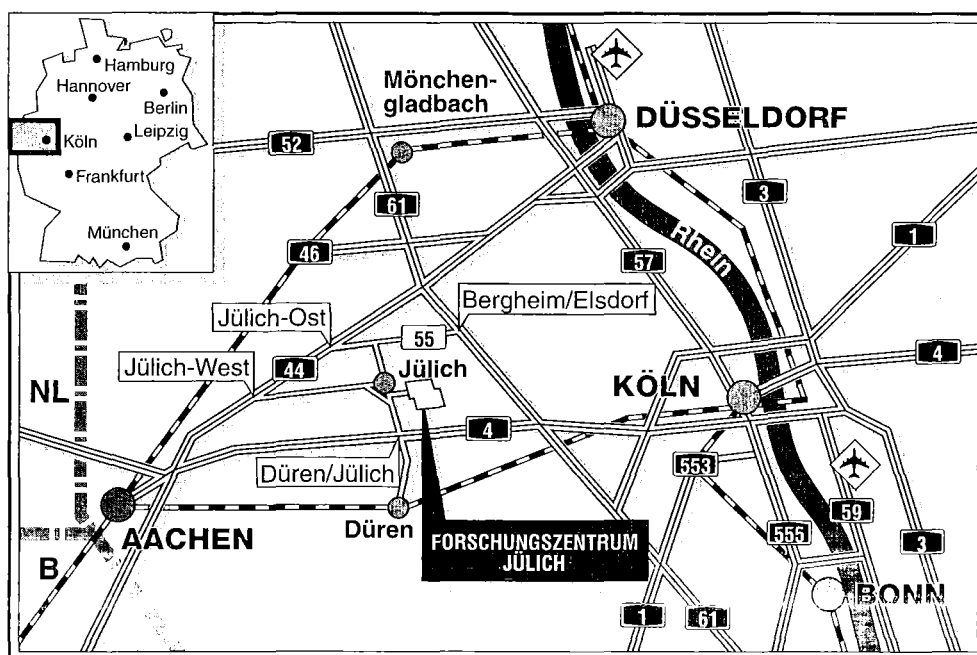


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Valenzstabilisierung von Neptunium
in salpetersauren Medien bei der
Wiederaufarbeitung abgebrannter
Brennelemente**

Peter Feldhaus



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3309

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3309

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 024 61/61-61 02 · Telefax : 024 61/61-61 03 · Telex : 833 556-70 kfa d

**Valenzstabilisierung von Neptunium
in salpetersauren Medien bei der
Wiederaufarbeitung abgebrannter
Brennelemente**

Peter Feldhaus

Kurzzusammenfassung

Die Möglichkeit der Vereinheitlichung des Extraktionsverhaltens von Neptunium während der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe nach dem PUREX-Verfahren wurde untersucht. Ziel der Arbeit war die quantitative Dirigierung des Transuranelements in den Raffinatstrom des ersten Extraktionszyklus mit Hilfe einer vollständigen Überführung der Neptunium-Valenzen in die nicht extrahierbare Wertigkeitsstufe fünf. Im Mittelpunkt der theoretischen und experimentellen Betrachtungen stand zunächst das redoxchemische Verhalten des Aktinids während der Brennstoffauflösung bzw. der Feedeinstellung für das Extraktionsverfahren. Dabei zeigte die durch radiolytische, photochemische oder reduktive Zersetzung der Salpetersäure entstehende Salpetrige Säure einen ambivalenten Einfluß auf die Neptunium-Valenzen. Durch eine kurzfristige Erhöhung der HNO_2 -Konzentration war es möglich, den Np(V) -Gehalt der Lösung deutlich zu steigern. Mittels Stabilisierungsreagenzien konnte eine spätere Oxidation zu Np(VI) , die ebenfalls durch Salpetrige Säure katalysiert wird, verhindert werden. Der zu diesem Zweck eingesetzte Harnstoff entwickelte auch gegenüber hexavalentem Neptunium reduzierende Eigenschaften und führte somit zu einer Steigerung der ursprünglich erzielten Konversionsraten.

Zur Analyse der Valenzverteilung wurde ein extraktives Verfahren verwendet. Es wurde im Rahmen von Vorversuchen mit zwei chromatographischen Trennmethoden verglichen und offenbarte dabei eine hohe Zuverlässigkeit und eine einfache Handhabung.

Abstract

A possibility of standardizing the extraction-behavior of Neptunium during the reprocessing of spent nuclear fuel corresponding to PUREX-Process was investigated. The aim of the work was a quantitative dirigation of the Transuraniumelement (TRUE) into the raffinat of the first extraction cycle by a complete redoxconversion of the Neptunium valence states to unextractable Np(V) . In the beginning the theoretical and experimental research focussed on the redoxchemistry of the actinide during the fuel dissolution and the feed preparation. Thereby the nitrous acid, which is produced by a radiological, photochemical and reductive degradation of the nitric acid, revealed an ambivalent influence on the Neptunium valences. By a short-term increase in HNO_2 -concentration the Np(V) -fraction could be obviously risen. The use of some stabilizing reagents inhibited a later reoxidation to Np(VI) also catalyzed by nitrous acid. The urea used for this purpose also led to a further increase in the obtained conversion rates due to a Np(VI) -reduction.

The analysis of the valence distribution was performed by an extraction method. This had been compared to chromatographic separation in some preliminary investigations and had turned out to be comparably reliable and easily manageable.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Stand von Wissenschaft und Technik bei der Entsorgung von Kernbrennstoffen	3
2.1 Endlagerung	4
2.1.1 Langzeitgefährdung durch hochradioaktive Abfälle	5
2.2 Transmutation	6
2.2.1 Physikalische Aspekte der Transmutation	8
2.2.2 Chemische Aspekte der Transmutation	9
2.3 Wiederaufarbeitung	9
2.3.1 Der PUREX-Prozeß	10
3 Problemstellung	13
3.1 Neptunium	13
3.2 Verhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Uran-Brennelemente	14
3.3 Möglichkeiten einer verbesserten Prozeßsteuerung im Sinne einer quantitativen Neptuniumabtrennung	16
3.4 Zielsetzung der Arbeit	18
4 Experimenteller Teil	19
4.1 Aufbau eines α -Labors	19
4.2 Herstellung der Np-Stammlösungen	20
4.2.1 Herstellung einer Np(IV)-Stammlösung	20
4.2.2 Herstellung einer Np(V)-Stammlösung	20
4.2.3 Herstellung einer Np(VI)-Stammlösung	21
4.2.4 Herstellung verdünnter Standardlösungen für chromatographische Trennungen	21
4.3 Trennung von Neptunium-Oxidationsstufengemischen	21
4.3.1 Extraktive Trennungen	21
4.3.2 Extraktionschromatographische Trennungen	22
4.3.3 Hochleistungsflüssigkeitsionenchromatographie (HPLC)	23
4.4 Apparatur für HNO_2 -kontrollierte Experimente zur Np-Redoxchemie	25

4.5	Allgemeine Versuchsvorschriften	26
4.5.1	Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten von Neptunium in salpetersauren Lösungen	26
4.5.2	Versuche zur Simulation der Brennstoffauflösung	26
4.5.3	Untersuchungen zur Neptunium-Valenzkomproportionierung	26
4.5.4	Np(V)-Stabilisierung	27
4.5.5	Versuche zur NO-kontrollierten HNO ₂ -Erzeugung	27
4.6	Analytik	27
4.6.1	Bestimmung von α -Zählraten	27
4.6.2	Durchführung von LSC-Messungen	28
4.6.3	ICP-AES-Messungen	29
4.6.4	Photometrische Nitrit-Bestimmungen	29
4.7	Chemikalien	29
5	Methoden zur Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen	30
5.1	Extraktive Trennungen	30
5.1.1	Trennungen mit 1-(2-Thenoyl)-3,3,3-trifluoraceton (HTTA)	30
5.1.2	Trennungen mit Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid (TOPO)	33
5.1.3	Allgemeines Trennverfahren	35
5.2	Extraktionschromatographische Trennungen	35
5.2.1	Trennwirkung einer TEVA-Spec-Säule	36
5.2.2	Trennwirkung einer U/TEVA-Spec-Säule	40
5.2.3	Kombiniertes Trennverfahren	43
5.3	Ionenchromatographische Trennungen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	44
5.3.1	Retentionsverhalten von Np(IV) auf Aminex A-9	45
5.3.2	Retentionsverhalten von Np(V) auf Aminex A-9	46
5.3.3	Retentionsverhalten von Np(VI) auf Aminex A-9	48
5.3.4	Verwendungsmöglichkeit des HPLC-Systems zur analytischen Trennung	52
6	Redoxverhalten von Neptunium im Head End	53
6.1	Chemie des Neptuniums in wäßriger Lösung	53
6.1.1	Oxidations- und Reduktionsreaktionen	54
6.1.2	Redoxgleichgewichte in salpetersaurer Lösung	55
6.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit des Oxidationsstufengleichgewichts	57
6.2.1	Berechnungen zum Einfluß von HNO ₂ und HNO ₃	57
6.2.2	Bestimmung des Valenzgleichgewichts in salpetersauren Lösungen	59

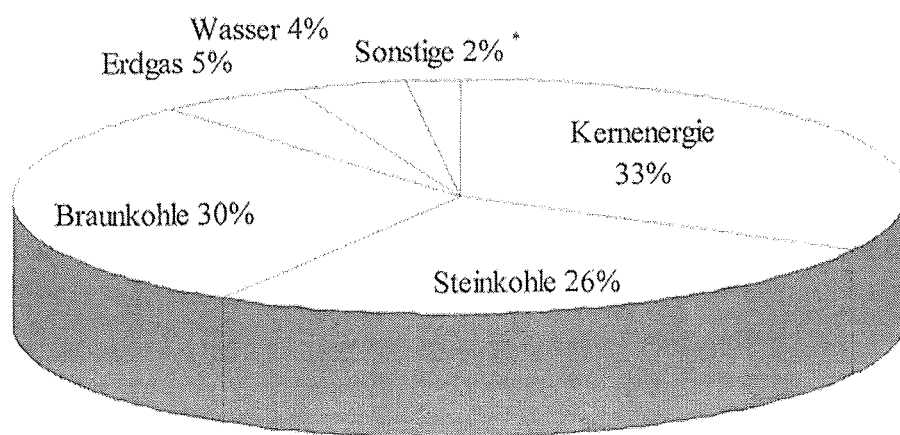
6.3 Redoxverhalten unter den Bedingungen der Brennstoffauflösung	64
6.3.1 Technische Randbedingungen	65
6.3.2 Erste Phase der Brennstoffauflösung	65
6.3.3 Zweite Phase der Brennstoffauflösung	67
6.3.4 Zusammenfassende Bewertung	68
6.3.5 Gleichgewichtsverschiebung unter Fe(III)/ Pu(IV)-Einfluß	69
7 Neptunium-Valenzkontrolle in salpetersauren Medien	72
7.1 Oxidative Verfahren	72
7.1.1 Photometrische Valenzumwandlung zu Np(VI)	72
7.1.2 Neptunium-Abtrennung von Uran und Plutonium	73
7.2 Grundlagen einer Valenzkomproportionierung	73
7.2.1 Np(V)/HNO ₂ -Verhältnis im elektrochemischen Gleichgewicht	74
7.2.2 Korrelationsmessungen zum Systemverhalten von NO/HNO ₂ /HNO ₃	75
7.3 Untersuchungen zur Neptunium-Valenzkomproportionierung	77
7.3.1 Variation der Acidität des Reaktionsmediums	78
7.3.2 Variation der Reaktionstemperatur	80
7.3.3 Zusammenfassendes Ergebnis der Konversionsversuche	82
7.3.4 Bewertung des Verfahrens für die Behandlung realer Abfallströme	83
8 Valenzstabilisierung von Np(V)	84
8.1 Grundlagen und bekannte Verfahren	84
8.2 Untersuchungen zur Valenzstabilisierung von Np(V) in Gegenwart verschiedener Stabilisierungsreagenzien	85
8.2.1 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Harnstoff	85
8.2.2 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Hydrazin	87
8.2.3 Np(V)-Verhalten in Gegenwart eines Harnstoff-Hydrazin-Gemisches	89
8.2.4 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Amidosulfonsäure	89
8.2.5 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Ammoniumnitrit	91
8.3 Vergleich der Stabilisierungseigenschaften der getesteten Reagenzien	91
8.4 Np(V)-Stabilisierung nach erfolgter Valenzeinstellung	92
9 Zusammenfassung	94
10 Ausblick	97
11 Literatur	99
Anhang	106

1 Einleitung

Das explosionsartige Wachstum der Weltbevölkerung, verbunden mit einem unaufhaltsamen wirtschaftlichen Aufstieg von Zweit- und Drittweltstaaten führt derzeit zu einem stetigen Anstieg des Weltenergiebedarfs. In seiner im Jahre 1993 veröffentlichten Studie „Energy for Tomorrow's World“ [1] prognostizierte der Weltenergierat (WEC) in vier verschiedenen Szenarien eine Zunahme des Weltenergiebedarfs bis zum Jahr 2020 in einer Spannweite von 16,2 bis 24,5 Milliarden t SKE. Im Vergleich dazu lag der weltweite Primärenergieverbrauch im Jahr 1994 bei gut 13 Milliarden t SKE.

Begrenzte fossile geologische Energiereserven sowie akute wirtschaftliche Zwänge drängen insbesondere Staaten der Zweiten und Dritten Welt zu einer Deckung ihres Energiebedarfs mittels Kernkraft. Ende 1994 waren weltweit 425 Kernkraftwerksblöcke (431 Leistungsreaktoren) in 30 Ländern in Betrieb. Ihre Gesamtkapazität betrug 360263 MWe. Sie lieferten rund 17 % der Weltstromerzeugung. Weitere 60 Kernkraftwerke mit einer Gesamtbruttoleistung von 53580 MWe befanden sich zu dieser Zeit im Bau. Da eine saubere, umweltschonende, preiswerte und sichere alternative Energiequelle ausreichender Leistungsfähigkeit nach übereinstimmender Aussage verschiedener Fachleute und aller bisher vorliegender Prognosen derzeit nicht verfügbar ist, scheint ein von vielen Kritikern geforderter Ausstieg aus der Kernenergie auf absehbare Zeit weltweit gesehen nicht realistisch zu sein.

