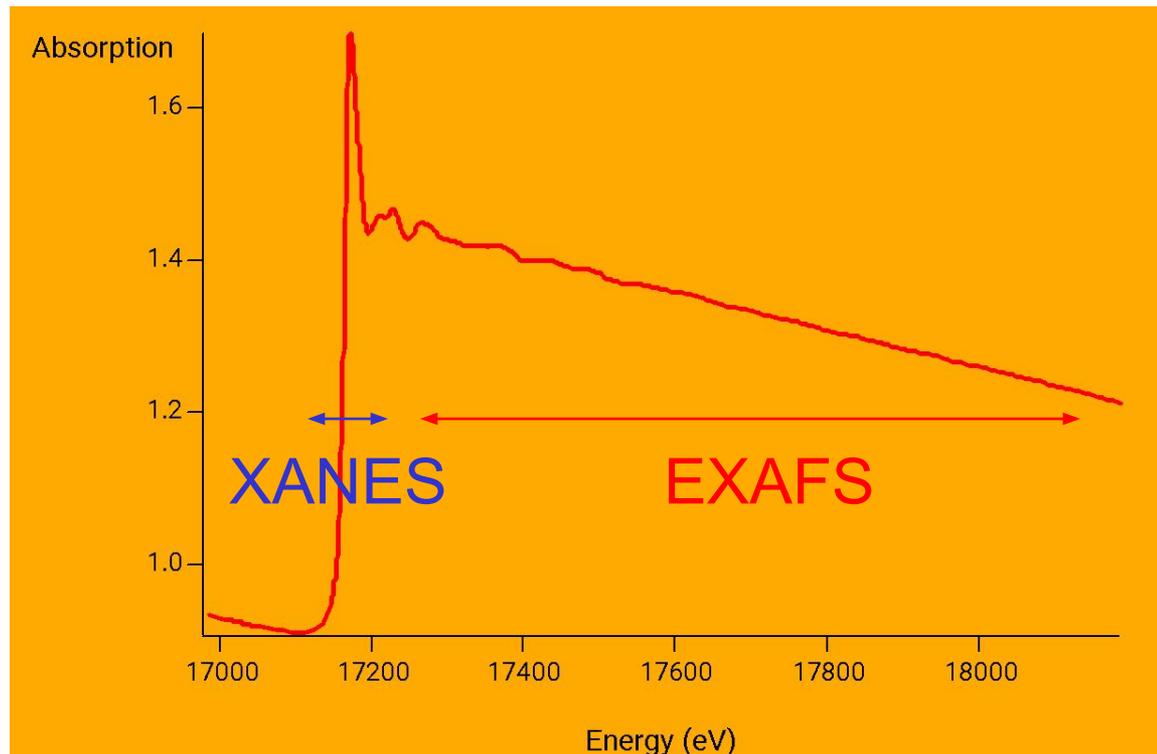
Röntgenabsorptionsspektroskopie - XAS

X-ray Absorption

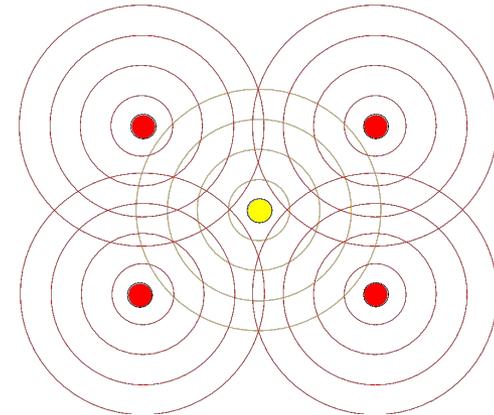
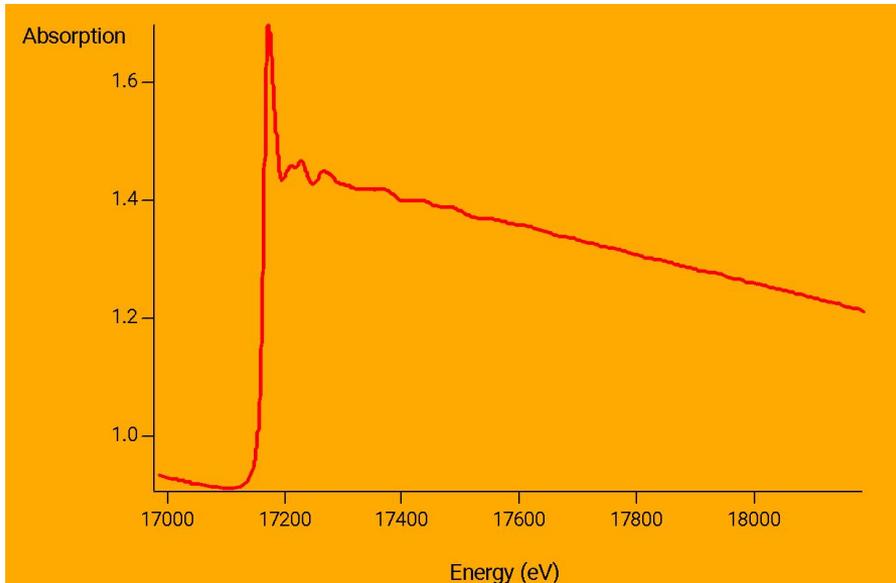
Extended X-ray

Near-Edge Structure

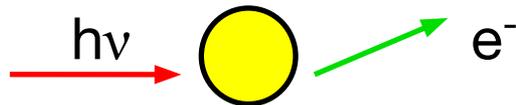
Absorption Fine Structure



Absorptionsspektrum eines Uranatoms in der Umgebung von rückstreuenden Atomen



- Oszillationen im Absorptionsspektrum oberhalb der Kante
- Streuung der Photoelektronen an den Nachbaratomen
- Interferenz der auslaufenden und zurückgestreuten Elektronenwellen



XAFS - Elementspezifische Methode

Bindungsenergie des $2p_{3/2}$ -Niveaus (L_3 -Kante)

Thorium	16 300
Uran	17 166
Neptunium	17 610
Plutonium	18 057
Americium	18 510
Curium	18 970

Für die XAFS-Spektroskopie notwendige Menge an Actiniden

XANES-Spektroskopie
 10^{-5} mol/L

EXAFS-Spektroskopie
 5×10^{-4} mol/L
200 - 500 ppm

Ziel der EXAFS-Untersuchung

Bestimmung der Strukturparameter der nächsten Nachbarn

- Koordinationszahlen N ($\pm 20\%$)
- Bindungsabstände R ($\pm 0,02 \text{ \AA}$)
- Debye-Waller-Faktoren σ^2 ($\pm 0,005 \text{ \AA}^2$)
- Art der Nachbaratome Z (± 4)

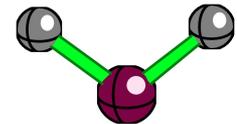
Voraussetzung für die Interpretation:
der Probe $> 80\%$

Anteil der jeweiligen Spezies in

Sauerstoff K-Kante EXAFS von Wasser

Wasserstoff als Rückstreuer

- Wasserdampf, 20 mtorr
- EXAFS-Signal ist 1% des atomaren Absorptionskoeffizienten /1/
- Ergebnis $R(\text{O-H}) = 0,958 \text{ \AA}$ $\sigma^2 = 0,003 \text{ \AA}^2$
- Flüssiges Wasser, erneute Auswertung der Messung /2/
- Ergebnis $R(\text{O-H}) = 0,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $\sigma^2 = 0,017 \pm 0,001 \text{ \AA}^2$
 $R(\text{O-O}) = 2,6 \text{ \AA}$



/1/ K.R. Wilson et al., PRL 85 (2000) 4289

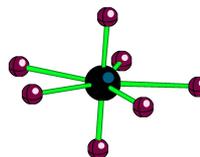
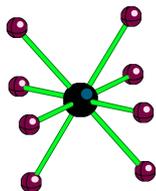
/2/ B.X. Yang and J. Kirz, PRB 36 (1987) 1361

