

Studien zur Selektivität von Di-triazinyl-pyridinen: EXAFS, TRLFS und quantenchemische Rechnungen

A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, K. Gompper, INE

Einleitung

Die „Partitioning und Transmutation“-Strategie (P&T) [1, 2] hat zum Ziel, Radionuklide, die über sehr lange Zeiten für die Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff verantwortlich sind, durch Neutronenreaktionen in stabile oder kurzlebige Isotope zu überführen. Betrachtet man die Beiträge der verschiedenen Radionuklidgruppen zur Radiotoxizität, so ist klar zu erkennen, dass die Spaltprodukte nur in den ersten einhundert Jahren den Hauptbeitrag liefern. Dann bestimmen über einige hunderttausend Jahre insbesondere Plutonium (Pu), aber auch die so genannten Minoren Actiniden Neptunium (Np), Americium (Am) und Curium (Cm) die Radiotoxizität. Würden diese Actiniden abgetrennt (Partitioning) und in geeigneten Reaktoren zu kurzlebigen Spaltprodukten umgesetzt (Transmutation), würde sich die Zeit, in der die Radiotoxizität bis auf das Niveau von Natururan abklingt, von weit über 100.000 Jahren auf wenige Jahrhunderte verkürzen [2, 3].

Zur Abtrennung der Actiniden wird weltweit u. a. der Einsatz der Flüssig-flüssig-Extraktion als Trenntechnik untersucht. Diese findet bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe im PUREX-Prozess seit mehr als 50 Jahren Anwendung im technischen Maßstab. Im PUREX-Prozess werden Plutonium und Uran zurückgewonnen, damit sie wieder zur Stromerzeugung eingesetzt werden können. Neptunium könnte durch Modifizierung des PUREX-Prozesses abgetrennt werden. Die Abtrennung von Americium und Curium aus dem verbleibenden

hochradioaktiven Abfallstrom erfolgt wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit gemeinsam mit den bei der Kernspaltung gebildeten Lanthaniden in einem speziellen Extraktionsprozess. Da jedoch einige Lanthaniden hohe Einfangquerschnitte für Neutronen haben, würden sie die Effektivität der Actinidentransmutation stark herabsetzen. Deshalb müssen sie von Americium und Curium abgetrennt werden, was wegen der genannten großen chemischen Ähnlichkeit äußerst schwierig ist und einen Schlüsselschritt beim Partitioning darstellt.

Die im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten alkylierten 2,6-Di(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTP, siehe Abb. 1) haben sich als hochselektive Extraktionsmittel zur Abtrennung dreiwertiger Actiniden erwiesen, wobei es erstmalig gelang, diese auch aus prozessrelevanten Lösungen zu extrahieren [4]. Trennfaktoren für Americium bzw. Curium gegenüber Europium (als Vertreter für die Lanthaniden) liegen mit über 100 sehr hoch [5]. Allerdings ist der Grund für diese ausgezeichnete Selektivität nicht verstanden. Für ein umfassendes Prozessver-

ständnis wie auch zur weiteren Verbesserung dieser Extraktionsmittel ist jedoch die Kenntnis der Ursachen ihrer Selektivität unerlässlich.

Zur Aufklärung dieser Frage untersuchten wir im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts EUROPART [6] die Komplexverbindungen von Americium, Curium und Europium mit BTP erstmals unter Bedingungen, wie sie für die Extraktion relevant sind. Es wurden zur Untersuchung zwei komplementäre spektroskopische Methoden eingesetzt: EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) [7] und TRLFS (time resolved laser induced fluorescence spectroscopy; zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie).

Wir verglichen frühere Ergebnisse von EXAFS-Messungen an Cm-BTP- und Eu-BTP-Komplexen [8] mit einer EXAFS-Untersuchung des entsprechenden Americiumkomplexes [9]. Ergänzende Messungen mit der Laserfluoreszenzspektroskopie sollten Aussagen liefern, welche BTP-Komplexe in Abhängigkeit vom BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis vorliegen.