Als Energieträger für die öffentliche Stromversorgung standen Ende 1994 in der Bundesrepublik Deutschland Wasser, Kohle (Braun- und Steinkohle), Kernenergie, Heizöl, Erdgas und sonstige z.T. regenerative Energien zur Verfügung. Abbildung 1 beschreibt die Anteile der einzelnen Energieträger an der Brutto-Stromerzeugung der öffentlichen Versorgung [2].



*Sonstige: Müll, Wind, Sonne

Abb.1: Anteil der verschiedenen Energieträger an der öffentlichen Stromversorgung der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1994 [2].

Nach bisherigen Untersuchungen müssen auch im Jahr 2010 mehr als 90 % des Energieverbrauchs in der Bundesrepublik mit den heute bekannten, nicht erneuerbaren Energiequellen gedeckt werden. Von den erneuerbaren und sonstigen Energiequellen wie Sonne, Wind, Wasserkraft, Biomasse und Müllverbrennung wird bis zur Jahrtausendwende ein Beitrag von weniger als 10 % zur Deckung des Primärenergiebedarfs erwartet. Davon entfällt rund ein Drittel auf die bereits heute weitgehend ausgeschöpfte Wasserkraft. Ein Verzicht auf die Kernenergie würde demnach einen beschleunigten Verbrauch fossiler Energieressourcen zur Folge haben. Dies würde neben einer Verknappung und somit Verteuerung fossiler Energieträger eine Verschärfung der Umwelt- und Klimaauswirkungen aufgrund einer erhöhten CO₂-Emission bewirken [3].

Die Bedeutung der Kernenergienutzung und die von ihr ausgehenden Risiken werden in der Bevölkerung unterschiedlich beurteilt. Insbesondere der Kernbrennstoffkreislauf und die derzeit in weiten Teilen noch nicht geklärte Entsorgungsfrage sind Gegenstand heftiger Diskussionen. Als wesentliches Sicherheitsrisiko wird von den Gegnern der Kerntechnik die potentielle Langzeitgefährdung durch radioaktive Abfälle angeführt, wobei vor allem auf die hohen Halbwertszeiten der beim Reaktorbetrieb entstehenden Transuranelemente verwiesen wird. Das Hauptanliegen einer auf einen Fortbestand der Kernenergie ausgerichteten Entsorgungspolitik muß es daher sein, einen effektiven Ausschluß dieser radiotoxischen Elemente aus der Biosphäre für die gesamte zu erwartende Lagerzeit zu gewährleisten. Bei Lagerzeiträumen von mehreren hunderttausend Jahren erweisen sich jedoch die notwendigen Langzeit-Sicherheitsanalysen sowohl für mögliche Behälter zur Aufnahme hochradioaktiver Abfälle, als auch für die mögliche geologische Endlagerformation als technisch überaus schwierig. Daher wäre eine deutliche Reduzierung der Abklingzeiten und der notwendigen Überwachung im Endlager auf technisch überschaubare Zeiträume von einigen hundert Jahren wünschenswert. Sollte es gelingen, die Langzeitr Risiken durch radioaktive Abfälle in diesem Sinne zu minimieren, wäre auch aus psychologischer Sicht eine wieder zunehmende Akzeptanz der Kernenergie in breiten Bevölkerungsschichten denkbar.

An einer Überführung langlebiger radioaktiver Isotope in kurzlebige oder sogar stabile Spaltprodukte wird bereits seit über 30 Jahren gearbeitet [4]. Grundlage für solche auch als Transmutation bezeichneten Umwandlungen sind bekannte kernphysikalische Prozesse, die sowohl durch Protonen (Spallation) als auch durch Neutronen (Neutroneneinfang oder Spaltung) induziert werden können. Wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Transmutation ist jedoch eine vollständige Abtrennung der zu transmutierenden Bestandteile aus dem abgebrannten Kernbrennstoff [5]. Dazu ist eine verfahrenstechnische Überarbeitung der derzeit gängigen Trennverfahren bei der Wiederaufarbeitung unumgänglich. Insbesondere Selektivität und Vollständigkeit der bekannten Prozesse müssen verbessert werden. Vorrangiges Ziel ist es, das chemische Verhalten der einzelnen Elemente während der Wiederaufarbeitung so zu kontrollieren, daß sie quantitativ einer anschließenden Transmutation zugeführt werden können. Denn nur so ist eine wirkungsvolle Reduktion des Langzeitgefährdungspotentials hochradioaktiver Abfälle zu erzielen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik bei der Entsorgung von Kernbrennstoffen

Ähnlich wie in der Bundesrepublik Deutschland stellt die Entsorgung radioaktiver Abfälle in vielen anderen Kernenergie-Anwender-Staaten ein noch offenes Problem dar. Dabei ist im internationalen Vergleich noch kein einheitliches Vorgehen im Bezug auf die Behandlung abgebrannter Brennelemente absehbar. Während führende Industrienationen wie Frankreich, England und Japan nach wie vor auf die Wiederaufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffs setzen, steuern z.B. die mit der größten Kernenergieleistung ausgestatteten Vereinigten Staaten eine Direkte Endlagerung an [6]. Ähnliche Strategien werden in Finnland, Schweden und Kanada verfolgt. In der Bundesrepublik können seit der Änderung des Atomgesetzes vom 1. August 1994 beide Entsorgungspfade beschritten werden [7] (Abbildung 2).

Trotz aller bislang unternommenen Anstrengungen ist weltweit noch kein Endlager für hochradioaktive Abfälle in Betrieb. Eine Zwischenlösung stellt derzeit die nasse oder trockene Langzeitzwischenlagerung abgebrannter Brennelemente dar [8]. Mit ihrer Hilfe können Zeiträume von mindestens 40 Jahren überbrückt werden. Sie bietet ferner die Option, nach diesem Zeitraum in Abhängigkeit von der politischen, wirtschaftlichen und technologischen Situation erneut zwischen einer Wiederaufarbeitung und der Endlagerung der abgebrannten Brennelemente (BE) zu entscheiden. Dies erfordert jedoch zunächst besondere Anstrengungen bei der Suche nach einer geeigneten Endlagerformation.

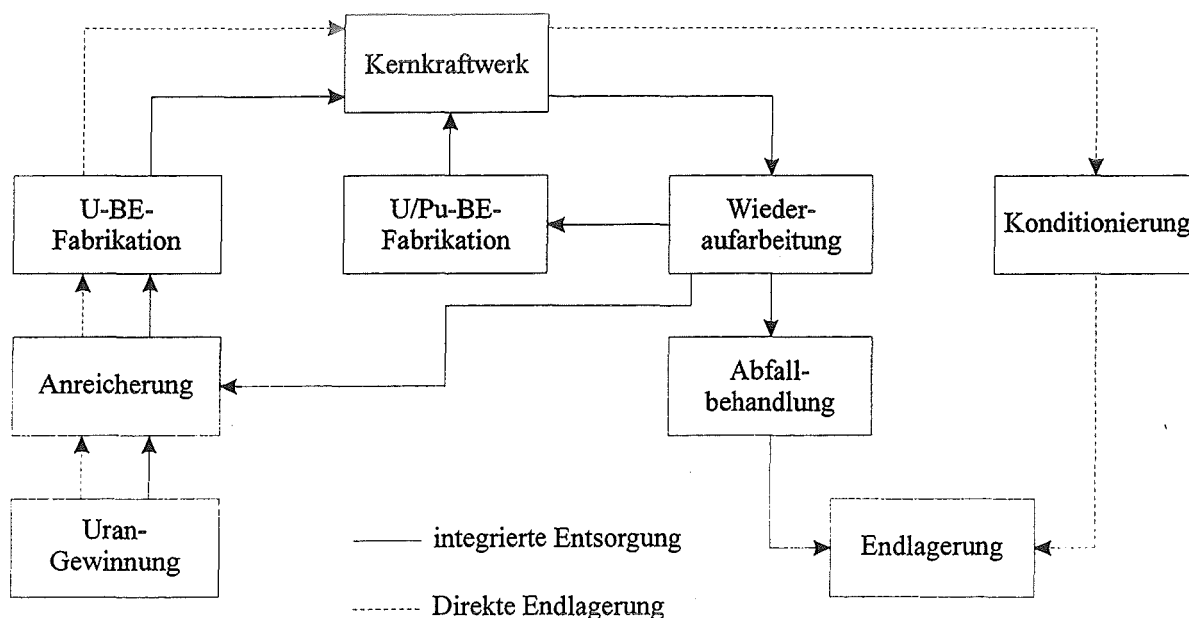


Abb.2: Schematische Darstellung der aus der Wiederaufarbeitung sowie der Direkten Endlagerung resultierenden Brennstoffkreisläufe

2.1 Endlagerung

Die Versorgung eines Kernkraftwerks (KKW) mit Kernbrennstoff und dessen Entsorgung nach erfolgtem Reaktoreinsatz wird zusammenfassend als Kernbrennstoffkreislauf beschrieben. Dieser bezieht sowohl eine Wiederaufarbeitung des Brennstoffs als auch die direkte Endlagerung der abgerannten Brennelemente mit ein. Am Ende beider Entsorgungspfade steht das Endlager, das sämtliche radioaktiven Abfälle, die während des Brennstoffkreislaufs anfallen, aufnimmt. Es soll sicherstellen, daß die radioaktiven Produkte bis zu ihrem Zerfall auf unbedenkliche Konzentrationen vollständig von der Biosphäre ferngehalten werden. Während der Zwischenlagerung wird dies für kürzere Zeiträume durch die trockene Lagerung von Brennelementen in CASTOR-Behältern gewährleistet [9]. Durch eine Weiterentwicklung der Behälterkonzepte sowie andere technische Barrieren kann das Schutzziel auf ca. 1000 Jahre ausgedehnt werden, was durch Untersuchungen zur Langzeitkorrosion verschiedener Behälterwerkstoffe belegt ist [10, 11, 12].

Aufgrund der Langlebigkeit einiger Isotope, insbesondere der Transurane, muß das Endlager (Abbildung 3) weitere natürliche Rückhaltemechanismen bereitstellen, die die Schutzfunktion für mehrere hunderttausend Jahre übernehmen. Aus diesem Grund wurden bislang vor allem unterirdische Lagerkonzepte untersucht und geplant, die eine Einlagerung der radioaktiven Stoffe in verschiedenen Wirtsgesteinen je nach geologischen Bedingungen in einer Tiefe von 200 m bis 1000 m vorsehen. Als geeignete Wirtsgesteine werden Granit, Tuff, Steinsalz und Ton angesehen.

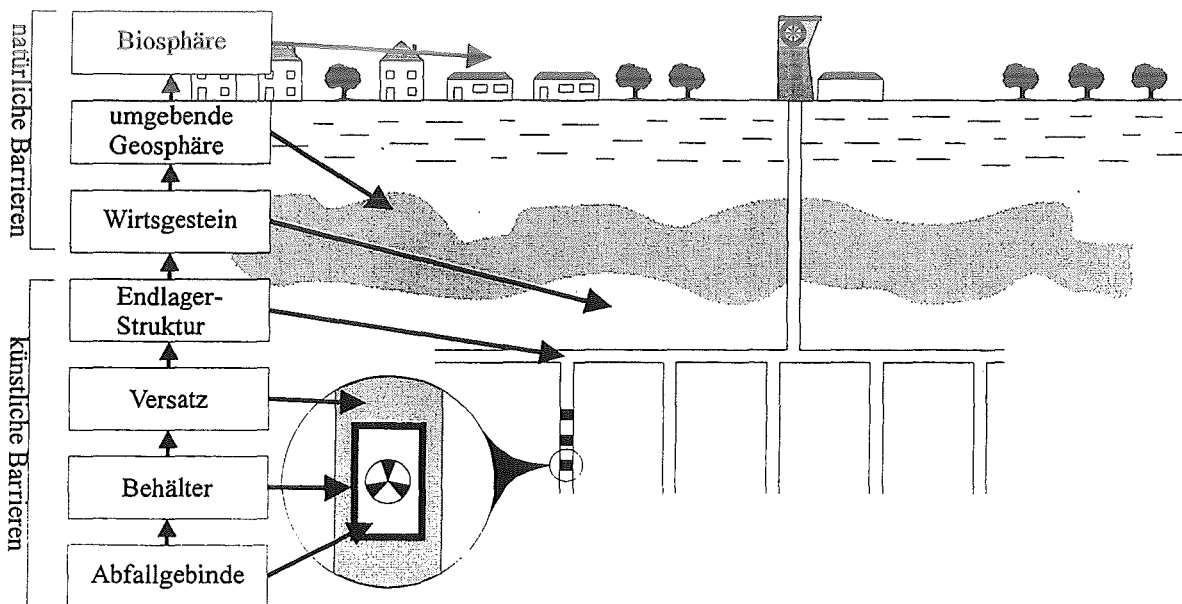


Abb.3: Das Multibarrierenkonzept in einem Endlager zum sicheren Einschluß des hochradioaktiven Abfalls

Bei den in der Bundesrepublik Deutschland herrschenden geologischen Voraussetzungen erweist sich die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzstöcken Nordwestdeutschlands als die am sichersten zu realisierende Möglichkeit. Sie wird bereits seit Mitte der 60er Jahre verfolgt und entsprechende Lagertechniken für schwach- und mittelaktive Abfälle im Steinsalzbergwerk Asse erprobt [13]. Gegenüber anderen Formationen bietet das Salzgestein als Endlagermedium die folgenden Vorteile:

- geringer Wasseranteil von typischerweise weniger als 1 Gew.-%
- hohe Standsicherheit von Grubenräumen auch ohne besonderen Ausbau
- geringe Permeabilität für Gase und Flüssigkeiten
- hohe Wärmeleitfähigkeit

Diesen Vorteilen steht ein schwaches Sorptionsvermögen von Steinsalz (Gorleben, Deutschland) gegenüber. Außerdem kann der in einem Störfallszenario unterstellte Wassereinbruch in den Salzstock zur Bildung von Salzsäure führen, die sich in der Nähe der metallischen Abfallbehälter als äußerst korrosiv erweist.