EXAFS-Ergebnisse für Actinidenhydrate

Bindungsabstände in Å und Koordinationszahlen

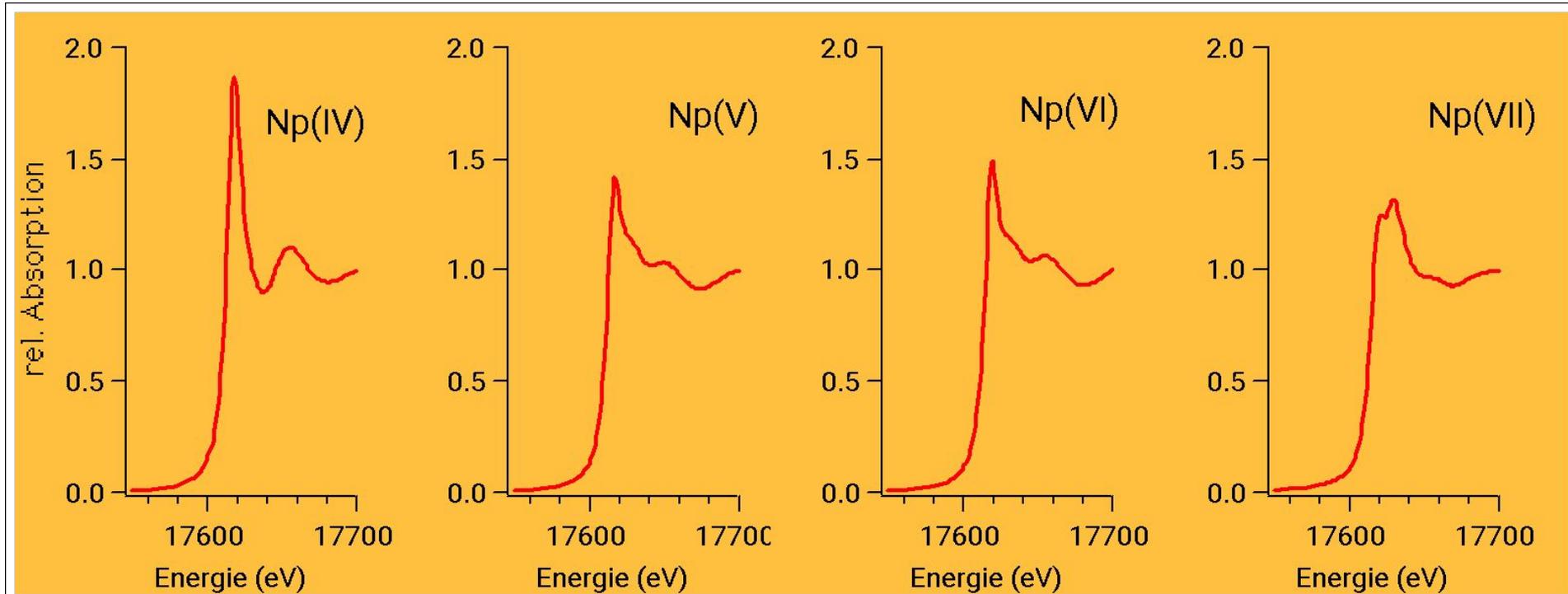
Th	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf
		$\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 2,48 ^b	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ 2,48	$\text{Am}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ 2,48	$\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ 2,46	$\text{Cf}(\text{H}_2\text{O})_{8,5}^{3+}$ 2,42 ^d
$\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{4+}$ 2,45	$\text{U}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{4+}$ 2,41 ^a	$\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{4+}$ 2,39	$\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 2,39 ^c			
		$\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 1,82 2,49	$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 1,81 ^c 2,47 ^c			
	$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 1,76 2,41	$\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 1,75 2,42	$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_{4-5}^{2+}$ 1,74 2,42			

a) Moll et al. 1999, b) Antonio et al. 2001, c) Conradson et al. 1998, d) Den Auwer et al. 1999

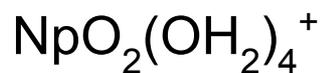


Np L_{III}-Kante XANES Spektren

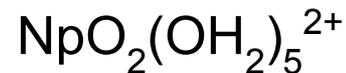
Energie des Wendepunktes (Kantenlage)



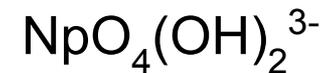
17 614 eV



17 613 eV



17 616 eV

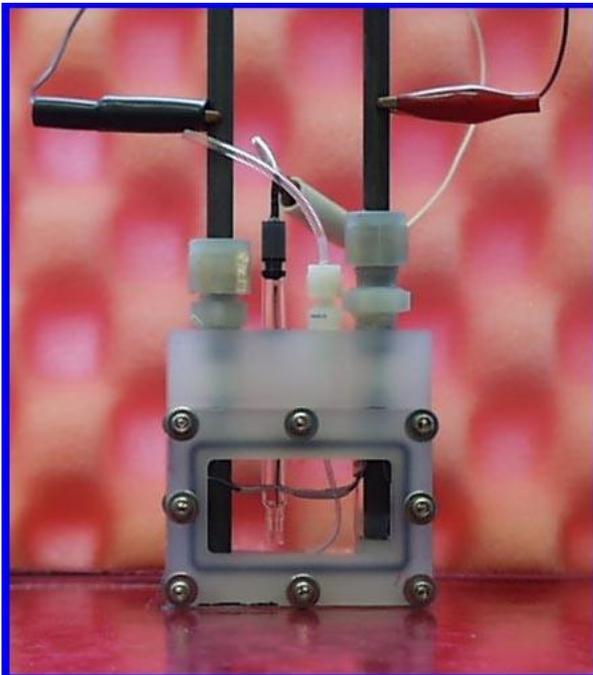


17 616 eV

In Situ XAFS-Messungen von Actinidenspezies

Design einer elektrochemischen Zelle

M.R. Antonio et al., J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 784



Bestimmung der Redoxpotentiale

Np Oxidationszustände III, IV, V, und VI

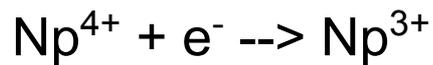
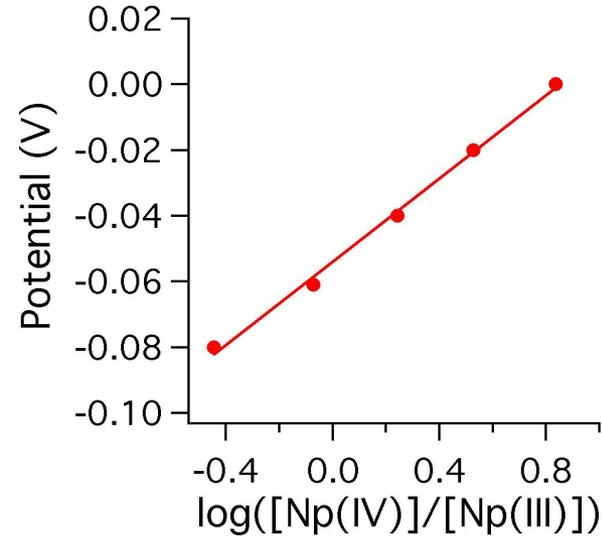
L. Soderholm et al., Anal. Chem. 71
(1999) 4622