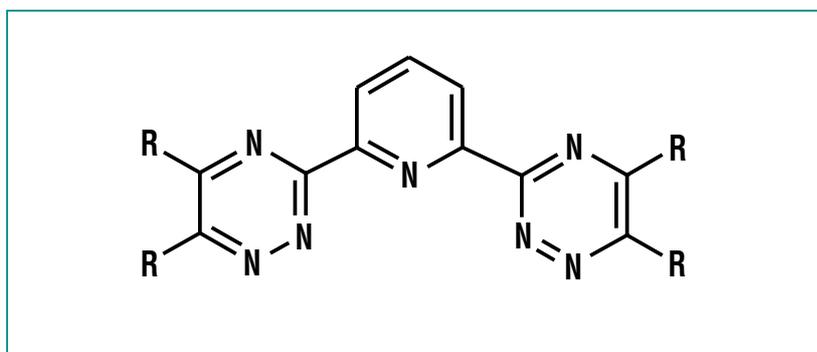


Abb. 1: Chemische Struktur von 2,6-Di(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridinen (BTP).

EXAFS-Messungen

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung von Atomen. Damit lassen sich interatomare Abstände R sowie Anzahl N und Art von benachbarten Atomen bestimmen. In dieser Studie wurde die Koordinationsstruktur des Am-BTP-Komplexes in organischer Lösung durch die Analyse des Am-L3-EXAFS-Spektrums ermittelt.

Die EXAFS-Messungen wurden an der „INE-Beamline for Actinide Research“ (INE-Beamline zur Actinidenforschung) [10] an ANKA durchgeführt. Abb. 2 (oben) vergleicht die Fourier-Transformation (FT) des gemessenen Spektrums und die entsprechenden theoretischen Anpassungskurven mit früheren EXAFS-Ergebnissen der Cm-BTP- und Eu-BTP-Komplexe (Abb. 2 Mitte und unten) [8]. Die FT-Daten zeigen im Wesentlichen die das Zentralatom (hier Americium, Curium bzw. Europium) umgebende Koordinationsstruktur. Jeder Peak im FT-Spektrum entspricht einer Koordinationssphäre. Der erste Peak entspricht der aus Stickstoffatomen bestehenden ersten Koordinationssphäre, der zweite einer weiter entfernten Sphäre, bestehend aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen, siehe Abb. 3. Die Analyse der Daten zeigte, dass die Koordinationszahl der ersten Sphäre ca. 9 beträgt. Die der zweiten war rund doppelt so hoch (also $N \approx 18$). Dies bedeutet, dass drei BTP-Moleküle das Zentralion koordinieren, also ein Komplex $M(\text{III})\cdot(\text{BTP})_3$ ($M = \text{Am}, \text{Cm}, \text{Eu}$) mit einem Metallionen-zu-BTP-Ver-