2.1.1 Langzeitgefährdung durch hochradioaktive Abfälle

Nach der Schließung eines Endlagers ist eine Gefährdung des Menschen durch die in den Abfällen enthaltenen Radionuklide nur denkbar, wenn sie nach Störfällen in der Lagerstätte in die Biosphäre gelangen und vom Menschen inkorporiert werden. Eine Inkorporation wäre z.B. durch kontaminiertes Trinkwasser oder radioaktiv verseuchte Nahrungsmittel möglich. In allen Fällen ist jedoch zuvor ein Wassereinbruch in das Endlager für den Transport der Radionuklide zum Menschen mittelbar oder unmittelbar erforderlich.

Das Gefährdungspotential von hochradioaktivem Abfall (High Level Waste, HLW) wird primär durch die Radioaktivität der Spaltprodukte bestimmt. Ihre Aktivität, insbesondere die der in diesem Zusammenhang bestimmenden Isotope Sr-90 und Cs-137, klingt nach 500 Jahren soweit ab, daß die Gefährlichkeit der Abfälle von diesem Zeitpunkt an überwiegend durch die Transuran-Isotope bestimmt wird, die während des Brennstoffeinsatzes im Reaktor durch Neutroneneinfang gebildet werden. Die Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität für verschiedene Nuklide. Sie wurde nach den ALI-Werten (Annual Limits of Ingestion) berechnet. Diese geben das Gefährdungspotential eines Radionuklids in Form der Wassermenge an, die dazu benötigt würde, seinen Anteil an einer Tonne abgebrannten Brennstoffs auf ein Maß zu verdünnen, das die Grenzwerte der internationalen Strahlenschutzkommission für die jährliche Aufnahme dieses Nuklids durch Ingestion nicht überschreitet [14].

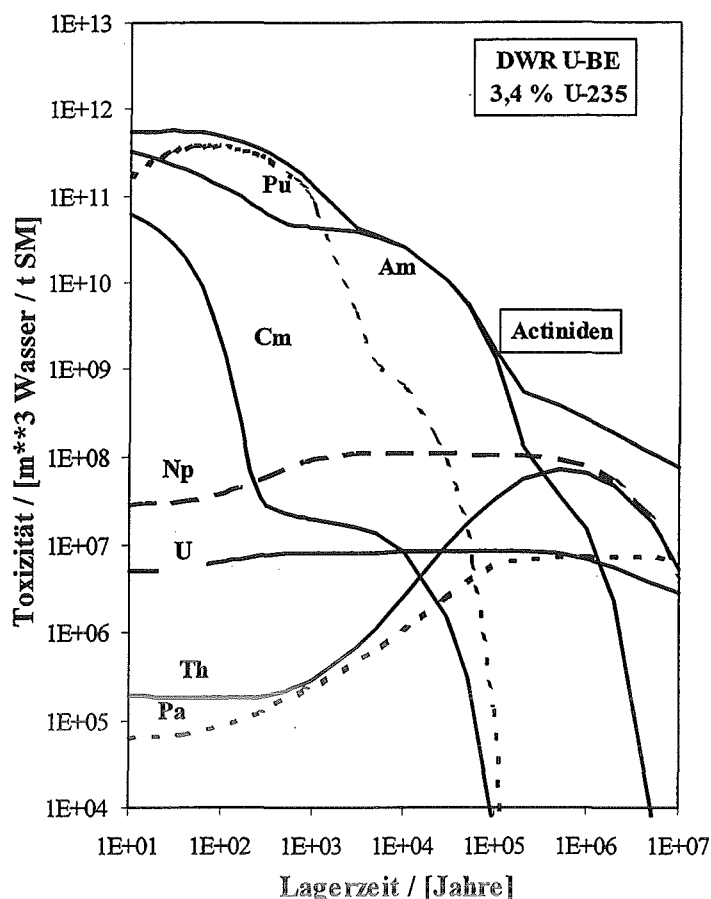


Abb.4: Radiotoxizitätsverlauf der wichtigsten Transurane in einem DWR-BE (3,4 Gew.-% U-235, 35 GWd/tSM) nach ALI [15]

Der Toxizitätsverlauf wird zunächst von den Isotopen des Americiums (Am-241, Am-243) und des Plutoniums (Pu-239, Pu-240, Pu-242) bestimmt. Nach ca. 1000 Jahren fällt die Plutoniumaktivität soweit ab, daß die Nuklide des Americiums das Hauptaktivitätsinventar tragen. Diese werden nach ca. 200000 Jahren durch Neptunium abgelöst, das bis zum vollständigen Zerfall des hochradioaktiven Abfalls nach 10^7 - 10^8 Jahren toxizitätsbestimmend bleibt. Eine Sonderrolle nehmen Thorium und Protactinium ein, die nach längeren Abklingzeiten aus dem im Abfall enthaltenen Uran (U-238) entstehen. Sie tragen über lange Zeiträume betrachtet ein ähnliches Aktivitätsinventar wie Neptunium.

2.2 Transmutation

Die derzeit weltweit jährlich produzierte Menge an abgebranntem Kernbrennstoff beläuft sich auf ca. 9000 t, wovon ungefähr die Hälfte der Wiederaufarbeitung mit dem Ziel der Uran- und Plutonium-Rückgewinnung zugeführt wird. Die Rückstände der Wiederaufarbeitung (HLW) werden verfestigt und für die Endlagerung vorbereitet. Die andere Hälfte des bestrahlten Brennstoffs wird derzeit zwischengelagert, um sie im Anschluß direkt in ein Endlager zu verbringen.

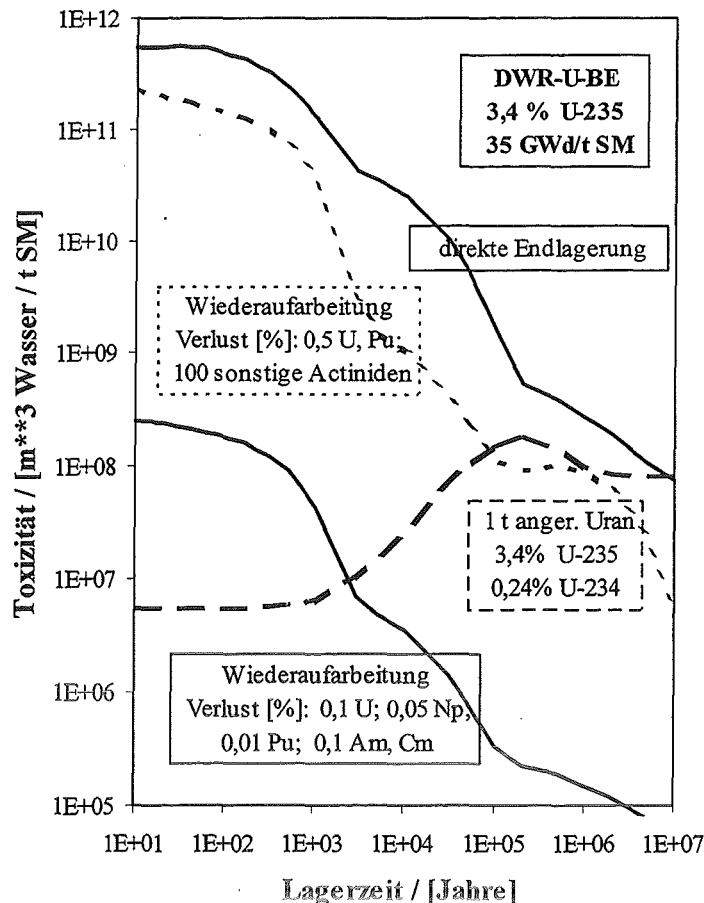


Abb.5: Zeitverlauf der Toxizität der Aktiniden bei verschiedenen Entsorgungsstrategien: Wiederaufarbeitung mit HAW-Verglasung, Direkte Endlagerung, Transmutation

Als Alternative zu diesen beiden Vorgehensweisen wird eine verbesserte Wiederaufarbeitung mit einer anschließenden Transmutation (engl.: Partitioning and Transmutation P&T) der hochradioaktiven Abfälle diskutiert [16].

Die Abbildung 5 zeigt die Entwicklung der Radiotoxizität bei allen drei möglichen Entsorgungsstrategien im Vergleich zur Aktivität 1 t angereicherten und nicht bestrahlten Urans. In einem technisch überschaubaren Zeitraum von 1000 - 2000 Jahren wird das Vergleichsniveau weder durch die direkte Endlagerung (erst nach ca. 10^7 Jahren) noch durch die herkömmliche Wiederaufarbeitung (erst nach ca. 10^5 Jahren) erreicht. Mittels Transmutation nach erfolgter Aktinidentrennung lässt sich, bei entsprechend niedrigen Verlustraten der chemischen Trennprozesse, das Vergleichsniveau bereits nach ca. 2000 Jahren unterschreiten. Eine Verkürzung dieses Zeitraums ist durch eine weitere Verringerung der Radionuklidverluste während der Wiederaufarbeitung zu realisieren.

2.2.1 Physikalische Aspekte der Transmutation

Die kernphysikalische Umwandlung langlebiger Aktiniden und Spaltprodukte in kurzlebige oder stabile Isotope kann sowohl durch Neutronen als auch durch Protonen induziert werden. Aufgrund höherer Wirkungsquerschnitte werden heutzutage in erster Linie Neutronen-induzierte Prozesse betrachtet. Die Umwandlung der bestrahlten Nuklide verläuft dabei entweder über Neutroneneinfang- oder Spaltprozesse. Als typisches Beispiel sind in Abbildung 6 die kernphysikalischen Vorgänge in einem Np-237-Isotop bei einer Exposition im thermischen Neutronenfeld dargestellt.

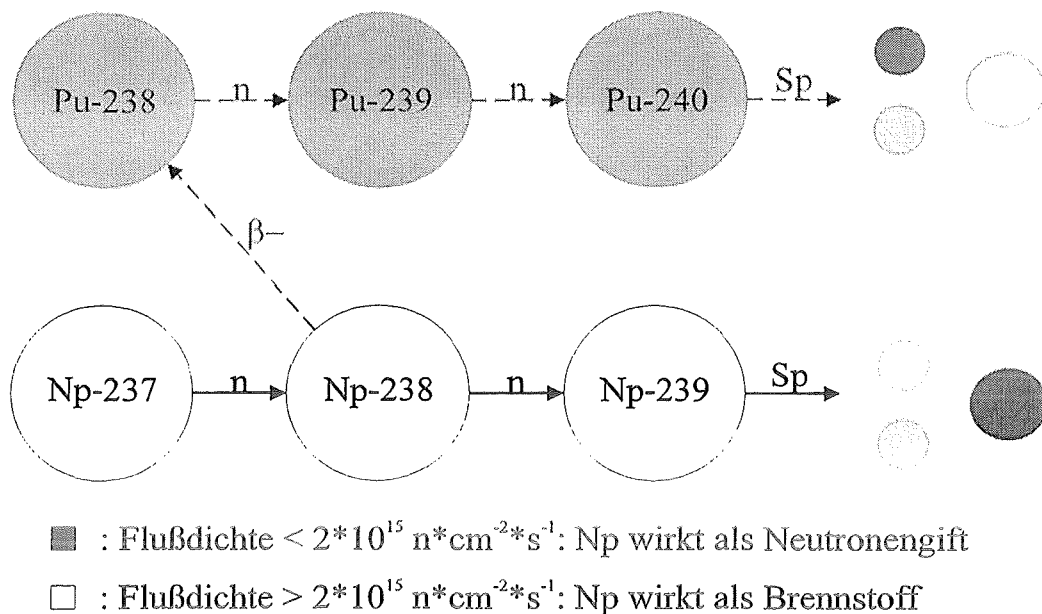


Abb.6: Transmutationsverhalten von Np-237 im thermischen Neutronenfeld

Durch den Einfang eines Neutrons wird Np-237 zunächst in das Isotop Np-238 überführt, das ein Schlüsselnuklid in der Neptuniumzerfallsreihe darstellt. In Abhängigkeit von der Neutronenflußdichte des umgebenden Feldes werden zwei verschiedene Wege bei weiteren Kernumwandlungen eingeschlagen. Dabei führt ein geringer Neutronenfluß ($< 2 \cdot 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) in die Plutonium-Zerfallsreihe, während hohe Flußdichten ($> 2 \cdot 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) eine Umwandlung in Np-239 bewirken. Obwohl am Ende beider Zerfallsreihen die angestrebte Kernspaltung steht, ist die Neutronenbilanz unterschiedlich. In einem thermischen Neutronenfeld geringer Flußdichte ist das Verhältnis absorbierter zu emittierter Neutronen bei Np-237 größer als eins. Das Isotop wirkt folglich als Neutronengift. Bei einer hohen Flußdichte dagegen ist seine Neutronenbilanz positiv. Es verhält sich demnach wie ein Kernbrennstoff.

Das Neutronenfeld und somit die Art der Umwandlung der zu transmutierenden Nuklide wird im wesentlichen durch die kerntechnische Anlage bestimmt, in der die Transmutation durchgeführt wird. Als mögliche 'Transmutationsmaschinen' sind Leichtwasser- und Schnelle

Brutreaktoren (kritische Systeme) sowie Protonenbeschleuniger-gekoppelte Anlagen (subkritische Systeme) vorgesehen. Funktionsweise, Vor- und Nachteile der verschiedenen Konzepte werden in [17, 18, 19] ausführlich diskutiert.