Bestimmung der Struktur der Hydrate

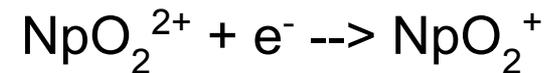
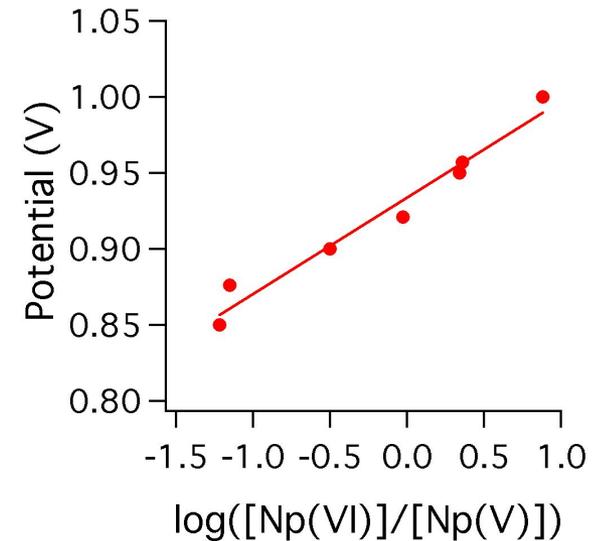
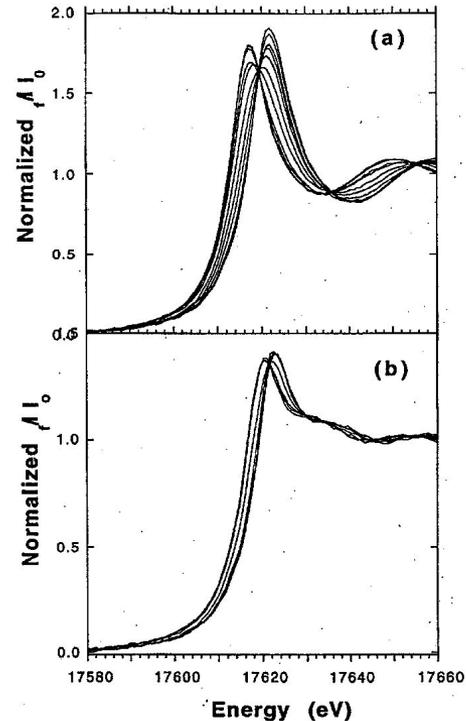
Np Oxidationszustände III, IV, V, und VI

M. Antonio et al., Radiochim. Acta 89 (2001) 17

XANES-spektroskopische Bestimmung der Redoxpotentiale des Neptuniums in 1 M HClO₄



$$\varepsilon = -0,053 \pm 0,01 \text{ V}$$



$$\varepsilon = 0,931 \pm 0,015 \text{ V}$$

Lit.: L. Soderholm et al., Anal. Chem. 71 (1999) 4622

U(VI) Hydrolyse-Spezies

Probenpräparation

Probe A

0,05 M U(VI), 0,05 M TMA-OH, pH 4,1

Aus thermodynamischen Daten berechnete Speziation

10% UO_2^{2+}

30% $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$

60% $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$

Probe B

0,05 M U(VI), 0,5 M TMA-OH, pH 13,7

Aus thermodynamischen Daten berechnete Speziation

100% $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$

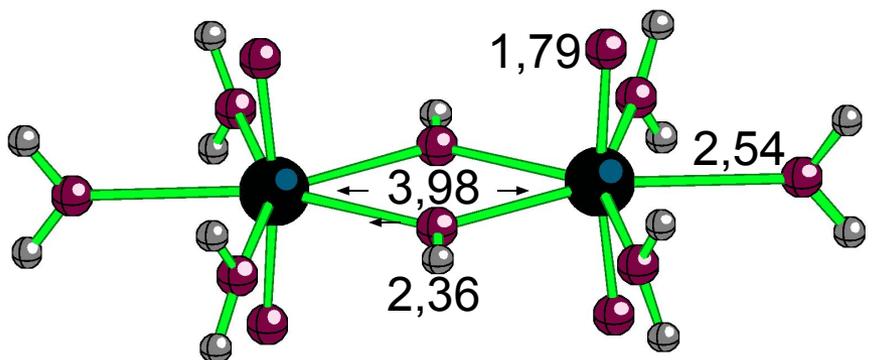
Lit.: H. Moll et al., Radiochim. Acta 88 (2000) 411

U(VI) Hydrolyse-Spezies

EXAFS Ergebnisse

Probe	Schale	R ± 0,02 (Å)	N
A pH 4,1	Oax	1,79	2,2 ± 0,3
10% UO_2^{2+}	Oäq1	2,27	1,4 ± 0,5
30% $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	Oäq2	2,43	4,9 ± 0,8
60% $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	U	3,80	1,3 ± 0,4
B pH 13,7	Oax	1,83	1,8 ± 0,3
100% $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	Oäq	2,26	4,2 ± 0,6

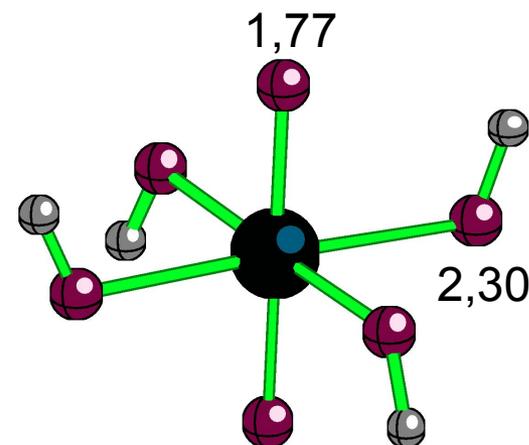
Lit.: H. Moll et al., Radiochim. Acta 88 (2000) 411



$$\angle(\text{O}=\text{U}=\text{O}) = 170^\circ$$

Theorie: DFT

S.Tsushima, T. Reich, Chem. Phys. Lett. 347 (2001) 127

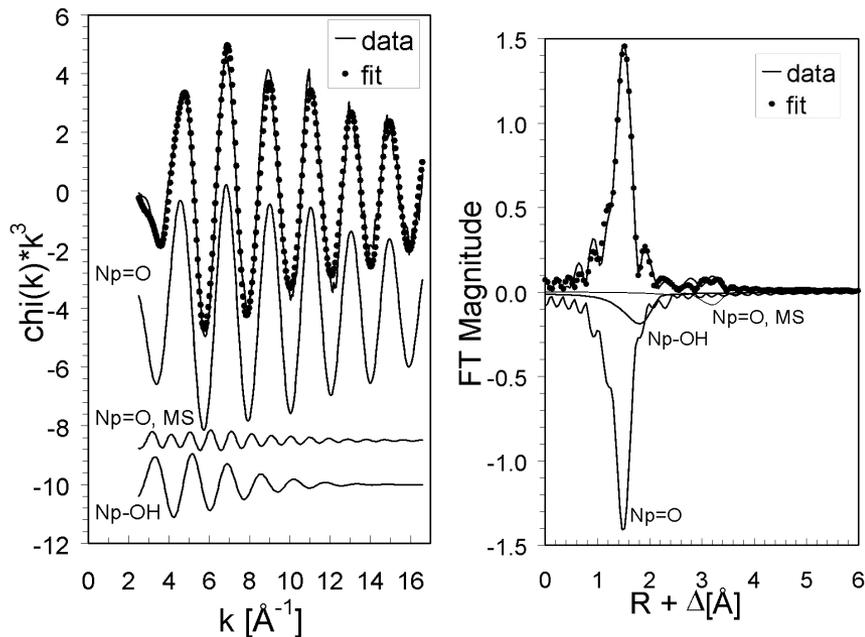


Theorie: SCF + CPCM

V.Vallet et al., Inorg. Chem. 40 (2001) 3516

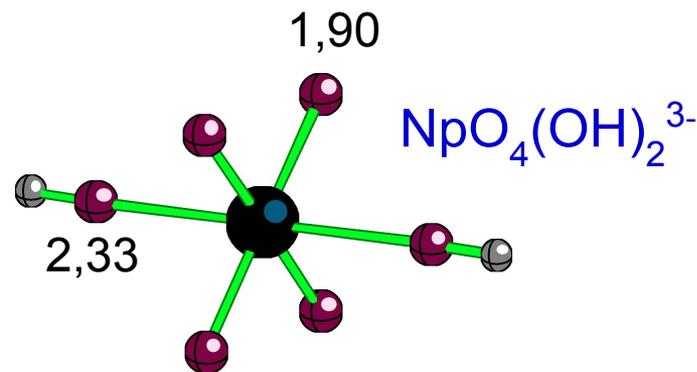
Struktur der Np(VII) Spezies in alkalischer Lösung