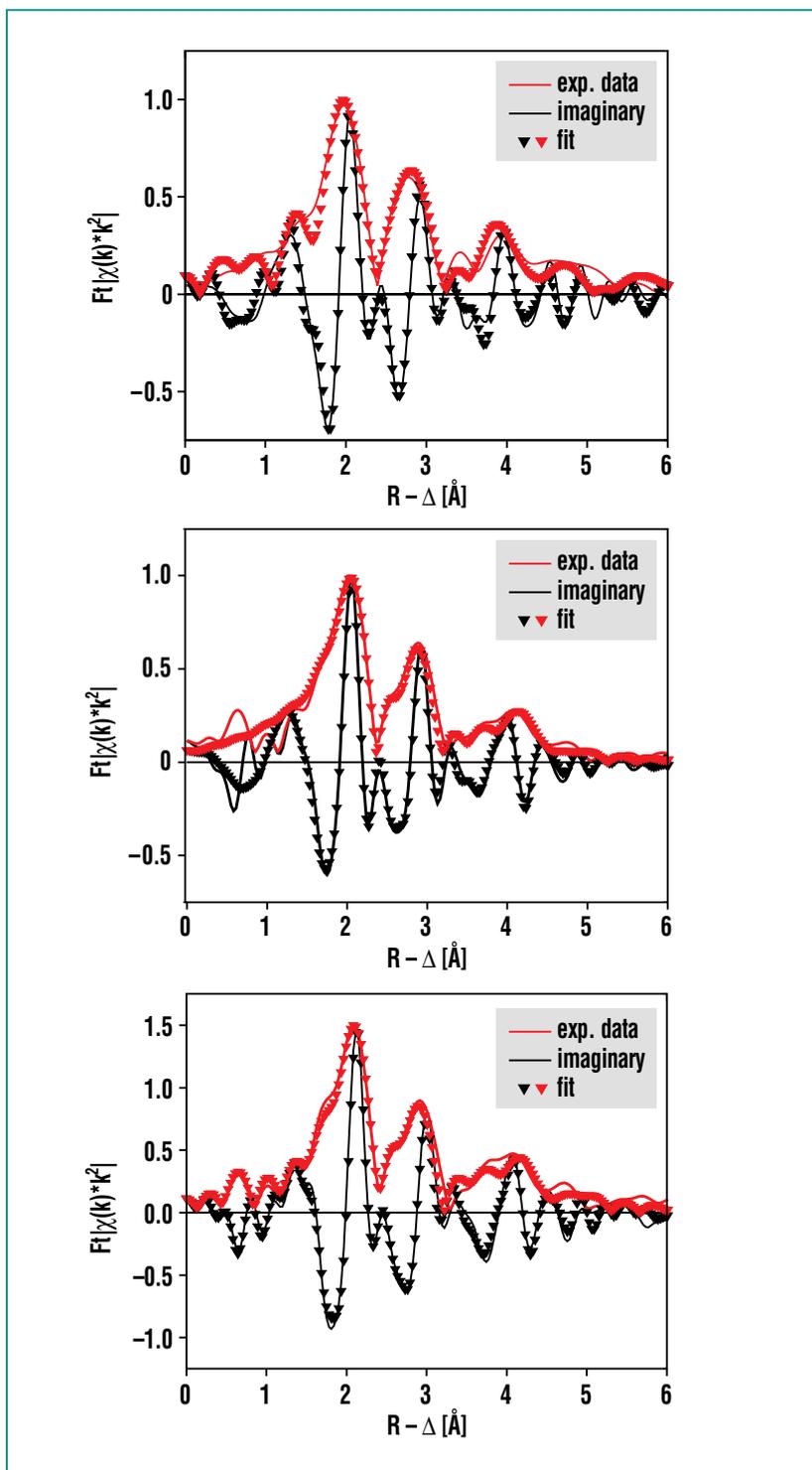


Abb. 2: Fouriertransformationen von EXAFS-Spektren der untersuchten BTP-Komplexe (Linien) mit den zugehörigen Viersphären-Anpassungen (Symbole). Von oben nach unten: Am·(BTP)₃, Cm·(BTP)₃, Eu·(BTP)₃.

hältnis von 1:3 vorliegt [9]. Die BTP-Liganden koordinieren das zentrale Metallion über den Pyridinstickstoff (grün in Abb. 3) und über Triazinylstickstoffatome (türkis in Abb. 3). Koordinationszahlen und Bindungsabstände zeigten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Americium-, Curium- und Europiumkomplexen, die Strukturen sind also gleich. Quantenchemische Rechnungen bestätigten diese Ergebnisse [8]: Die berechneten Bindungslängen im Curium-BTP-Komplex und im entsprechenden Europiumkomplex zeigten keinen Unterschied und stimmten mit den experimentell ermittelten Werten sehr gut überein.

Eine weitere Analyse der EXAFS-Daten wurde mit einem Viersphärenmodell durchgeführt, um die restlichen Stickstoff- und Kohlenstoffatome in den Pyridin- und Triazinylringen der BTP-Liganden zu berücksichtigen. Die Alkyl-Reste an den Triazinylringen wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie offensichtlich nicht zum EXAFS-Signal beitragen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Datenqualität des Americium-Spektrums war nicht so gut wie die der entsprechenden Curium- und Europium-Spektren. Dies lag an der geringeren eingesetzten Metallionenkonzentration (ca. 1 mmol/L für Americium, ca. 5 mmol/L für Curium und Europium), was zu größeren statistischen Abweichungen führte.