Je nach Anlage werden unterschiedliche Transmutationsraten erzielt. Eine vollständige und einheitliche Verbrennung der Gefahrennuklide bei einmaligem Bestrahlen ist allerdings nicht möglich. Daher ist eine mehrfache Rezyklierung und Wiederaufarbeitung der bestrahlten Bestandteile notwendig.

2.2.2 Chemische Aspekte der Transmutation

Eine Transmutation von Aktiniden und Spaltprodukten läßt sich nur nach einer annähernd quantitativen Abtrennung der entsprechenden Nuklide aus der Gesamtmasse des abgebrannten Kernbrennstoffs realisieren. Ca. 30 bis 40 verschiedene Spaltprodukte und Aktiniden im Brennstoff sowie sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften der zu transmutierenden Substanzen machen jedoch eine Bewältigung des Trennproblems mit Hilfe eines einzelnen Verfahrens unmöglich.

Betrachtet man nur die Aktiniden, so lassen sich drei wesentliche Anforderungen an die Trennchemie eines zukünftigen Wiederaufbereitungsverfahrens stellen:

- Verbesserung der Abtrennraten von **Uran und Plutonium** gegenüber dem gegenwärtig praktizierten Wiederaufbereitungsprozeß
- Eindeutige und quantitative Dirigierung des Neptuniums im Trennprozeß
- Trennung der dreiwertigen Aktiniden von den Lanthaniden

Die meisten der bislang entwickelten Verfahren basieren auf einer extraktiven Trennung [20]. Dabei wird fast ausnahmslos der PUREX-Prozeß, der das Kernstück der meisten weltweit betriebenen Wiederaufarbeitungsanlagen darstellt, zum Ausgangspunkt einer weiteren Aktinidenabtrennung gemacht.

2.3 Wiederaufarbeitung

Die Wiederaufarbeitung war ursprünglich entwickelt worden, um auf dem Hintergrund begrenzter natürlicher Uranvorkommen die im abgebrannten Kernbrennstoff enthaltenen Wertstoffe zu rezyklieren. Tabelle 1 zeigt beispielhaft für 1 t angereichertes Uran den nach dreijährigem Reaktoreinsatz in einem Druckwasserreaktor (Abbrand: 33 GWd/tSM) verbleibenden Wertstoffanteil von ca. 96 Gew.-%. Als Wertstoffe werden nicht gespaltenes Uran (U-235 und U-238) sowie das während der Reaktorbestrahlung entstehende Plutonium eingestuft.

Tab.1: Massenbilanz der wichtigsten Nuklide in 1 t DWR-Brennstoff vor und nach dem Reaktoreinsatz (3,3 Gew.-% U-235, 33 GWd/t_{SM})

vor dem Reaktoreinsatz			nach dem Reaktoreinsatz		
Element	Nuklid	Masse [kg]	Element	Nuklid	Masse [kg]
Uran	U-238	967	Uran	U-238	945
	U-235	33		U-236	4,2
				U-235	8,6
			Plutonium	Pu-239	5,3
				Pu-240	2,4
				Pu-241	1,2
			Transurane	Np-237	0,5
				Am-243	0,12
				Cm-244	0,05
			Spaltprodukte		32,5

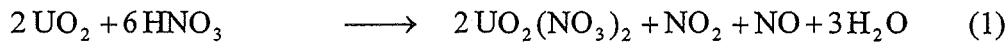
Ein weiteres Ziel der Wiederaufarbeitung ist die kontrollierte Abtrennung der bei der Kernspaltung entstehenden Spaltprodukte, um sie anschließend in eine endlagergerechte Form zu überführen. Rezykliertes Uran und Plutonium gelangen in den Brennstoffkreislauf zurück und werden dort wieder zu Brennstoff verarbeitet. Das Uran wird dabei nach erneuter Anreicherung als reiner Uranoxid- oder gemeinsam mit Plutonium als Mischoxid-Brennstoff (MOX) eingesetzt. In letzterem ersetzt das Plutonium das U-235 der 'normalen' UO₂-Brennelemente [13].

Um eine möglichst quantitative Abtrennung des Urans und des Plutoniums von den Spaltprodukten sowie den ebenfalls während der Reaktorbestrahlung entstehenden Transuranelementen zu erzielen, wurden in der Vergangenheit verschiedene physikalische und chemische Trennverfahren entwickelt [21]. Inzwischen hat sich weltweit der PUREX-Prozeß (Plutonium Uranium Recovery by Extraction) durchgesetzt, der auch in den derzeit in Frankreich (Cap La Hague) und England (Sellafield) betriebenen Wiederaufarbeitungsanlagen angewandt wird. Eine eingehende Beschreibung des Prozesses erfolgt in [21, 22, 23]. Im folgenden Abschnitt sollen daher lediglich die wichtigsten Verfahrensschritte kurz erläutert werden.

2.3.1 Der PUREX-Prozeß

Grundlage dieses schematisch in Abbildung 7 dargestellten Trennverfahrens ist eine Gegenstromextraktion, welche mit Tri-n-butylphosphat (TBP), gelöst in einem inerten Verdünnungsmittel (Dodekan) arbeitet. Dabei wird die Fähigkeit des TBP, vier- und sechswertige Metallnitrats zu extrahieren, ausgenutzt, die zuerst von Warf et al. entdeckt wurde [24]. Die

zur Extraktion notwendige Überführung der metallischen - oder oxidischen Brennstoffe in eine homogene wäßrige Phase erfolgt im sog. Auflöser. In dieser Prozeßstufe werden Brennstoff, Spaltprodukte sowie weitere bei der Bestrahlung im Reaktor entstandene Aktiniden (Transurane) in siedender Salpetersäure gelöst. Die Auflösung des Urandioxids erfolgt dabei entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung.



Die entstehenden nitrosen Gase werden unter Einblasen von Luft und Entgegenleiten von verdünnter Salpetersäure zu HNO_3 rekombiniert und aus dem Abgas ausgewaschen [22]. Die bei der Auflösung freigesetzten gasförmigen und leicht flüchtigen Spaltprodukte gelangen ebenfalls in den Abgasstrom, aus dem sie bis auf die zulässigen Konzentrationen ausgefiltert werden. Um eine möglichst vollständige Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs zu erzielen, wird die Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Salpetersäure während des Prozesses von anfänglich 6 mol/l auf schließlich 2 mol/l gesenkt. Teilweise dennoch schwerlösliche Plutoniumdioxidreste können durch die Zugabe katalytisch wirkender Mengen an Flußsäure in Lösung gebracht werden. Die Gegenwart dieser stark korrosiven, anorganischen Säure hat sich jedoch in der Vergangenheit häufig als nachteilig erwiesen.

Die Gewinnung eines reinen Uran- bzw. Plutoniumprodukts aus dem salpetersauren Medium geschieht in mehreren Schritten. In einem ersten Extraktionszyklus erfolgt eine Kodekontamination beider Wertstoffe von den Spaltprodukten und den übrigen Aktiniden. Die Extraktion von Uran und Plutonium mittels TBP aus einer ca. 2-3M salpetersauren Lösung beruht auf der Bildung stabiler Komplexe der vier- bzw. sechswertigen Metallnitrats mit dem Phosphorsäureester. Diese Komplexe haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{M}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4(\text{TBP})_2$ sowie $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ [25].

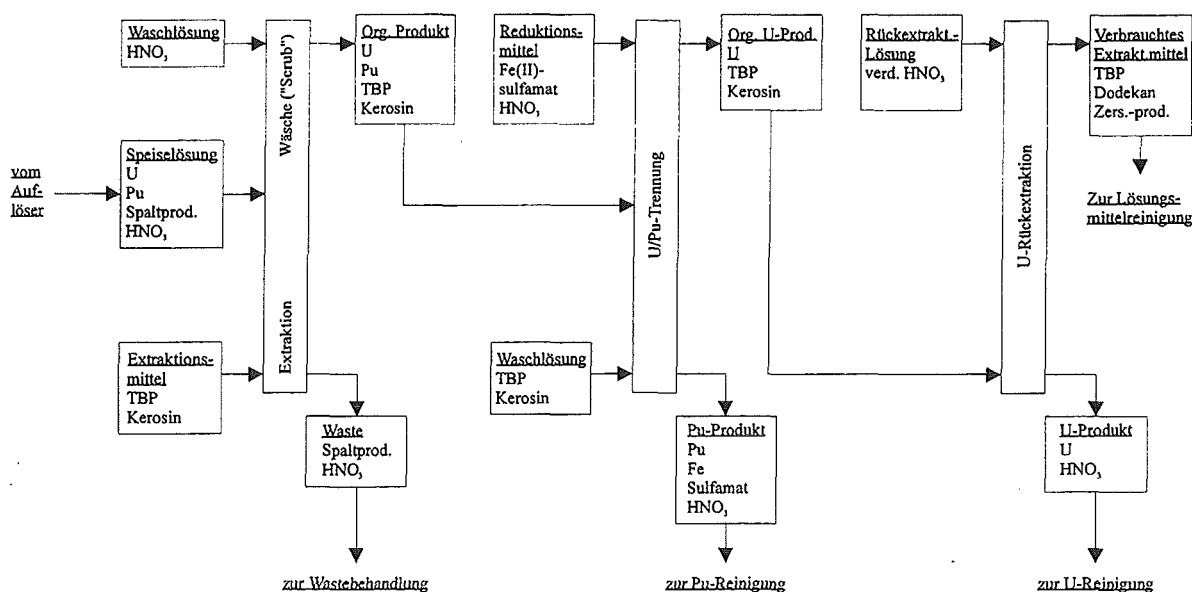


Abb.7: Prinzipfließschema eines PUREX-Extraktionszyklus, dargestellt mit stehenden Extraktionsapparaten (Extraktionskolonnen)

Aufgrund der relativ großen Alkylgruppen des TBP sind sie organophil und somit gut im organischen Lösungsmittel löslich. Der Extraktionsvorgang für Uran entspricht der folgenden Reaktionsgleichung:



Die Vollständigkeit der Abtrennung wird durch die Dekontaminationsrate beschrieben. Diese gibt das prozentuale Verhältnis der Wertstoffkonzentrationen zwischen dem organischen Produkt und der Speiselösung an. Die in den französischen Wiederaufarbeitungsanlagen im ersten Extraktionszyklus typischerweise erzielten Dekontaminationsraten liegen zwischen 97 % und 98 % [26].

Ein zweiter Extraktionsschritt sorgt bei der Wiederaufarbeitung für eine Trennung des Uran- und des Plutoniumstroms. Dabei wird durch die Zugabe von Hydrazin-stabilisiertem U(IV)-Nitrat eine selektive Reduktion von Pu(IV) zu nicht mit TBP extrahierbarem Pu(III) erreicht [27]. Auf diese Weise kommt es zu einer neuen Phasenverteilung, bei der das TBP-komplexierte Uranylinitrat in der organischen Phase verbleibt, während nur schwer komplexierbares Pu(III) in die zugesetzte salpetersaure Phase wechselt. Nach der Phasentrennung werden sowohl das Uran, als auch das Plutonium einer Feinreinigung unterzogen. Die Reinigung beider Wertstoffe erfolgt über mehrere hintereinandergeschaltete Extraktions- und Reextraktionsschritte, in deren Verlauf je nach Art der noch vorhandenen Verunreinigungen Chemikalien zugesetzt werden, die eine oxidative oder reduktive Abtrennung derselben bewirken.

Sowohl Uran als auch Plutonium verlassen die Wiederaufarbeitungsanlage i. d. R. in Form von Nitratsalzlösungen, aus denen sie durch Fällung und anschließende Kalzinierung in die für die MOX-Brennelementherstellung benötigten Oxide umgewandelt werden können. Uran, das für Uran-Brennelemente verwendet werden soll (WAU-BE) muß jedoch zunächst angereichert werden. Zu diesem Zweck wird es in das leicht sublimierbare Uranhexafluorid (UF_6) konvertiert.

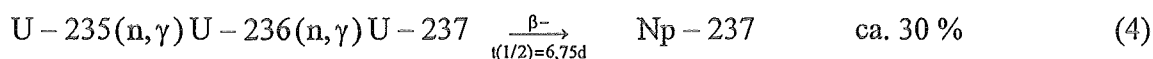
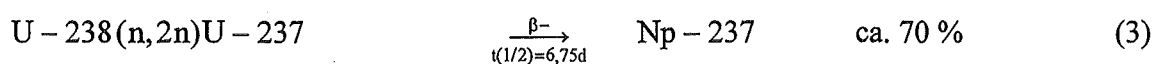
Die als Wiederaufarbeitungsabfälle anfallenden Spaltprodukt- und Transuran-haltigen wäßrigen Lösungen werden eingedampft und getrocknet bevor sie durch eine Verglasung in eine endlagerungsfähige Form überführt werden [28].

3 Problemstellung

Eine Überarbeitung des derzeit gängigen Verfahrens zur Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente ist nicht nur für eine erfolgreiche Transmutation, sondern auch für ein sicheres 'Nuclear Waste Management' von Bedeutung. Das primäre Ziel einer Steigerung der Abtrennraten für Uran und Plutonium während der chemischen Trennung führt unausweichlich zu einer Auseinandersetzung mit der Rolle des Neptuniums im PUREX-Prozeß.

3.1 Neptunium

Neptunium, dessen Isotop Np-237 eines der langlebigsten Nuklide der Transuranelemente darstellt ($t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ a), entsteht als Nebenprodukt bei der Bestrahlung von Uran-Brennelementen in konventionellen Reaktoren [29].