EXAFS und quantenchemische Untersuchungen



Schale	N	R (Å)
Np=O	3,6±0,3	1,89
Np-O	3,3±1,3	2,32

0,015 M Np(VII) in 2,5 M NaOH



Theorie: SCF + CPCM

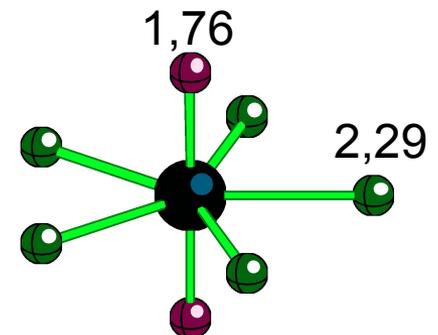
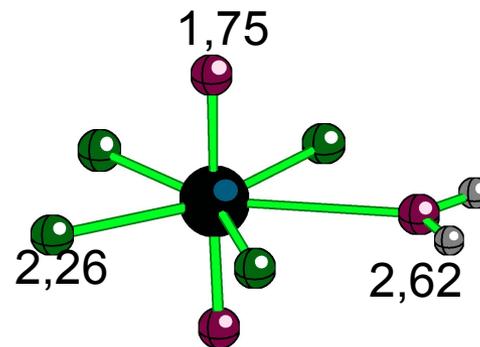
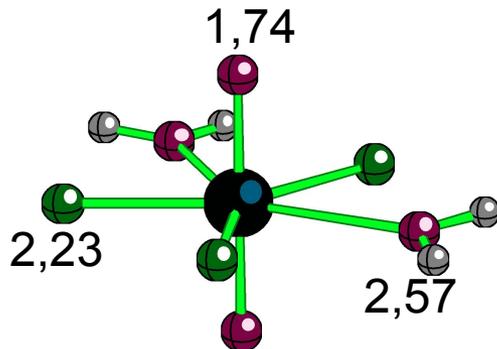
Lit.: H. Bolvin et al., J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11441

Uran(VI) Fluorid-Komplexe

EXAFS und quantenchemische Berechnungen (SCF + CPCM)

Probe	Schale	R ± 0,02 (Å)	N
0,05 U(VI) pH 5,0	Oax	1,80	2,0
0,21 M F ⁻	F	2,25	3,5 ± 0,7
50% UO_2F_3^- , 50% $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	Oäq	2,47	1,5
0,05 U(VI) pH 5,3	Oax	1,80	2,0
0,45 M F ⁻ , 80% $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	F	2,26	4,1 ± 0,7
10% $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$, 10% UO_2F_3^-	Oäq	2,48	1,0
0,05 M U(VI), 5 M TMA-F	Oax	1,80	2,0
100% $\text{UO}_2\text{F}_5^{3-}$	F	2,26	4,4 ± 0,6

Lit.: V. Vallet et al., Inorg. Chem. 40 (2001) 3516



Actiniden-Speziation in konzentrierten Chloridlösungen

An		N	R(Å)	Lit.
U(VI)	12 M LiCl	2,2	2,73	/1/
Np(V)	10 M LiCl	1,0	2,84	/1/
Np(IV)	10 M HCl	2,0	2,69	/1/
Pu(III)	12 M LiCl	0	-	/1,2/
Am(III)	12 M LiCl	1,8	2,81	/2/
Cm(III)	12 M LiCl	2,4	2,76	/2/

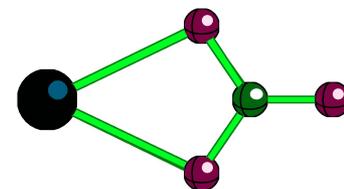
/1/ P.G. Allen et al., Inorg. Chem. 36 (1997) 4676
/2/ P.G. Allen et al., Inorg. Chem. 39 (2000) 595

Pu(III) bildet keinen Chlorokomplex

Zunahme der Chloridkomplexierung von Pu(III) zu Cm(III)

Carbonat- und Nitratkomplexe vierwertiger Actiniden

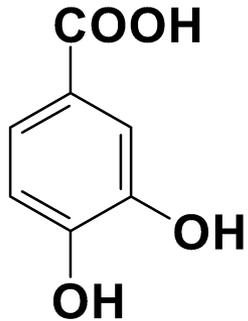
An(IV)	Bedingungen	Schale	EXAFS-Ergebnis	Spezies
Th	0,11 – 0,1 M Th	O	$9,9 \pm 2,6 @ 2,49 \text{ \AA}$	$\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$
/1/	0,1 – 2 M Na_2CO_3	C	$3,4 \pm 1,1 @ 3,00 \text{ \AA}$	
		O _d	$5,1 \pm 1,6 @ 4,26 \text{ \AA}$	
Pu	2,5 M Na_2CO_3	O	$10,0 \pm 1,2 @ 2,42 \text{ \AA}$	$\text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$
/2/		C	$5,0 \pm 0,6 @ 2,88 \text{ \AA}$	
		O _d	$5,0 \pm 0,6 @ 4,16 \text{ \AA}$	
Pu	0,05 M Pu	O	$11,1 \pm 1,7 @ 2,41 \text{ \AA}$	$\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$
/3,4/	3 – 13 M HNO_3	N	$6,0 \pm 0,9 @ 2,97 \text{ \AA}$	
		O _d	$6,0 \pm 0,9 @ 4,16 \text{ \AA}$	



/1/ N.J. Hess et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **465** (1997) 729; /2/ D.L. Clark et al., Inorg. Chem. **37** (1998) 2893; /3/ D.K. Veirs et al., J. Alloys Comp. **213/214** (1994) 328; /4/ P.G. Allen et al., Inorg. Chem. **35** (1996) 2841

U(VI) Komplexierung mit Protocatechusäure

Experimentelles

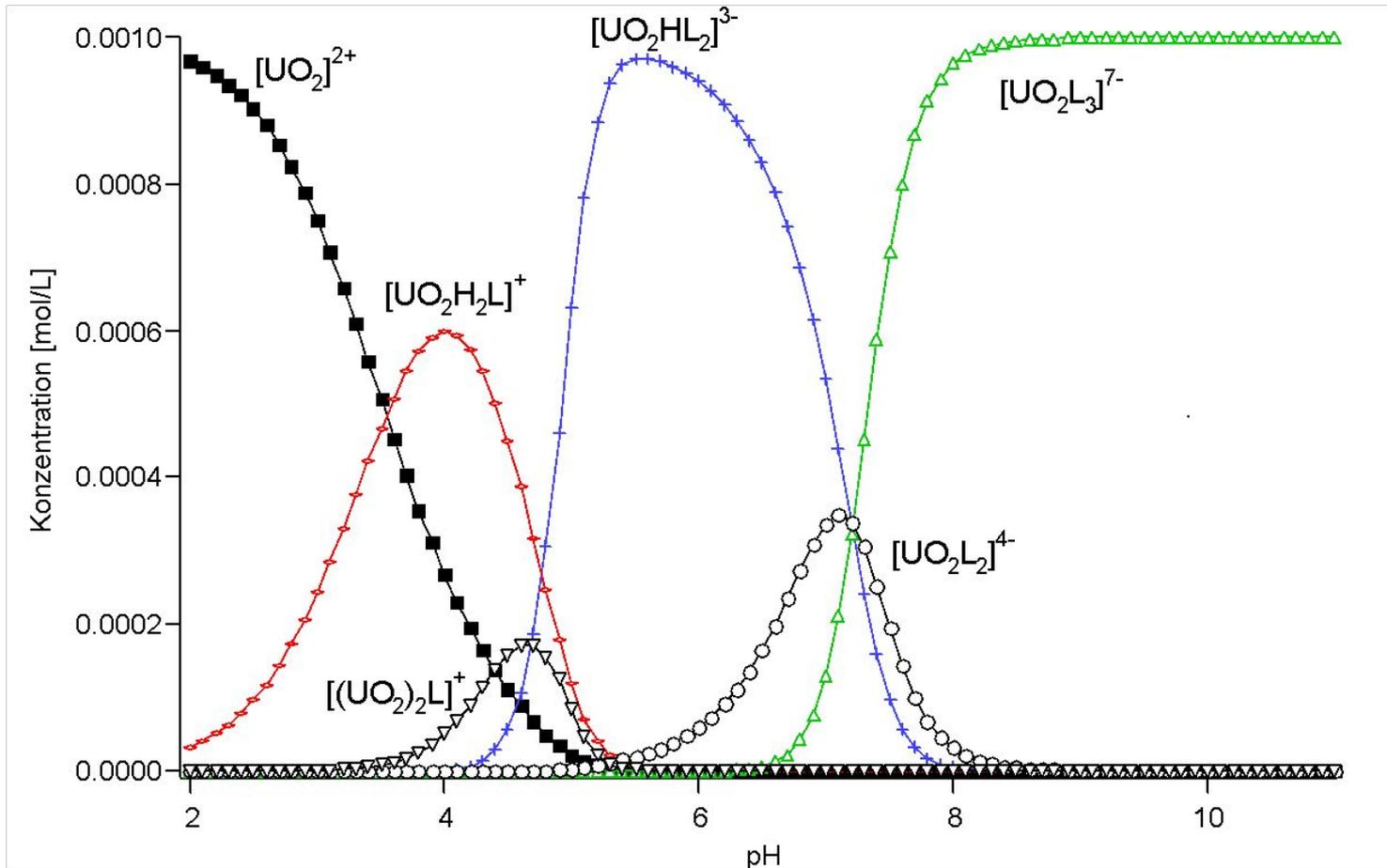


Protocatechu-
säure (PCS)