Vergleicht man die in Tab. 1 angegebenen Daten, so zeigt sich, dass die Ergebnisse für Americium und Curium sich praktisch nicht von denen für Europium unterscheiden. Das heißt also, dass die Ko-

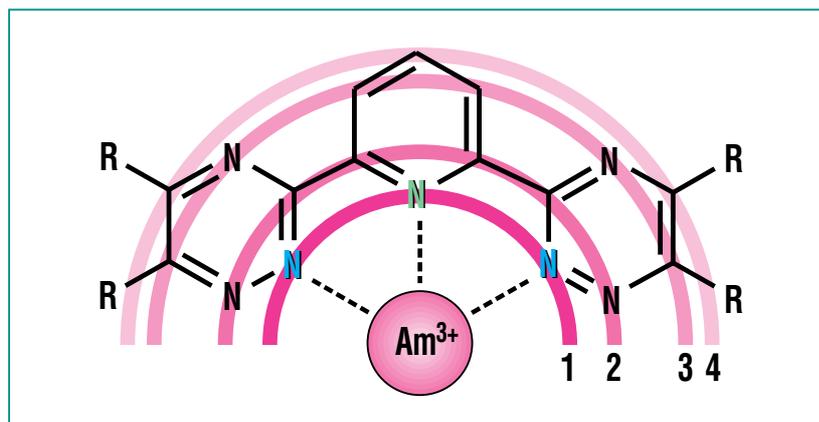


Abb. 3: Zur Veranschaulichung der vier Koordinationssphären (siehe Text und Tab. 1) in den untersuchten Komplexen werden diese hier durch Kreisbögen dargestellt. Diese Sphären werden von den Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen des BTP-Moleküls gebildet, welche auf den Kreisbögen liegen. Die für die Bindung an das Zentralatom verantwortlichen Stickstoffatome sind gefärbt. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde nur ein BTP-Ligand dargestellt.

Probe	Sphäre	N^a	R [Å]
Am·(BTP) ₃	1	9	2,56 (0,01)
	2	18	3,42(0,02)
	3	18	4,7855 (0,19)
	4	9	5,27 (0,21)
Cm·(BTP) ₃ [8]	1	9	2,568 (0,007)
	2	18	3,431 (0,009)
	3	18	4,81 (0,03)
	4	9	5,30 (0,04)
Eu·(BTP) ₃ [8]	1	9	2,559 (0,008)
	2	18	3,42 (0,01)
	3	18	4,82 (0,02)
	4	9	5,30 (0,03)

^a in der Modellierung beim angegebenen Wert fixiert.

Tab. 1: Strukturelle Parameter der untersuchten M(III)·(BTP)₃-Komplexe, wie sie mit einem Viersphärenmodell aus den Daten in Abb. 2 bestimmt wurden. Die Koordinationszahlen N geben an, wie viele Atome das zentrale Metallion in der jeweiligen Sphäre umgeben. R gibt die zugehörigen Abstände an. Abgeschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