Seit seiner Entdeckung durch Mc Millan und Abelson im Jahr 1940 [30] wurde eine Vielzahl von Verfahren zur Isolierung und Reinigung des Neptuniums aus bestrahltem Kernbrennstoff entwickelt [31, 32]. Dabei machte sich neben der Problematik eines geeigneten Trennverfahrens die schwierige quantitative Handhabbarkeit des Aktinids bemerkbar, die auf sein labiles Redoxverhalten zurückzuführen ist.

Ähnlich wie Uran und Plutonium tritt Neptunium in verschiedenen Oxidationsstufen auf. Von den fünf bekannten Wertigkeitsstufen (III, IV, V, VI, VII) bildet fünf-, sechs- und siebenwertiges Neptunium (Tabelle 2) analog zu Uran und Plutonium Neptonyl-Komplexe mit zwei bzw. drei Sauerstoffatomen (NpO_2^+ , NpO_2^{2+} , NpO_3^+).

Tab.2: Übersicht über bekannte Neptunium-Oxidationsstufen in sauren wäßrigen Medien

Oxidationsstufe	Ion	Farbe in saurer Lösung
III	Np^{3+}	blau/violett
IV	Np^{4+}	gelb-grün
V	NpO_2^+	grün
VI	NpO_2^{2+}	rosa-rot
VII	NpO_3^+	braun-rot

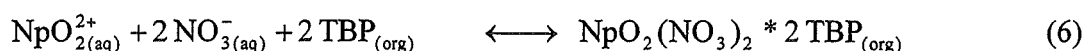
Die in wäßrigen Medien stabilen Oxidationsstufen Np(IV), Np(V) und Np(VI) ähneln in ihren chemischen Eigenschaften denen des Urans, was sich insbesondere in ihrem Extraktionsverhalten zeigt. Während die niedrigeren Wertigkeitsstufen relativ schwache

Komplexe mit gängigen Extraktionsmitteln wie z.B. Isobutylketon bilden, läßt sich Np(VI) aus Nitratsalzlösungen ähnlich gut extrahieren wie U(VI). Die schlechtesten Verteilungskoeffizienten weist dagegen fünfwertiges Neptunium auf, wie ein Blick auf die Extraktionseigenschaften mit dem im PUREX-Prozeß verwendeten TBP beweist. Die in Tabelle 3 dargestellten Verteilungskoeffizienten D geben das Konzentrationsverhältnis zwischen der organischen - und der wäßrigen Phase für die einzelnen kationischen Spezies in Abhängigkeit von der Säurestärke der Speiselösung an.

Tab.3: Verteilungskoeffizienten für die Extraktion von Neptunium mit 30 Vol.-% TBP in Kerosin [31]

[HNO ₃] (mol/l)	D(NpIV)	D(NpV)	D(NpVI)
1	0,4	0,01	5
2	1,4	0,01	11
3	2,9	0,01	17
4	4,8	0,01	20

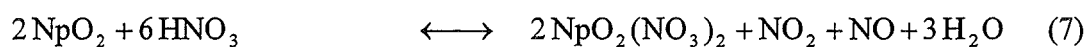
Die mit zunehmender HNO₃-Konzentration steigenden Verteilungskoeffizienten des vier- und sechswertigen Elements sind auf eine Verschiebung des jeweiligen Extraktionsgleichgewichts zurückzuführen [33].



Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der einzelnen Oxidationsstufen führen zu einer unkontrollierten Verteilung des Neptuniums bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen.

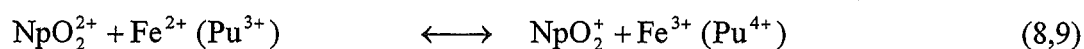
3.2 Verhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Uran-Brennelemente

Die oxidierenden Bedingungen bei der Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs in Salpetersäure zu Beginn der Wiederaufarbeitung überführen das anfänglich vierwertige Neptunium fast vollständig in seine höchste Oxidationsstufe¹ [5].

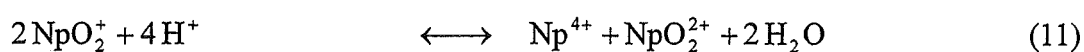
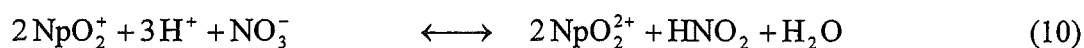


¹ Np(VII) wird trotz der stark oxidierenden Bedingungen der Brennstoffauflösung in siedender, konzentrierter Salpetersäure nicht nachgewiesen.

Die Anwesenheit reduzierender Substanzen während des nachfolgenden extraktiven Trennprozesses führen zu einer partiellen Reduktion von Np(VI) zu Np(V). Als Beispiel soll die Reaktion des Aktinids mit Fe(II) oder Pu(III) gelten.

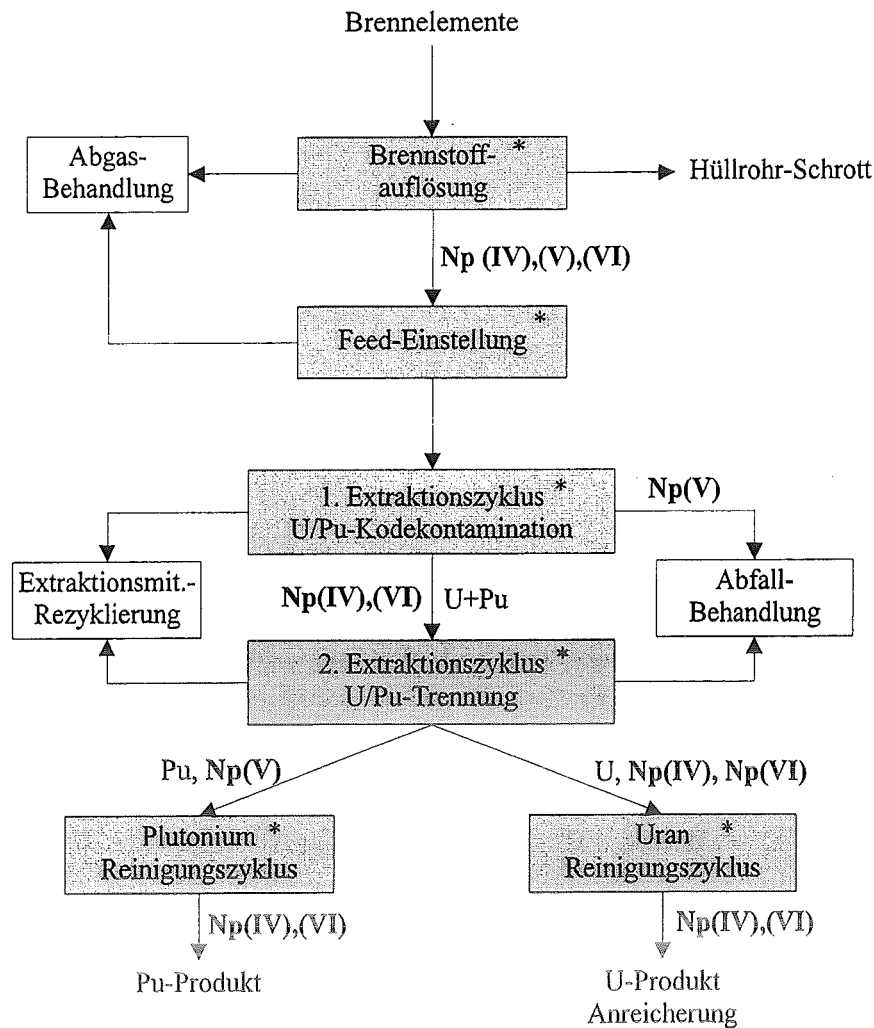


Weiterhin beeinflussen die durch Radiolyse der Salpetersäure entstehende Salpetrige Säure sowie eine bei zunehmender Säurestärke fortschreitende Disproportionierung das Redoxverhalten des Transuranelements.



Aufgrund dieser Einflüsse stellt sich in der nitrathaltigen wäßrigen Lösung ein Gleichgewicht zwischen den drei Oxidationsstufen Np(IV), Np(V) und Np(VI) ein, das im weiteren Verlauf des chemischen Trennverfahrens in Abhängigkeit von verschiedenen Prozeßparametern verändert werden kann.

Trennprobleme erwachsen aus den oben dargestellten unterschiedlichen Extraktionseigenschaften der drei Oxidationsstufen gegenüber dem beim PUREX-Prozeß als Extraktionsmittel verwendeten Tri-n-butylphosphat (TBP). Während Np(V) als nicht extrahierbar gilt, lassen sich sowohl Np(IV) als auch Np(VI) mit TBP aus salpetersauren Lösungen abtrennen [29]. Dies hat zur Folge, daß bereits ein Teil des Neptuniums in der organischen Phase des ersten Extraktionszyklus des PUREX-Prozesses angereichert wird, während der Rest in der Spaltproduktlösung verbleibt. Durch die fortlaufende Beeinflussung und damit verbundene Neueinstellung des Neptunium-Oxidationsstufengleichgewichts kommt es auch bei der nachfolgenden Trennung des Uran- und des Plutoniumstroms zu einer weiteren Aufteilung der noch vorhandenen Neptuniummengen. Selbst während der Feinreinigung im dritten - bzw. vierten Extraktionszyklus gelingt keine quantitative Abtrennung des Transuranelements von den Wertstoffen, so daß das fertige, die Wiederaufarbeitungsanlage verlassende Uran- bzw. Plutoniumprodukt eine deutliche Neptuniumverunreinigung aufweist. Einen Überblick über die Neptuniumverteilung während der gesamten Wiederaufarbeitung von abgebranntem Uranbrennstoff gibt die Abbildung 8. Sie zeigt ebenfalls die sich in den einzelnen Phasen anreichernden Oxidationsstufen des Aktinids.



*: jeweils Neueinstellung eines Np-Oxidationsstufengleichgewichts

Abb.8: Schematische Darstellung der Verteilung von Neptunium über die verschiedenen Produktströme einer Wiederaufarbeitungsanlage nach dem PUREX-Verfahren

3.3 Möglichkeiten einer verbesserten Prozeßsteuerung im Sinne einer quantitativen Neptuniumabtrennung

Eine verbesserte Wiederaufarbeitung mit dem Ziel einer vollständigen Wertstoffrückgewinnung verbunden mit einer selektiven Transurantrennung hat zwangsläufig die quantitative Dirigierung des Neptuniums in einen definierten Produktstrom zum Ziel. Eine solche Zielsetzung muß sich zunächst mit einer Vereinheitlichung des Neptuniumextraktionsverhaltens im ersten Extraktionszyklus des PUREX-Prozesses beschäftigen. Dies ist nur durch eine gezielte Beeinflussung des Oxidationsstufengleichgewichts des Transuranelements im Feed des Extraktionsprozesses zu erreichen. Die zukünftige Prozeßführung beinhaltet demnach zwei Optionen, die vergleichend in Abbildung 9 dargestellt sind.

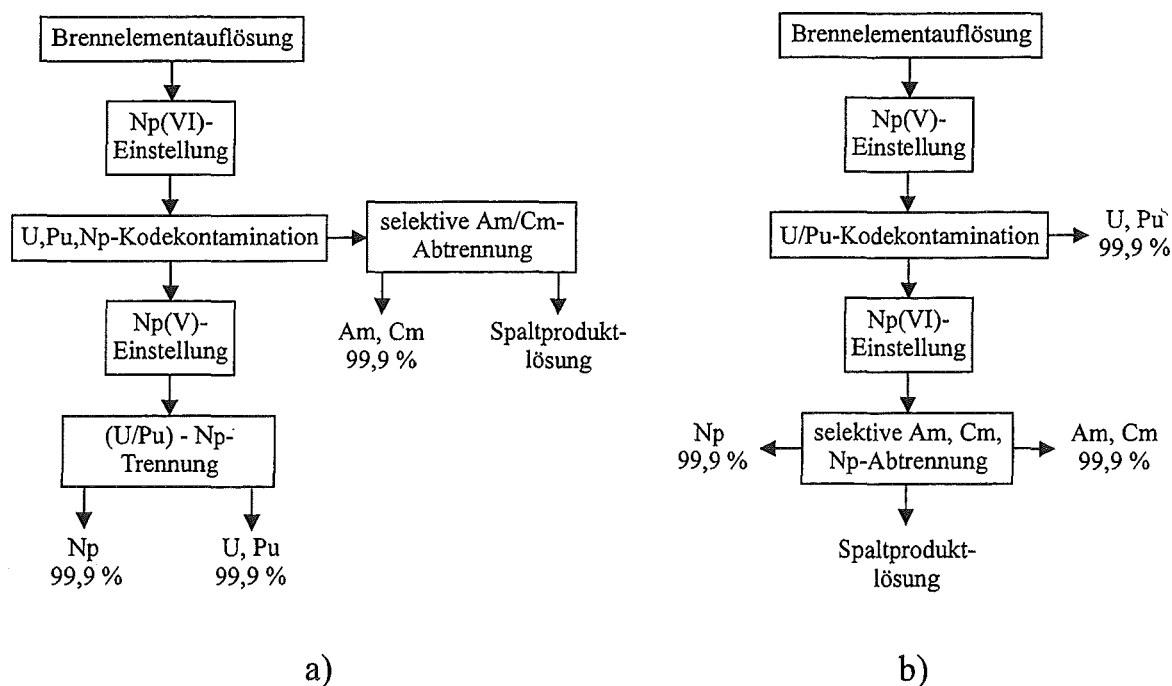


Abb.9: Möglichkeiten der Vereinheitlichung des Extraktionsverhaltens von Neptunium im ersten Extraktionszyklus der Wiederaufarbeitung

Die erste Möglichkeit a) einer Neptunium-Dirigierung im Trennprozeß beinhaltet zunächst seine vollständige Kodekontamination zusammen mit Uran und Plutonium. Diese könnte aufgrund der Extraktionseigenschaften der vierten und sechsten Wertigkeitsstufe des Aktinids durch eine quantitative Oxidation zu Np(VI) oder Reduktion zu Np(IV) sichergestellt werden. In einem weiteren Schritt wäre die Abtrennung des Neptuniums von Uran und Plutonium zu gewährleisten, um einerseits eine Verunreinigung der Wertstoffprodukte zu verhindern und um das Neptunium andererseits für eine mögliche Transmutation bereitzustellen.