Bedingungen der Probenpräparation:

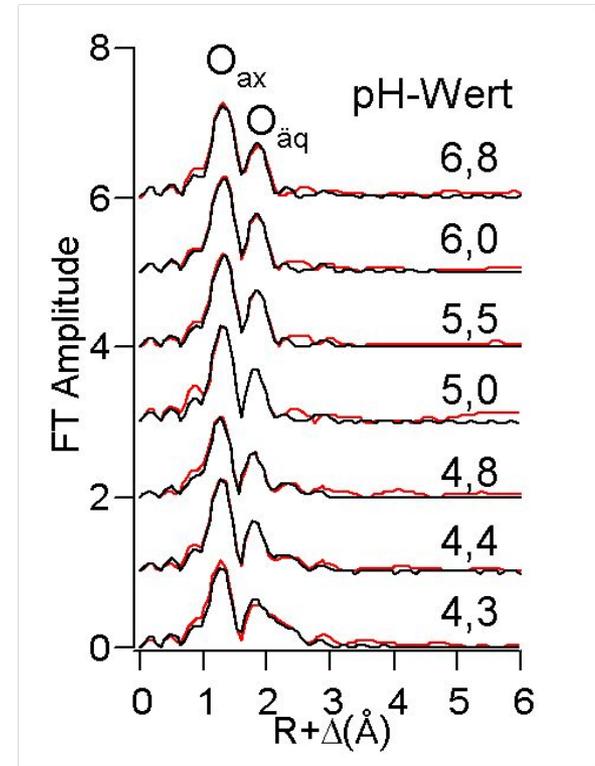
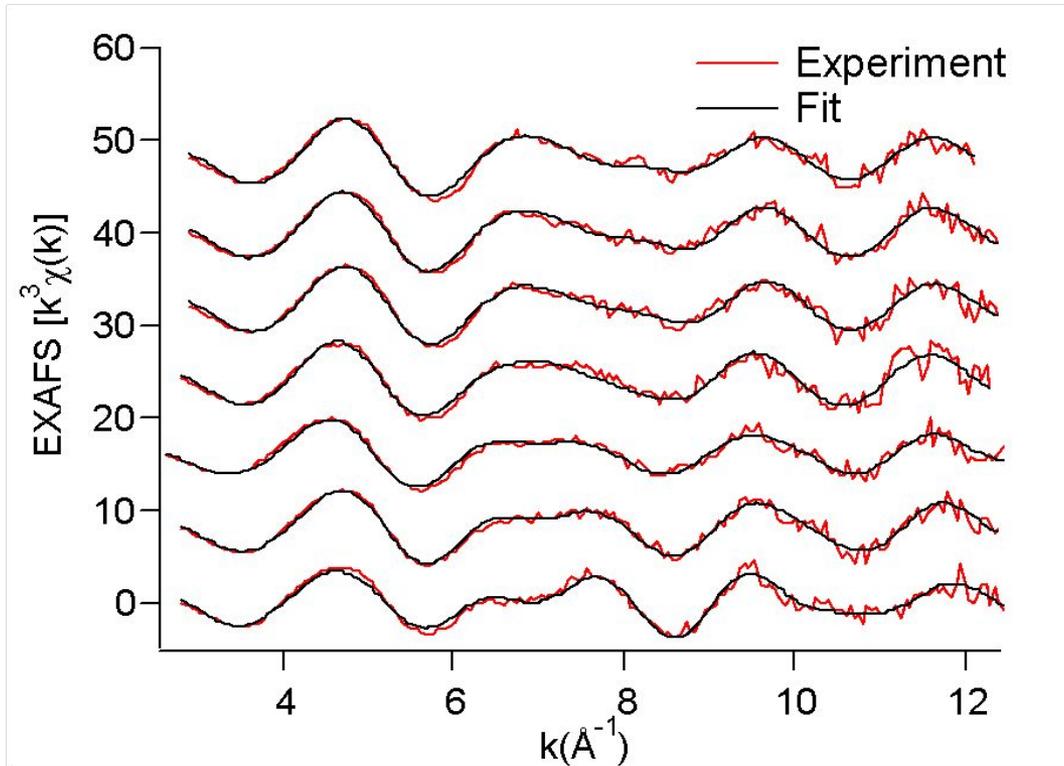
- 1 mM U(VI)
- 50 mM PCS
- I = 0,1 M NaClO₄
- CO₂-frei
- pH 4,3 - 6,8