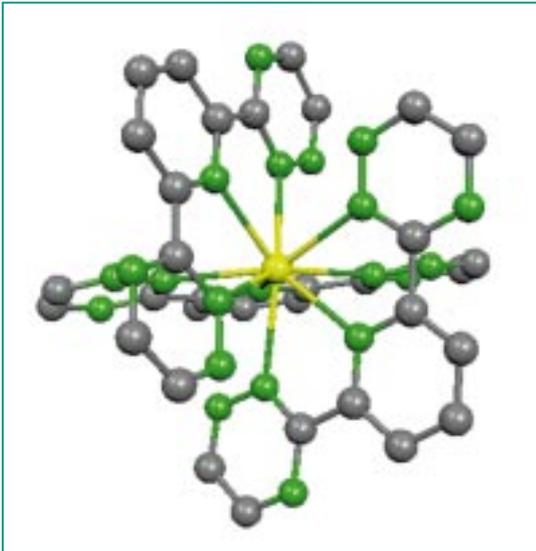


Abb. 4: Berechnete räumliche Struktur der $M(III)\cdot(BTP)_3$ -Komplexe. Gelb = $M(III)$ (Americium, Curium oder Europium); grün = Stickstoff; grau = Kohlenstoff; Wasserstoff-Atome und Alkyl-Reste sind nicht gezeigt.

ordinationsstrukturen der drei $M(III)\cdot(BTP)_3$ -Komplexe identisch sind (Abb. 4). Die zu beobachtende Selektivität von BTP für Americium und Curium gegenüber Europium ist also nicht durch strukturelle Unterschiede bedingt.

TRLFS-Messungen

Ergänzend zu den EXAFS-Untersuchungen wurde die Komplexierung von Curium und Europium mit BTP mit der Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht. Mit dieser Methode lassen sich im Spurenbereich Änderungen der chemischen Umgebung von Curium und Europium bestimmen. In der Versuchsreihe wurden Curium und Europium mit unterschiedlichen Mengen an BTP umgesetzt, und zwar im Konzentrationsverhältnis BTP zu Metallionen von 8 bis 630, und die Fluoreszenzspektren aufgezeichnet.

Abb. 5 zeigt die Fluoreszenzspektren der Komplexe und zum Vergleich auch die der Curium- bzw. Europium-Spezies in wässriger Lösung (Aquospezies) ohne BTP. Die Spektren der Europium-Komplexe änderten sich mit variierendem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis deutlich. Offensichtlich bildet Europium im untersuchten Bereich des Konzentrationsverhältnisses zwischen 8 und 630 mindestens zwei unterschiedliche Komplexe. Ein Vergleich mit der Literatur [11] zeigte, dass das für hohe BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnisse (>300) gefundene Spektrum dem 1:3-Komplex $Eu\cdot(BTP)_3$ zuzuordnen ist. Dies heißt, dass sich erst bei BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen von über 300 ausschließlich der 1:3-Komplex $Eu\cdot(BTP)_3$ bildet. Die bei niedrigeren BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen nachgewiesene zweite Spezies konnte als der 1:1-Komplex, $Eu\cdot(BTP)$, identifiziert werden.

Im Gegensatz dazu sind die Spektren der Curiumkomplexe unabhängig vom BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis im untersuchten Bereich gleich. Dies bedeutet, dass sich nur eine Curium-Spezies bildete. Dieser Komplex wurde mittels EXAFS bereits als der 1:3-Komplex, also $Cm\cdot(BTP)_3$, identifiziert. Für ein BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis von mehr als 8 konnten weder der 1:2-Komplex noch der 1:1-Komplex beobachtet werden. Erst bei sehr niedrigen BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnissen von weniger als 3 konnten die 1:1- und 1:2-Curiumkomplexe nachgewiesen wer-

den. Außerdem zeigt Abb. 5, dass das Intensitätsmaximum der Spektren der Curium-BTP-Komplexe mit einer Wellenlänge von 613,0 nm im Vergleich zum reinen Aquoion deutlich nach höherer Wellenlänge verschoben ist, was auf die Bildung eines starken Komplexes zurückzuführen ist.

Es zeigte sich also, dass der Curium-1:3-Komplex $Cm\cdot(BTP)_3$ bereits bei wesentlich niedrigerem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis gebildet wird als der entsprechende Europiumkomplex $Eu\cdot(BTP)_3$. Dies deutet darauf hin, dass die größere Affinität von BTP zu den dreiwertigen Actiniden gegenüber den Lanthaniden (entsprechend einer größeren Bildungskonstante oder einem thermodynamisch stabileren Komplex) als Grund für die bei der Extraktion beobachtete Selektivität angesehen werden kann.