Eine Reduktion des Aktinids zu Np(IV) vor dem ersten Extraktionszyklus führt unweigerlich zu einer Beeinflussung des Plutonium-Redoxgleichgewichts in der Brennstofflösung [34]. Aufgrund ähnlicher Potentiale in salpetersauren Lösungen ist dies mit einer partiellen Umwandlung des Plutoniums zu Pu(III) verbunden, dessen niedriger Verteilungskoeffizient im Salpetersäure/TBP-System zu einer deutlichen Verschlechterung der Plutonium-Abtrennraten führen würde.

Die Oxidation zu Np(VI) setzt bislang die Verwendung starker Oxidationsmittel voraus. Vor allem zu analytischen Zwecken verwendete Reagenzien sind z.B. Ce(IV) oder BrO_3^- [35], von denen ersteres als Spaltprodukt in der Brennstofflösung enthalten ist. Die Gegenwart dieser Oxidationsmittel läßt jedoch eine verstärkte Korrosion der Anlagenteile der Wiederaufarbeitungsanlage erwarten. Gleichzeitig ist mit einer erhöhten Bildung von leicht flüchtigem radioaktivem RuO_4 (Ru-107) zu rechnen [36].

Als zweite Möglichkeit b) einer Neptunium-Dirigierung bietet sich eine Komproportionierung des Transuranelements zu Np(V) an, wodurch zunächst eine Koextraktion mit Uran und Plutonium verhindert würde. Diese Prozeßführung könnte einerseits die geforderte Reinheit

der die Wiederaufarbeitungsanlage verlassenden Wertstoffe garantieren, während gleichzeitig die Option einer späteren Isolierung des Neptuniums mit anderen Transuranen aus der Spaltproduktlösung zum Zwecke der Transmutation offengehalten würde. Obwohl dabei die Verwendung starker Oxidations- oder Reduktionsmittel ausgeschlossen werden kann, ist auch für diese Prozeßvariante der mögliche Einfluß auf das Plutonium-Redoxgleichgewicht zu klären. Weiterhin muß Np(V) während der verschiedenen Extraktionsschritte so stabilisiert werden, daß eine nachträgliche Wiedereinstellung eines Oxidationsstufengleichgewichts ausgeschlossen werden kann. Das macht den Zusatz von Stabilisierungsreagenzien zur Brennstofflösung notwendig. Ihre Wirkungsweise besteht in der Unterdrückung der das Neptunium-Redoxgleichgewicht beeinflussenden Substanzen. Um eine zusätzliche Salzfracht und damit eine Volumenvergrößerung des radioaktiven Abfalls zu vermeiden, soll als Vorgabe für zugesetzte Stabilisatoren das **CHNO-Prinzip** gelten. Danach ist bei der Abfallbehandlung darauf zu achten, daß sämtliche, der Brennstofflösung zugesetzten Stoffe durch eine Verbrennung in einfache, nicht toxische Substanzen wie Wasser, Stickstoff oder Kohlendioxid überführt werden können. Dies setzt die Verwendung möglichst einfacher Verbindungen voraus, deren Molekülgerüst sich aus den Elementen Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Stickstoff N und Sauerstoff O zusammensetzt.

3.4 Zielsetzung der Arbeit

Um das Extraktionsverhalten von Neptunium während des ersten Extraktionszyklus des PUREX-Prozesses genauer beurteilen zu können, ist zunächst eine eingehende Beschäftigung mit dem Redoxverhalten des Transuranelements in der salpetersauren Brennstofflösung notwendig. Diese Untersuchungen sollten von der Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs in Salpetersäure ausgehen und die Zusammensetzung des sich in der Feedlösung der Extraktion einstellenden Oxidationsstufengleichgewichts beleuchten. Dabei interessiert besonders die Verschiebung dieses Gleichgewichts unter dem Einfluß verschiedener Prozeßparameter (Säurekonzentration, Temperatur). Im Sinne einer Vereinheitlichung seines Extraktionsverhaltens ist dann die Möglichkeit einer Valenzkomproportionierung von Neptunium zu untersuchen. Dabei soll ein geeignetes Verfahren entwickelt werden, das eine möglichst vollständige Umwandlung des Neptuniums in seine fünfwertige Oxidationsstufe ermöglicht. Weiterhin ist das Problem der längerfristigen Valenzstabilisierung von Np(V) zu lösen.

Als Grundlage dieser Untersuchungen ist die Bereitstellung eines analytischen Routineverfahrens notwendig, das die quantitative Bestimmung der drei Neptunium-Oxidationsstufen in einer salpetersauren Lösung ermöglicht. Dazu gehört ferner die Herstellung und Stabilisierung von Stammlösungen der reinen Neptunium-Wertigkeitsstufen. Sämtliche bei der Lösung der vorangenannten Problemstellungen eingesetzten Chemikalien sollten außerdem dem CHNO-Prinzip entsprechen, sofern ihr späterer Einsatz bei der Behandlung realer, nuklearer Abfallströme geplant ist.

4 Experimenteller Teil

4.1 Aufbau des α -Labors

Sämtlicher Umgang mit radioaktivem Material erfolgte in zwei speziell angefertigten Glove-Boxen (Handschuhkästen) des Forschungszentrums Jülich (Abbildung 10). Gas- und Wasseranschlüsse in der Boxenwand ermöglichten die Zu- und Abfuhr von Reaktionsgasen sowie die Versorgung mit Kühlmitteln. Als Zugang zu den Boxen sowie deren Verbindung untereinander diente ein Zweideckelschleusensystem. Innerhalb des Systems wurde ein Unterdruck eingestellt, der ein Entweichen radioaktiver Partikel beim Ein- und Ausschleusen von Material oder Proben verhinderte. Zur Begrenzung einer möglichen Kontamination wurden Experimente, bei denen die Gefahr einer Nuklidfreisetzung bestand, in einer Box durchgeführt, die keinen direkten Schleusenanschluß zur Laborumgebung besaß. Die zweite Box diente zum Auf- und Umbau von Apparaturen, zur Probenvorbereitung sowie zur Lagerung aktiver und aktivierter Materialien.

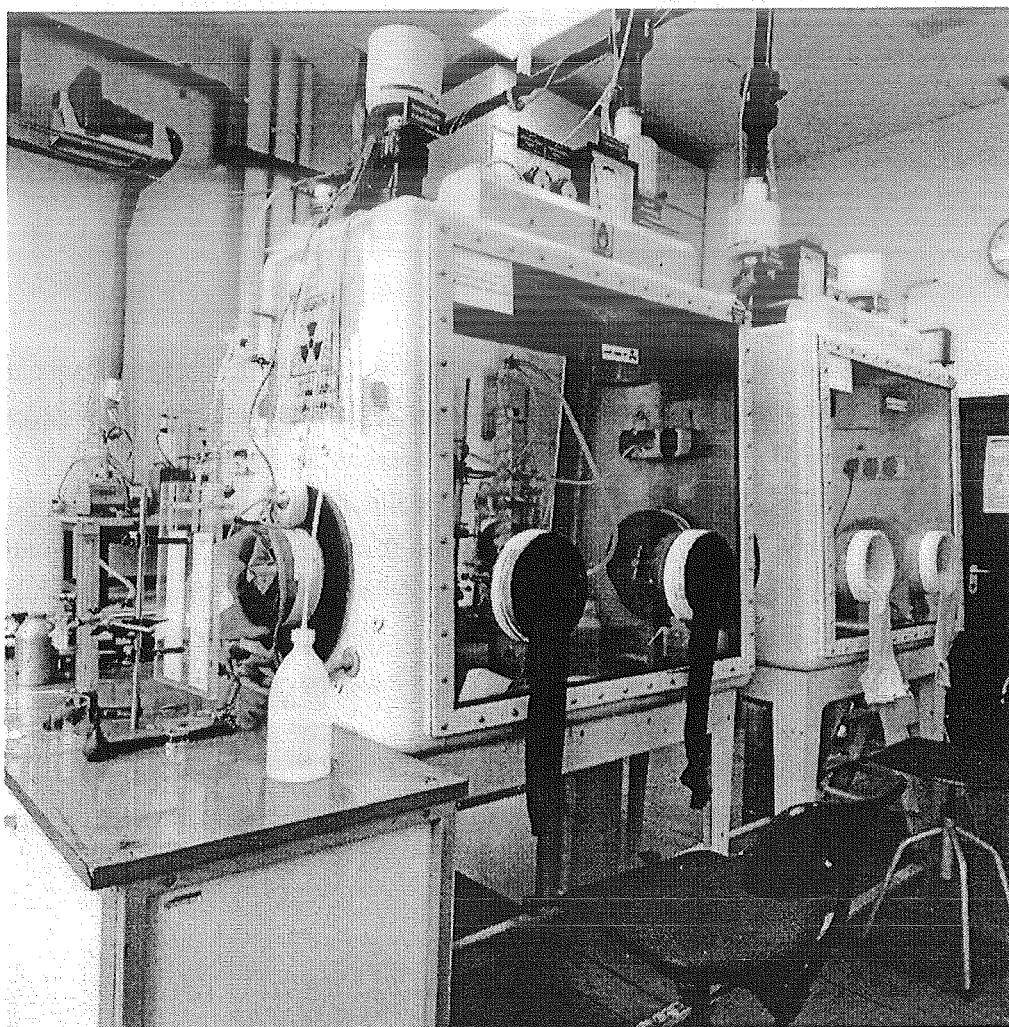


Abb.10: Glove-Boxen zur Durchführung der Versuche mit α -Aktivität

Die Gesamtaktivität der in den Handschuhkästen gehandhabten Substanzen betrug maximal 7,8 MBq. Radioaktive Abfälle, die während der Experimente entstanden, wurden jeweils getrennt gesammelt, rezykliert (wäßrige und organische Np-Lösungen) oder entsprechend den Vorschriften zur Beseitigung radioaktiver Abfälle entsorgt.

Die Vorbereitung von Proben für radiometrische Messungen, chromatographische Trennungen von Neptunium-Oxidationsstufengemischen sowie 'kalte' Versuche wurden außerhalb der Glove-Boxen im Abzug durchgeführt. Die dazu notwendigen aktiven Proben besaßen eine maximale Aktivitätskonzentration von ca. 1000 Bq/ml. Sie wurden innerhalb der Handschuhkästen vorbereitet und in luftdichte Probenflaschen abgefüllt. Nach dem Ausschleusen wurden sie bis zu ihrer Verwendung hinter einer Bleiabschirmung gelagert. Die für aktive Versuche im Abzug entnommenen Mengen enthielten maximal 100 Bq.

4.2 Herstellung der Np-Stammlösungen

Das für die praktischen Arbeiten verwendete Neptuniumisotop Np-237 (α -Strahler mit $E_\alpha = 4,78$ MeV, $t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ a) wurde in Form des vierwertigen Oxids NpO_2 von der Firma Amersham-Buchler (Braunschweig) bezogen. Vor Beginn der experimentellen Untersuchungen wurden 0,342 g (7,8 MBq) der Substanz unter vorsichtigem Erwärmen in Salpetersäure gelöst. Aus der konzentrierten salpetersauren Neptuniumlösung wurden dann drei Stammlösungen der reinen Neptunium-Wertigkeitsstufen hergestellt.

4.2.1 Herstellung einer Np(IV)-Stammlösung

Ca. 5 ml der Neptuniumausgangslösung wurden bis auf wenige ml eingeeengt und anschließend mit einem Überschuß frisch hergestellter 7M HNO_3 auf 20 ml verdünnt. Nach der Zugabe von 0,5 ml einer 4,55M N_2H_4 -Lösung erwärmte man das Gemisch für 1 bis 2 Stunden auf 80-90°C (kein Sieden). Der Np(IV)-Gehalt lag nach dem Abkühlen bei ca. 90 %. Eine annähernd 100 %ige Np(IV)-Lösung konnte durch die Extraktion mit einer 0,5M Thenoyltrifluoraceton (TTA)-Lösung in Xylol erreicht werden. Dazu wurde die Salpetersäurekonzentration der Ausgangslösung durch Verdünnen zunächst auf 1 mol/l eingestellt. Nach der Extraktion mit einem gleichen Volumen an 0,5M TTA/Xylol wurde Np(IV) aus der organischen Phase mit 7M HNO_3 /0,1M N_2H_4 -Lösung selektiv reextrahiert.

Die reine, stark konzentrierte (10,82 mg/ml) Np(IV)-Lösung wies eine rot-braune Farbe auf und konnte über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei Raumtemperatur stabilisiert werden.

4.2.2 Herstellung einer Np(V)-Stammlösung

Ca. 5 ml der aus der NpO_2 -Auflösung resultierenden Ausgangslösung wurden auf einen Salpetersäuregehalt von 0,1 mol/l verdünnt. Durch die Zugabe einer 0,48M NH_4NO_2 -Lsg. wurde die HNO_2 -Konzentration auf ca. 0,01 mol/l gebracht. Nach halbstündigem Erwärmen

auf ca. 70°C (kein Sieden) ließ man die Lösung auf der Heizplatte abkühlen. Eine Oxidationsstufenanalyse ergab einen Np(V)-Gehalt von $\geq 99\%$. Die hellgrüne Lösung besaß eine Neptuniumkonzentration von 4,81 mg/ml und war bei Raumtemperatur über mehrere Monate stabil.