Berechnete Uranspeziation für 1 mM Uran(VI), 50 mM Protocatechusäure, CO₂-frei



EXAFS-Spektren und Fouriertransformierte

1 mM U(VI), 50 mM PCS, pH 4,3 - 6,8

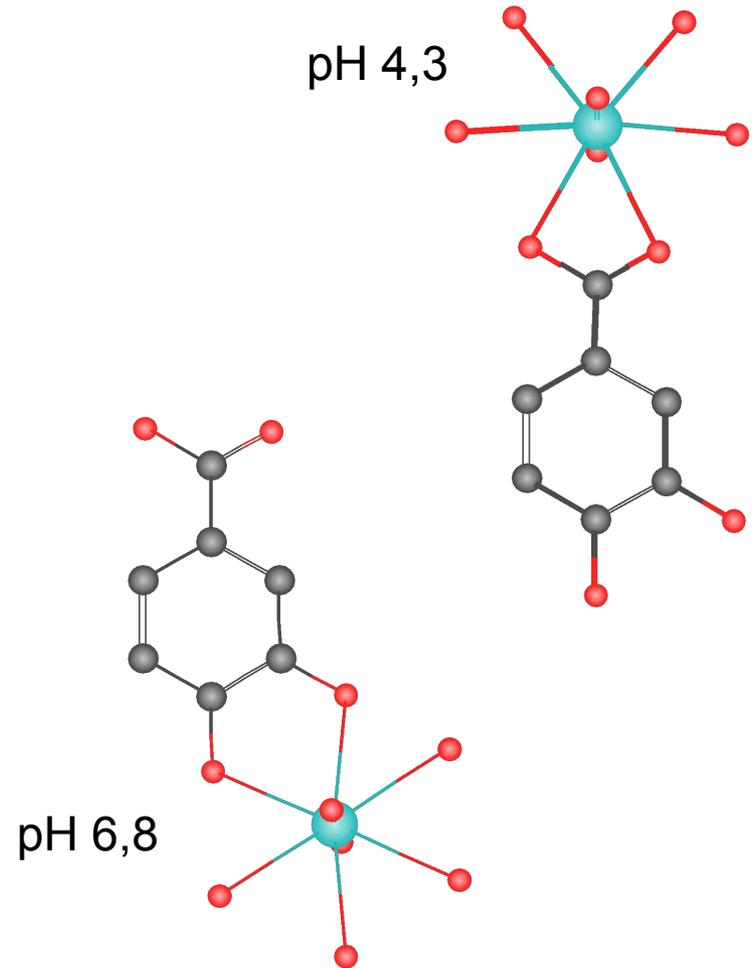


U(VI) Komplexierung mit Protocatechusäure

EXAFS-Strukturparameter

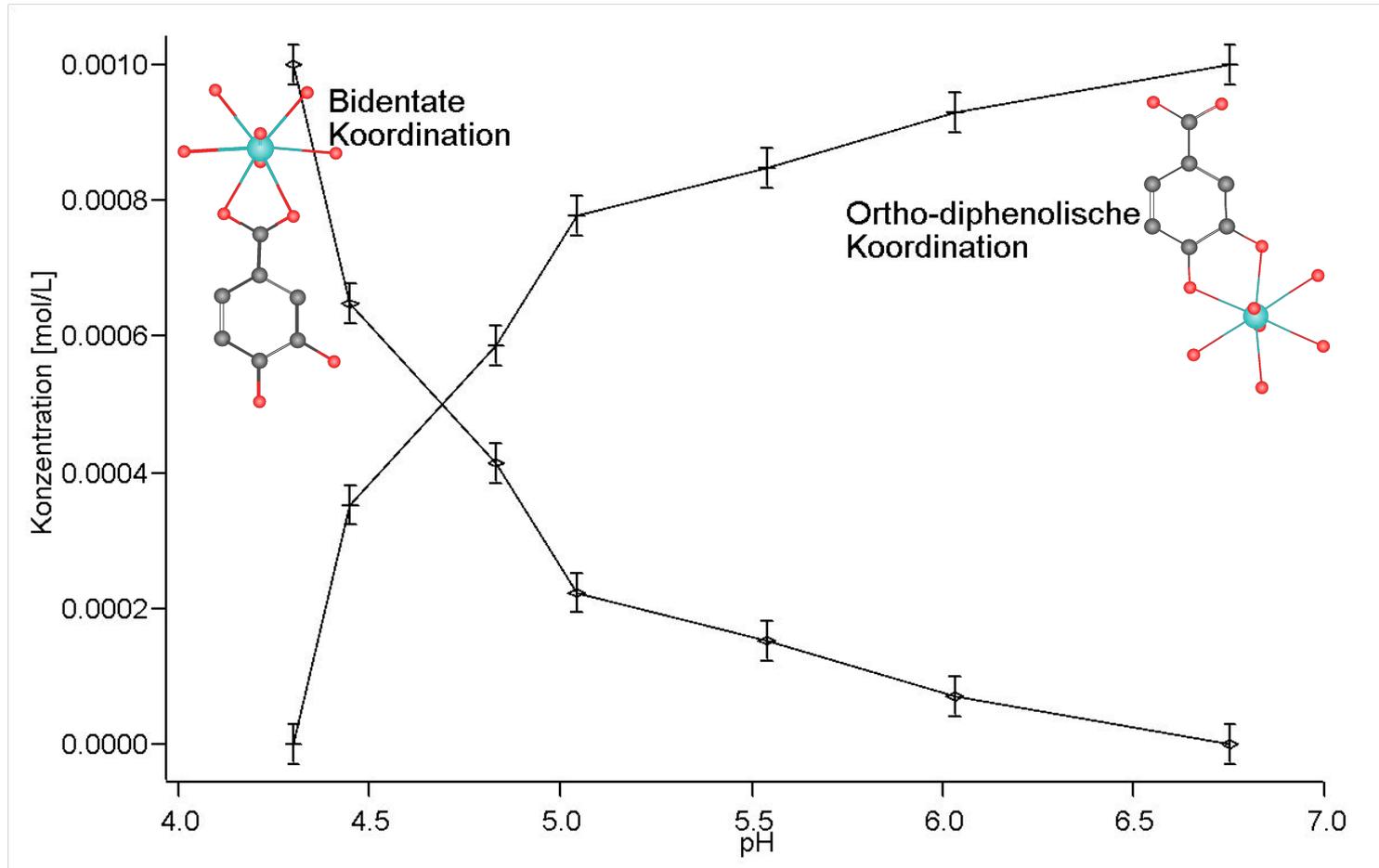
pH	U-O äq			U-X		
	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	Atom	R (Å)	N
4,3	2,45	6	0,008	C	2,88	2
4,4	2,40	7	0,012			
4,8	2,37	7	0,013			
5,0	2,38	6	0,010			
5,5	2,37	6	0,008			
6,0	2,36	6	0,009			
6,8	2,36	7	0,010			

Mittelwert für U-O axial: N=2, R=1,79 Å



U(VI) Komplexierung mit Protocatechusäure

Ergebnis der Faktorenanalyse (ITFA) der EXAFS-Spektren

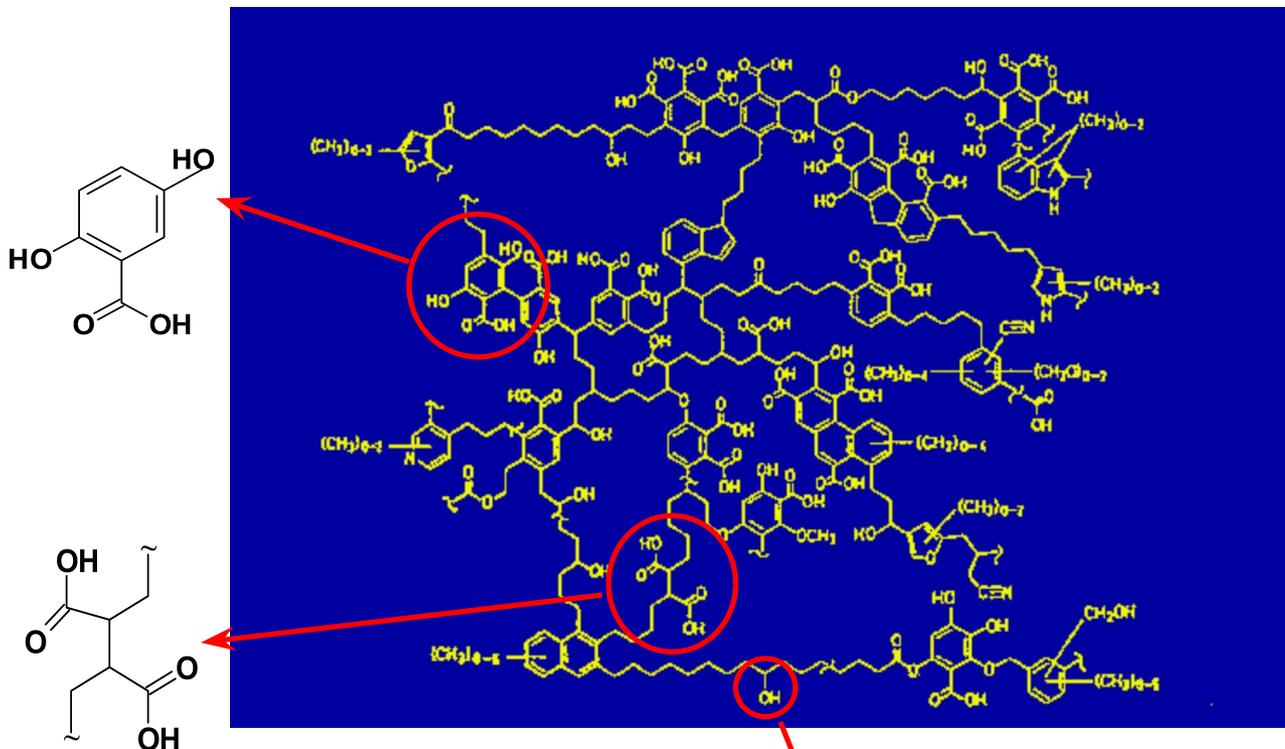


A. Roßberg, Dissertation 2001

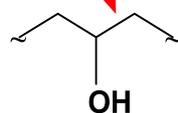
Strukturbild der Huminsäuren

Phenolische Hydroxyl- und aromatische Carboxylgruppen

nach: H.R. Schulten, M. Schnitzer, Naturwissenschaften 80 (1993), 29.