Durch die Kombination von EXAFS- und TRLFS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die große Selektivität von BTP gegenüber den dreiwertigen Actiniden keine Ursachen in der Struktur der Komplexe hat, sondern auf Unterschieden der thermodynamischen Stabilität der gebildeten 1:3-Komplexe beruht.

Ausblick

Gegenwärtig werden die röntgenspektroskopischen Studien an der INE-Beamline und die Laserfluoreszenzmessungen in den INE-Labors auf andere vielversprechende Extraktionsmittel ausgeweitet. Die Ergebnisse der Untersuchungen tragen zu einem besseren Verständnis der Actiniden-Komplexchemie bei. Sie unter-

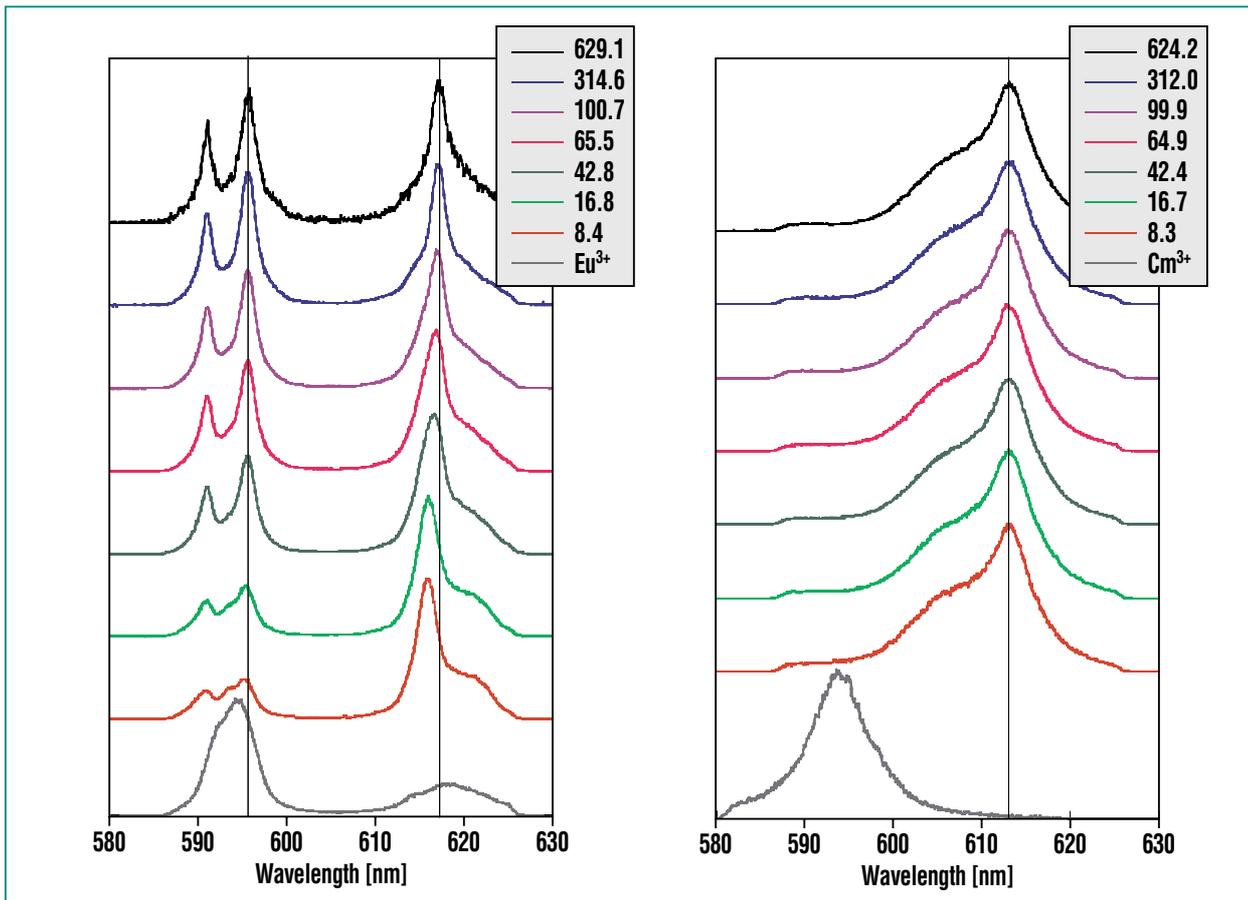


Abb. 5: Fluoreszenzspektren von Europium (links) und Curium (rechts) als Funktion des (in der Legende angegebenen) BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnisses. Unten zum Vergleich die Spektren des Eu^{3+} bzw. Cm^{3+} Aquoions. Links ist zu erkennen, dass sich das Europium-Fluoreszenzspektrum mit dem BTP-zu-Metallionen-Konzentrationsverhältnis ändert. Dies bedeutet die Anwesenheit von wenigstens zwei unterschiedlichen Europium-Komplexen. Im Gegensatz dazu ändert sich das Curium-Fluoreszenzspektrum nicht, was die Anwesenheit nur eines Curium-Komplexes im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich bedeutet.

stützen aber auch die Entwicklung neuer hochselektiver Extraktionsmittel, welche schließlich Anwendung in Trennprozessen finden können. Diese Arbeiten werden zum Teil im Rahmen des EU-Exzellenznetzwerks für Actinidenforschung ACTINET durchgeführt.

Zusammenfassung

Im Rahmen des europäischen Forschungsprojekts EUROPART wer-

den Verfahren untersucht, um diejenigen Radionuklide aus abgebrannten Kernbrennstoffen abzutrennen, die für deren Radiotoxizität über lange Zeiträume verantwortlich sind. Dies sind Plutonium und die Minoren Actiniden (Neptunium, Americium und Curium). Ein Schlüsselschritt ist dabei die Trennung von Americium und Curium von den sich chemisch ähnlich verhaltenden Lanthaniden, welche bei der Kernspaltung entste-