4.2.3 Herstellung einer Np(VI)-Stammlösung

Ca. 5 ml der Neptuniumausgangslösung wurden bis zur völligen Trockenheit eingedampft und anschließend auf der Heizplatte gebrannt (ca. 350°C - 400°C). Den möglichst noch heißen Rückstand nahm man mit einer 7M HNO₃/0,01M CO(NH₂)₂-Lösung auf und verdünnte ihn schnell auf eine Säurekonzentration ≤ 1 mol/l. Die hellgelbe Lösung enthielt eine Neptuniumkonzentration von 4,36 mg/ml und wies einen Np(VI)-Gehalt von $\geq 90\%$ auf. Sie wurde unter Lichtausschluß mehrere Monate lang bei Raumtemperatur gelagert (Eine weitere Anreicherung des Np(VI)-Gehalts gelang nicht.).

4.2.4 Herstellung verdünnter Standardlösungen für chromatographische Trennungen

Np(IV)

In einem 10 ml Meßkolben wurden 5 ml einer 2M HNO₃ und 220 µl einer 4,55M N₂H₄-Lsg. mit 100 µl der Np(IV)-Stammlösung versetzt. Anschließend wurde bis zur Randmarkierung mit 2M HNO₃ aufgefüllt.

Np(V)

210 µl einer 0,48M NH₄NO₂-Lösung wurden in einem 10 ml Meßkolben mit 0,1M HNO₃ bis zum Eichstrich aufgefüllt. Nach kräftiger Durchmischung wurden ca. 5 ml der Lösung in ein Vorratsgefäß abgegossen. Nach der Zugabe von 100 µl der Np(V)-Stammlösung füllte man mit der Ausgangslösung erneut bis zum Eichstrich auf.

Np(VI)

In einem 10 ml Meßkolben wurden 5 ml einer 2M HNO₃/ 0,05M CO(NH₂)₂-Lösung mit 100 µl der Np(VI) Stammlösung versetzt und dann erneut mit 2M HNO₃/ 0,05M CO(NH₂)₂ aufgefüllt.

4.3 Trennung von Neptunium-Oxidationsstufengemischen

4.3.1 Extraktive Trennungen

100 µl einer Neptuniumprobe (Gesamtaktivität ca. 500 Bq) wurden in einem Zentrifugenröhrchen mit 2 ml einer 1M HNO₃/ 0,1M CO(NH₂)₂-Lösung versetzt. Die Lösung wurde 10 min mit dem gleichen Volumen einer 0,5M TTA/ Xylol-Lösung ausgeschüttelt. Nach kurzem Zentrifugieren wurden die Phasen getrennt und auf ihren α -Aktivitätsgehalt untersucht. Die Aktivität der TTA-Phase entsprach dem Np(IV)-Anteil in der Ausgangsprobe.

In einer analog durchgeführten Trennung wurde eine zweite Probe mit einer 0,1M Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO)/ Xylol-Lösung 5 min lang extrahiert. Die Aktivität der wässrigen Phase der zweiten Extraktion entsprach der Np(V)-Konzentration im Ausgangsgemisch. Die gesamte Oxidationsstufenverteilung der Probe konnte aus den in beiden Extraktionen ermittelten Aktivitätsverteilungen berechnet werden.

4.3.2 Extraktionschromatographische Trennungen

Extraktionschromatographische Trennungen von Neptunium-Oxidationsstufengemischen wurden im analytischen Maßstab auf industriell hergestellten Säulenmaterialien der Firma Eichrom durchgeführt (Abbildung 11).

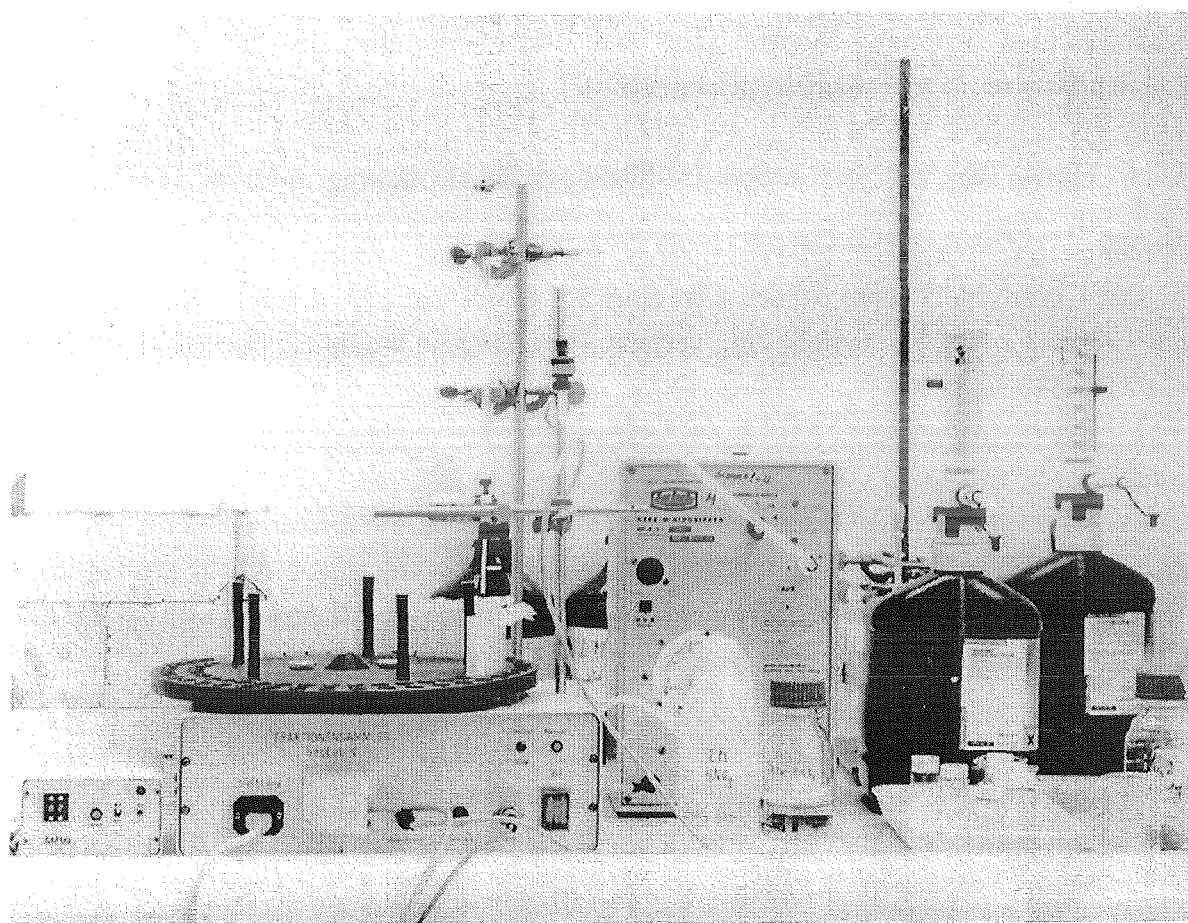


Abb.11: Apparatur zur extraktionschromatographischen Np-Oxidationsstufentrennung

Vorbereitung der Säule

0,4 g des Säulenmaterials wurden abgewogen und in ca. 5 ml 2M HNO₃ aufgeschlämmt. Die 'Slurry' wurde mittels einer Pipette in eine als Trennsäule fungierende Pasteurpipette getropft, deren unteres Ende zuvor durch Quarzwolle 'verstopft' worden war. Die für die Chromatographie der verschiedenen Oxidationsstufen benötigten Trennbedingungen konnten durch mehrmaliges Spülen der Säule mit dem jeweiligen Lösungsmittel eingestellt werden. Eine Re-

generation des Säulenmaterials nach der Trennung erfolgte durch ein einstündiges Spülen der Säule mit 0,1M HNO₃ und konnte ca. 1 - 2 mal pro Säule durchgeführt werden.

Durchführung von Trennungen

100 µl (ca. 100 Bq) der Neptuniumprobe wurden auf die Säule aufgegeben, um dann je nach Säulenmaterial zunächst mit 2M bzw. 4M HNO₃ und anschließend mit 0,1M C₂O₄²⁻-Lösung eluiert zu werden. Das Eluat wurde fraktioniert und der α-Aktivitätsgehalt der einzelnen Fraktionen untersucht. Durch einen Vergleich der Aktivitäten der einzelnen Fraktionen mit der Gesamtaktivität der Probe konnte die Oxidationsstufenverteilung des Neptuniums rechnerisch ermittelt werden. Einen Überblick über die verwendeten Säulenmaterialien und die jeweiligen Trennbedingungen gibt die nachfolgende Tabelle.

Tab.4: Trennbedingungen bei der Neptunium-Extraktionschromatographie

verwendetes Säulenmaterial	Elutionsmittel	eluierte Oxidationsstufe(n)
TEVA-Spec	2M HNO ₃	Np(V), Np(VI)
	0,1M C ₂ O ₄ ²⁻	Np(IV)
U/TEVA-Spec	4M HNO ₃	Np(IV), Np(V)
	0,1M C ₂ O ₄ ²⁻	Np(VI)

4.3.3 Hochleistungsflüssigkeits-Ionenchromatographie (HPLC)

Neptunium-Oxidationsstufentrennungen wurden mittels Hochleistungsflüssigkeits-Ionenchromatographie an zwei verschiedenen Trennsystemen durchgeführt. Bei den verwendeten Säulenmaterialien handelte es sich jeweils um Polymer-gebundene Kationenaustauscher.

Trennsystem I

Bedingungen: Volumenfluß: 0,30 ml/min; Säulenmaterial: Sykam KCA K02; Druck: 80 bar;
Temperatur: 80°C
Eluent: 0,4M α-Hydroxyisobuttersäure (HIBA)/ 0,005M Citronensäure; pH 3,1
Probe: 60 µl Np-237, ca. 60 Bq

Trennsystem II

Bedingungen: Volumenfluß: 1 ml/min; Säulenmaterial: Aminex A-9; Druck: 80 bar;
Temperatur: 70°C
Eluent: 0,4M α-HIBA; pH 3,31
Probe: 20 µl Np-237, ca. 46 Bq

Die Detektion der getrennten Neptuniumoxidationsstufen erfolgte sowohl online durch photometrische Bestimmung von Arsenazo III-Metallfarbkomplexen als auch offline durch Fraktionierung und anschließende Aktivitätsbestimmung mittels Liquid-Scintillation-Counting (LSC).

online-Detektion (VIS)

Farbstoff: Arsenazo III
Fluß: 0,30 ml/min
Wellenlänge: 648 nm

offline-Detektion (LSC)

(vgl. Kap. 4.6.2)

Fraktion: à 3 ml Scintillator-Gel:
 Hionic Fluor, 17 ml/
 Fraktion
Zählzeit/Probe: 20 min
Region: 0 - 2000 keV

4.4 Apparatur für HNO_2 -kontrollierte Experimente zur Neptunium-Redoxchemie

Aufgrund des beschränkten Raumangebots in den Glove-Boxen sowie zur Vermeidung größerer Mengen radioaktiver Abfälle, wurde eine Apparatur entwickelt, die es ermöglichte, darin sowohl das Redoxverhalten des Neptuniums während der Brennstoffauflösung als auch die Versuche zur Valenzkomproportionierung durchzuführen (Abbildung 12).

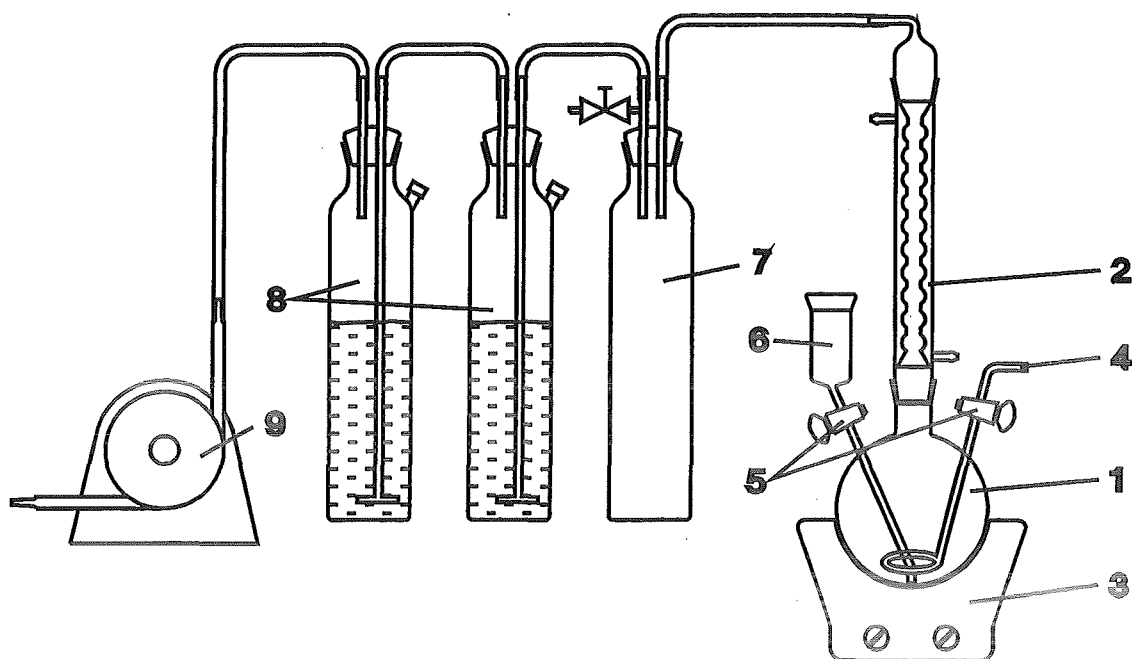


Abb.12: Schematische Darstellung der Apparatur zur Durchführung der Auflösungs- und Komproportionierungsversuche an Np-237-Lösungen

Das elektrochemische Verhalten des Neptuniums wurde über den HNO_2 -Gehalt der salpetersauren Lösung kontrolliert. Zu diesem Zweck leitete man NO -Gas mit einem definierten Volumenstrom über das Gas-Inlet (4) in die im Reaktionsgefäß (1) befindliche Reaktionsmischung. Nicht verbrauchtes NO sowie durch Reaktion mit Sauerstoffspuren in der Apparatur gebildetes NO_2 wurden über ein an das Kühlsystem (2) angeschlossenes Gasableitungsrohr durch eine Sicherheitsflasche (7) in zwei Waschflaschen (8) geleitet und dort in 1M KOH -Lösung absorbiert. Restliche Gase gelangten über ein Filtersystem in die Abluftstrecke der Glove-Box. Um einen konstanten Volumenstrom während der Experimente zu gewährleisten, konnte mittels einer Pumpe (9) ein geringfügiger Unterdruck innerhalb der Versuchsapparatur erzeugt werden. Die während der Versuche benötigte Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe einer Magnetheizhaube (3) reguliert. Der By-Pass (6) ermöglichte sowohl die Zugabe von Reaktanden als auch die Entnahme von Proben.