Aliphatische Carboxylgruppen



Alkoholische Hydroxylgruppen

Wechselwirkung von Actiniden mit Huminstoffen

Eigenschaften der Huminstoffe

meq/g	Natürlich /1/			Synthetisch /2/		Referenz Bio-Rex70
	KFA	KHA KHA-PB	AHA AHA-PB	M1 M1-PB	M42 M42-PB	
Phenolisch OH ₁)	4,8	3,9 1,6	3,1 1,1	2,4 0,9	20 0,5	-
COOH 2)	6,0	4,2 2,8	4,5 3,2	1,3 1,2	3,8 3,1	10
OH / COOH	0,8	0,9 0,6	0,7 0,3	1,8 0,8	0,5 0,2	-
PEC 3)	5,6	4,8 3,1	4,6 3,6	1,7 1,4	3,5 3,2	10

KFA – Kranichsee Fulvinsäure, KHA – Kranichsee Huminsäure

AHA – Aldrich Huminsäure, PB – Blockierung phenolischer Hydroxylgruppen

1) Radiometrisch bestimmt, 2) Calciumacetat-Austausch, 3) Direkte Titration

/1/ S. Pompe et al., Radiochim. Acta 88 (2000) 553

/2/ S. Pompe et al., Radiochim. Acta 82 (1998) 89

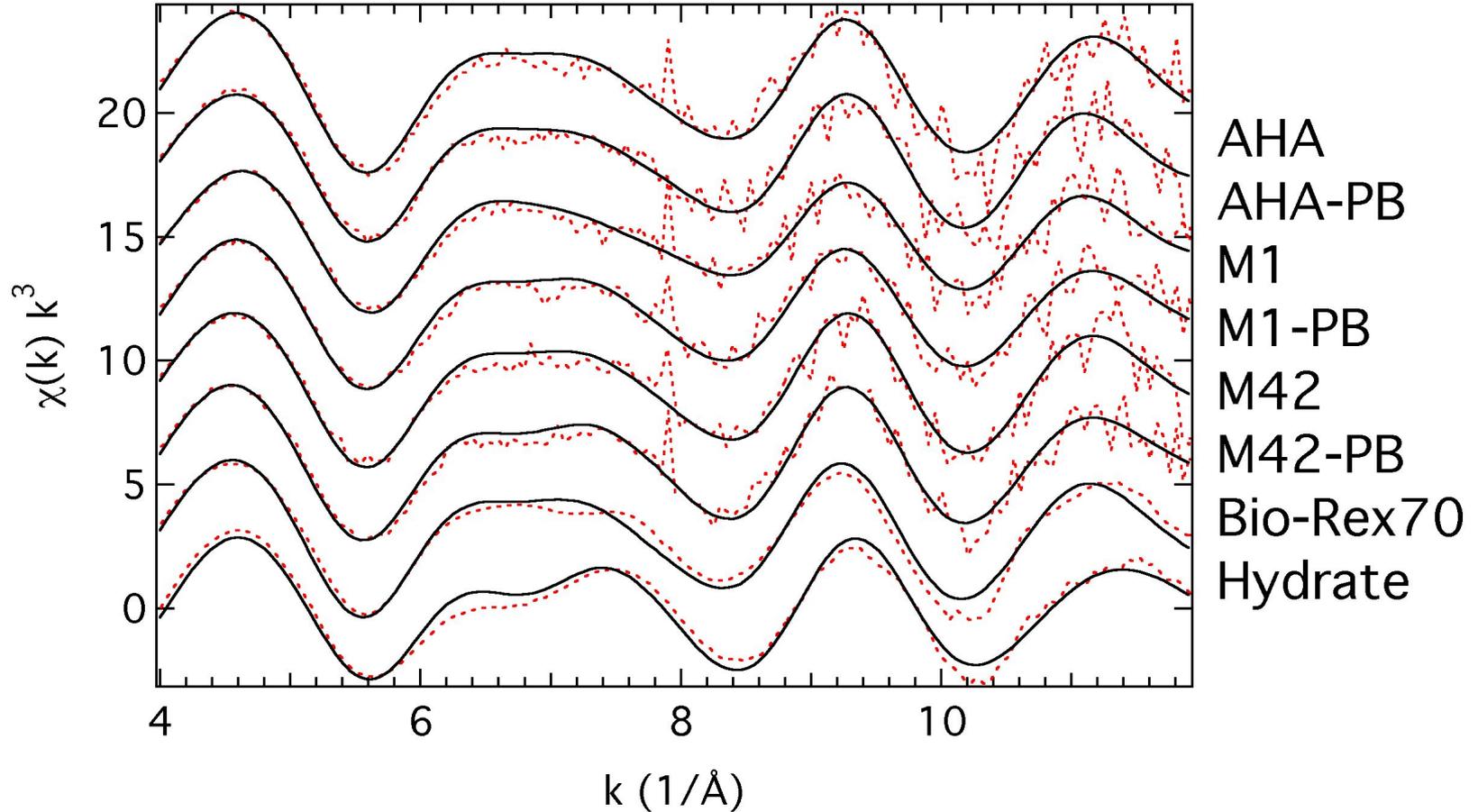
Präparation der Np(V) Humatlösungen

- Huminsäure (HS)
 - Natürliche Aldrich HS (AHA) 8,1 g/L
 - Modifizierte AHA mit blockierten phenolischen OH-Gruppen (AHA-PB) /1/ 10,8 g/L
 - Synthetische HS vom Typ M42 /2/ 10,6 g/L
 - Modifizierte M42 mit blockierten phenolischen OH-Gruppen(M42-PB) 10,9 g/L
- Lösungen
 - 1 mM Np(V), pH = 7, I = 0,1 mol/L NaClO₄
 - Np(V) Beladung 2,3 - 2,8 % PEC
 - 100 % NpO₂⁺
- Präparation unter N₂ Atmosphäre

/1/ S. Pompe et al., Radiochim. Acta 88 (2000) 553

/2/ S. Pompe et al., Radiochim. Acta 82 (1998) 89

Np L_{III} -Kante EXAFS Spektren



Vergleich der mittleren Np-O Bindungslängen in Å

Np(V) Carboxylate - XRD an Einkristallen

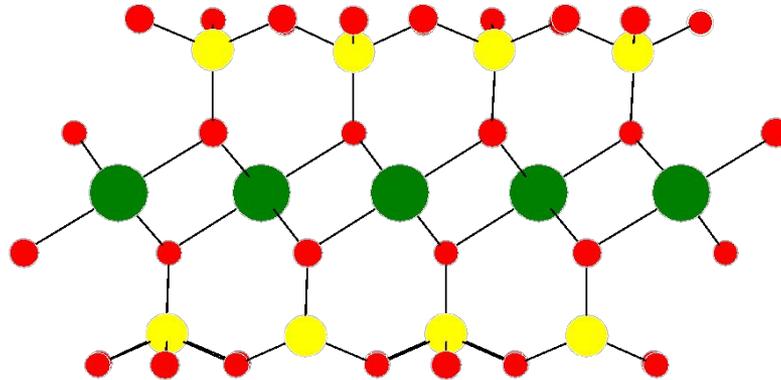
- Axialer Sauerstoff $1,84 \pm 0,02$
- COOH monodentat $2,44 \pm 0,02$
- COOH monodentat/brückend $2,46 \pm 0,04$
- COOH bidentat $2,59 \pm 0,08$

Np(V) Humate (AHA, M42, AHA-PB, M42-PB) - EXAFS

- Axialer Sauerstoff $1,84 \pm 0,02$
- Äquatorialer Sauerstoff $2,49 \pm 0,02$

Die Carboxylgruppen der HS fungieren überwiegend als monodentate und/oder brückende Liganden