hen. Di(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine, hochselektive Extraktionsmittel für diese Trennung, wurden am INE entwickelt und getestet. Allerdings ist deren Selektivität bislang nicht grundlegend verstanden. Deshalb wurden vergleichende Untersuchungen an Americium, Curium und Europium, welche in organischer Lösung mit BTP komplexiert wurden, durchgeführt. EXAFS und TRLFS sowie komplementäre quanten-

chemische Rechnungen haben gezeigt, dass sich die hohe Selektivität von BTP nicht durch strukturelle Unterschiede zwischen Ac-

tiniden- und Lanthaniden-Komplexen erklären lässt. Stattdessen liegt der Grund der hohen Selektivität in der höheren thermodyna-

mischen Stabilität der Actiniden-Komplexe gegenüber den Lanthaniden-Komplexen.

Literatur

- [1] *Actinide and fission product partitioning and transmutation, status and assessment report*. OECD Nuclear Energy Agency: Paris, 1999
- [2] A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, Th. Fanghänel, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe 2004*, 36 (2), 97-102
- [3] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Thommasi, G. Youinou, *Nuclear Energy 2003*, 42 (5), 263-277
- [4] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* 1999, 17 (5), 1155-1170
- [5] C. Madic, M.J. Hudson, J.-O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *New partitioning techniques for minor actinides*. EUR 19149, European Commission: Luxembourg, 2000
- [6] *Integriertes Projekt EUROPART*, FI6W-CT-2003-508854
- [7] M.A. Denecke, *Actinide Speciation using X-ray Spectroscopic Methods*, *Coord. Chem. Rev.* (eingeladener Beitrag; angenommen)
- [8] M.A. Denecke, A. Rossberg, P.J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8418-8425
- [9] M.A. Denecke, A. Geist, M. Weigl, P.J. Panak, B. Schimmelpfennig, *ANKA Annual Report 2005*, S. 86-87, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
- [10] M.A. Denecke, J. Rothe, K. Dardenne, H. Blank, J. Hormes, *Phys. Scr.* 2005, T115, 1001-1003
- [11] S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6745-6751