Struktur von Na-Montmorillonit



Mögliche
Sorptionsmechanismen

Innersphärisch

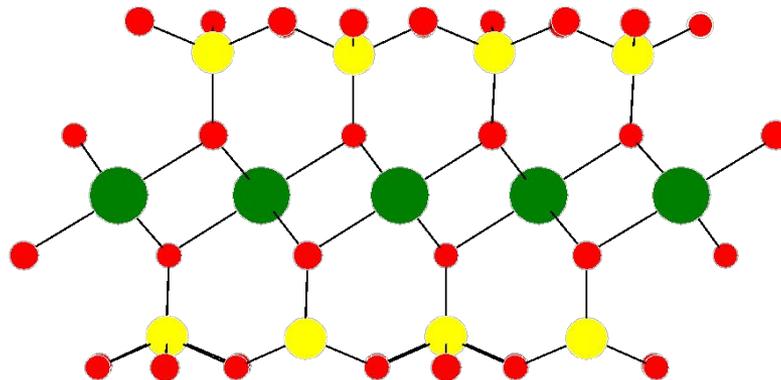
Außersphärisch

Ausfällungen

Na^+

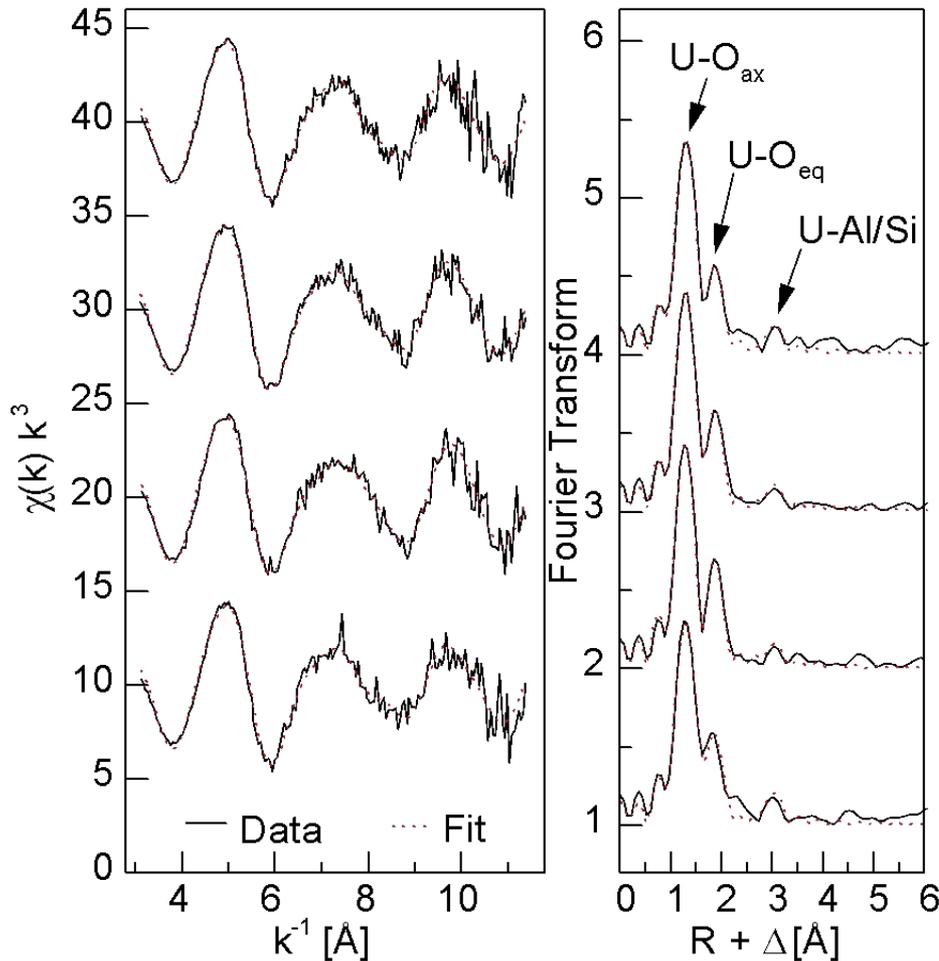


$[\text{SiO}_4]$



$[\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6]$

Uranyl sorption an Montmorillonit



Na-Montmorillonit

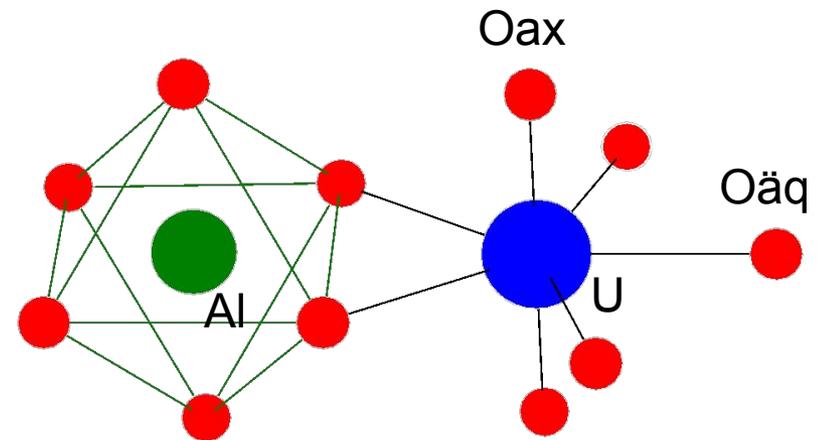
(STx-1, <0,5 μm) reagierte 24 h unter N_2 Atmosphäre

- Feststoff zu Lösung: 2g/L
- I = 0,01 und 0,1 M NaClO_4
- 5×10^{-5} , 8×10^{-5} M U(VI)
- pH 5 und 6
- Uranaufnahme 49 - 87 %

Strukturparameter von UO_2^{2+} sorbiert an Montmorillonit

Ergebnisse der EXAFS-Analyse

Schale	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
U-O(ax)	2,0(2)	1,78	0,002
U-O(äq)	6,1(8)	2,36	0,015
U-Al/Si	0,5(2)	3,43	0,003



Bildung eines innersphärischen, einkernigen, bidentaten Komplexes mit den Aluminolgruppen

C. Hennig et al., Radiochim. Acta (angenommen)

Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS und XANES) mit Synchrotronstrahlung ermöglicht die elementspezifische Untersuchung der Speziation von Actiniden in festen, flüssigen und gasförmigen Proben.

Die EXAFS-Spektroskopie ist zwar eine teure und anspruchsvolle Methode, aber sie liefert Ergebnisse, die mit keiner anderen Methode erhältlich sind.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Die EXAFS- und XANES-Spektroskopie finden immer stärkere Anwendung auf vielen Gebieten der Actinidenchemie, z.B. Untersuchung der

- Aquoionen
- Hydrolyse
- Komplexierung
- Kolloidbildung
- Wechselwirkung mit Organika, Pflanzen und Mikroorganismen
- Sorptionsprozesse an Mineraloberflächen
- Speziationsbestimmung in Umweltproben
- Materialforschung

Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ergebnisse der spektroskopischen Speziation mit Synchrotronstrahlung sind wichtig für andere Untersuchungen, z.B.:

- Validierung von Modellen zur Bestimmung thermodynamischer Konstanten
 - Komplexgleichgewichte in aquatischen Lösungen
 - Oberflächenkomplexierungsreaktionen
- Quantenchemische Berechnungen

Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch die Entwicklung und Anpassung entsprechender Sicherheitskonzepte für den Umgang mit radioaktiven Proben sind die vorhandenen Synchrotronstrahlungstechniken in zunehmenden Maße für Untersuchungen von Actiniden verfügbar:

- Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz, Tomographie, Mikroskopie
- In begrenztem Umfang können die allgemein zugänglichen Strahlrohre an den Synchrotronspeicherringen genutzt werden.

Schlussfolgerungen und Ausblick

- Spezielle Radiochemiemessplätze entstanden bzw. sind in der Planung
 - Radiochemiemessplatz am Rossendorfer Synchrotronstrahlrohr ROBL an der ESRF
 - Nutzerbetrieb seit 1998
 - ca. 25 Tage/Jahr (600 Stunden) Strahlzeit für externe Nutzer
 - Micro-XAS Strahlrohr an der Swiss Light Source
 - Umgangsgenehmigung bis 100 GBq
 - Nutzerbetrieb ab 2004
 - XAS-Strahlrohr des Instituts für Nukleare Entsorgung, FZK, an der ANKA Synchrotronquelle
 - Umgangsgenehmigung bis zum 10^6 -fachen der Freigrenze
 - Inbetriebnahme 2003/2004

Danksagung

Hydrate der Actiniden

G. Bernhard, V. Brendler, T. Fanghänel, H. Funke, G. Geipel,
G. Grambole, H. Moll, T. Stumpf

Sorption am Montmorillonit

B. Baeyens, M. Bradbury, G. Grambole, C. Hennig

Komplexierung mit PCS

L. Baraniak, H. Neubert, A. Roßberg

Komplexierung mit Huminstoffen

M. Bubner, K.-H. Heise, R. Jander, M. Meyer, S. Sachs, K.
Schmeide, W. Wiesener

Projektgruppe "ESRF-Beam-Line"

S. Dienel, W. Matz, W. Oehme, N. Schell, U. Strauch