4.5 Allgemeine Versuchsvorschriften

4.5.1 Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten von Neptunium in salpetersauren Lösungen

In einem 50 ml Rundkolben mit Intensivkühler und Gasableitungsrohr wurden 20 ml Salpetersäure vorgelegt und auf die benötigte Versuchstemperatur erwärmt. Die Säurekonzentration wurde in verschiedenen Versuchen zwischen 1 mol/l und 10 mol/l variiert. Der Lösung setzte man unter Rühren 100 µl eines Neptunium-Oxidationsstufengemisches bekannter Zusammensetzung (31,4 % Np(IV); 28,5 % Np(V); 39,5 % Np(VI)) zu, das zuvor aus den Stammlösungen der reinen Wertigkeitsstufen hergestellt worden war. Die Aktivitätskonzentration der Reaktionslösung betrug ca. 100 Bq/ml. In verschiedenen Zeitintervallen wurden dem Reaktionsgefäß Proben entnommen und auf ihre Oxidationsstufenzusammensetzung untersucht.

4.5.2 Versuche zur Simulation der Brennstoffauflösung

In der in Kap. 4.4 beschriebenen Apparatur wurden 200 ml Salpetersäure einer bestimmten Konzentration (2M, 4M, 6M) zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze setzte man 1-2 ml einer Np-Stammlösung mit zuvor eingestellter und quantitativ bestimmter Oxidationsstufenreinheit zu. Durch die kontrollierte Einleitung von NO-Gas wurde der HNO_2 -Gehalt auf die gewünschte Konzentration eingeregelt. Zu verschiedenen Zeiten entnommene Proben wurden mittels Extraktionsanalyse und anschließender α -Zählung auf ihre Oxidationsstufenzusammensetzung untersucht. Gleichzeitig wurde der sich verändernde HNO_3 -Gehalt der Lösung titrimetrisch bestimmt.

4.5.3 Untersuchungen zur Neptunium-Valenzkomproportionierung

In der in Kap. 4.4 beschriebenen Apparatur wurden 200 ml Salpetersäure (1M, 2M, 3M) mit 1,5 ml der Np(VI)-Stammlösung ($c = 0,114 \text{ MBq/ml}$; $4,36 \text{ mg/ml}$) versetzt und auf die vorgegebene Versuchstemperatur (10°C , 25°C , 100°C) gebracht. Die Salpetrige Säure-Konzentration im Reaktionsgemisch wurde durch die Einleitung von Stickoxid kontrolliert. Proben wurden in verschiedenen Zeitabständen gezogen und die Oxidationsstufenverteilung des Neptuniums bestimmt. Die Versuche endeten, wenn sich ein annähernd konstanter Np(V)-Anteil einstellte.

Um eine übermäßige Erzeugung wässriger, radioaktiver Abfälle zu vermeiden, wurden die Reaktionslösungen für mehrere aufeinanderfolgende Konversionsexperimente regeneriert. Hierzu wurde die salpetersaure Lösung 6-8 Stunden zum Sieden erhitzt und anschließend mit wenigen ml einer 2M Harnstofflösung versetzt ($c=0,1\text{M}$). Somit konnte oxidativ gebildetes Np(VI) über einen Zeitraum von mehr als 12 Stunden in der Salpetersäure stabilisiert werden.

4.5.4 Np(V)-Stabilisierung

In einem 1l-Dreihalskolben wurden 200 ml 1M (2M, 3M) Salpetersäure mit dem jeweils zu untersuchenden Stabilisierungsreagenz versetzt. Bei Raumtemperatur (20°C) gab man 1,5 ml der Np(V)-Stammlösung ($c = 0,125 \text{ MBq/ml}$; $4,81 \text{ mg/ml}$) zu. Der Np(V)-Gehalt der Lösung wurde zu unterschiedlichen Zeitpunkten durch die quantitative Untersuchung von Proben bestimmt.

4.5.5 Versuche zur NO-kontrollierten HNO_2 -Erzeugung

200 ml Salpetersäure (1M, 2M, 3M) wurden im Reaktionsgefäß der in Kap. 4.4 beschriebenen Apparatur vorgelegt und auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Nach der Bestimmung der HNO_2 -Ausgangskonzentration (0-Probe) wurde NO-Gas eingeleitet, dessen Volumenstrom mit Hilfe eines Rotameters kontrolliert wurde. Weitere Probenentnahmen erfolgten im zeitlichen Abstand von je 0,5 h. Alle Proben wurden photometrisch auf ihren HNO_2 -Anteil sowie titrimetrisch auf ihre Säurekonzentration untersucht.

4.6 Analytik

Np-237 wurde quantitativ durch direkte bzw. indirekte spektroskopische Messungen der emittierten α -Teilchen nachgewiesen. Dabei kamen zwei Verfahren zur Anwendung.

4.6.1 Bestimmung von α -Zählraten

Vorbereitung und Aufbringen der Proben

Um eine Selbstabsorption des α -Strahlers zu vermeiden, wurden die zu messenden Proben in dünner Schicht auf speziell angefertigte Edelstahlplatten der Firma Berthold aufgetragen, die zuvor nach einer besonderen Vorschrift gereinigt worden waren.

Zur Beseitigung fertigungsbedingter Metallablagerungen wurden die Platten nacheinander in 1M NaOH, 1M HNO_3 und destilliertem Wasser für jeweils 1-2 Stunden ausgekocht, um anschließend im Trockenschrank getrocknet zu werden. Nach der Entfernung von organischen Anhaftungen mittels Xylol wurden sie ca. 4 Stunden in einem Muffelofen bei 350-400°C gebrannt.

Die gereinigten Platten wurden zum Auftrag der flüssigen Proben zunächst auf ca. 100°C vorgewärmt. Anschließend pipettierte man je 100 μl der Probe mittig auf. Die Flüssigkeit wurde durch eine langsame Temperatursteigerung auf 180°C vorsichtig eingedampft. Zurückbleibende organische Bestandteile wurden durch ein ca. zweistündiges Ausbrennen bei ca. 300°C carbonisiert.

Organische Proben, die Tri-*n*-octylphosphinoxid als Matrix enthielten, wurden vor dem Probenauftrag nur auf 80°C erwärmt. Zum Eindampfen der Lösung war eine weitere Erwärmung auf 200°C notwendig. Auf Probenplatten die zur Aufnahme wässriger Phasen dienten, wurde vor ihrer Verwendung zur Verringerung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit mittig eine dünne Tensid-haltige Schicht (Extran) aufgetragen.

Durchführung der Messungen

Die α -Zählraten wurden mit Hilfe eines Si-Oberflächengrenzschicht-Zählers gemessen, der über einen Vorverstärker mit einem Vielkanalanalysator verbunden war (Abbildung 13). Die α -Energie des Np-237 liegt bei 4,78 MeV. Die Zählraten wurden jeweils in einem Zeitraum von 10 min aufgenommen. Die Efficiency des Zählers lag zwischen 15 % und 20 %.

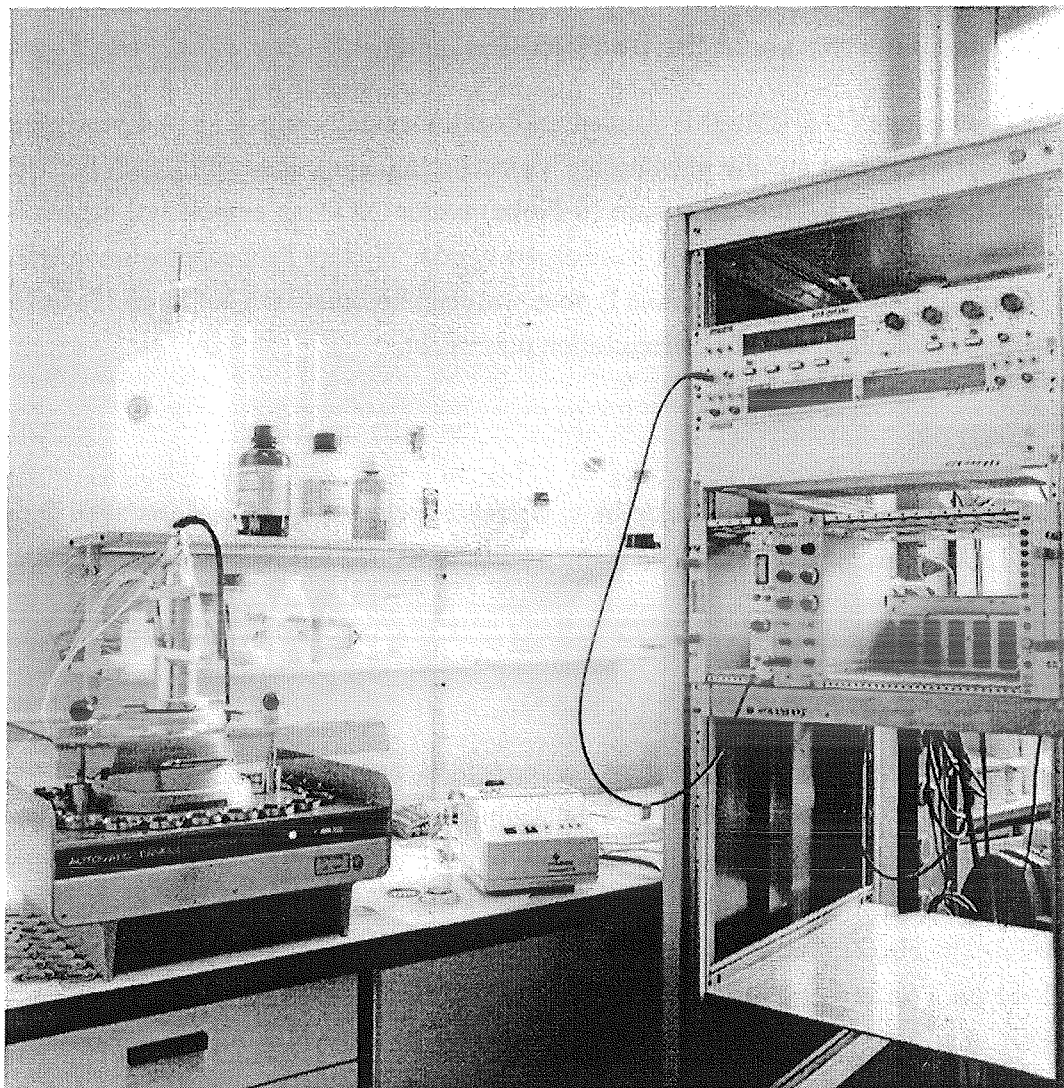


Abb.13: α -Zählkammer mit angeschlossenem Vielkanalanalysator

4.6.2 Durchführung von LSC-Messungen

In 20 ml Glasvials wurden je maximal 2 ml der Probenlösung mit ca. 17 ml eines Scintillator-Cocktails versetzt und kräftig durchmischt. Die so vorbereiteten Proben wurden anschließend 30 min in einem Packard Tri-CARB 1900 CA gemessen. Das im Bereich von 0 bis 500 keV aufgenommene Spektrum wurde mit Hilfe einer systemintegrierten Software auf den angezeigten α -Gehalt ausgewertet. Die Efficiency der LSC-Messungen für α -Strahler betrug 100 %.

Verwendete Scintillator-Gele der Firma Packard:

HIONIC FLUOR

ULTIMA GOLD AB

INSTANT SCINT-GEL PLUS

4.6.3 ICP-AES-Messungen

Die Analyse inaktiver sowie Uran- und Thorium-haltiger Metallsalzlösungen wurde mit einem nach dem Prinzip des induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) arbeitenden Atomemissionsspektrometer 3520 B der Firma ARL Fisons Instruments, Lausanne, Schweiz, durchgeführt. Standardlösungen wurden in den entsprechenden Matrizen angesetzt und nach spätestens 4 Wochen erneuert. Die Nachweisgrenzen sowie die Atomemissionslinien der untersuchten Metallkationen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab.5: Nachweisgrenzen und Atomemissionslinien verschiedener Metallkationen am ICP-AES

Element	Ca	Na	K	U	Th
Emissionslinie [nm]	317,93	589,59	769,9	385,96	401,91
Nachweisgrenze [ppm]	0,5	2	5	5	0,5

4.6.4 Photometrische Nitrit-Bestimmungen

Nitrit wurde quantitativ nach einem Standardverfahren der Firma Dr. Lange mit Hilfe eines Spektralphotometers des Typs CADAS 100 bestimmt. Die Extinktion der vorbereiteten Proben wurde bei einer Wellenlänge von 355 nm gemessen und direkt mittels eines geräteintegrierten Prozessors in Massenkonzentrationen umgerechnet.

4.7 Chemikalien

Sämtliche Chemikalien wurden in handelsüblicher Form bezogen und ohne weitere chemische Aufarbeitung eingesetzt. Salpetersaure Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt und ihr Säuregehalt titrimetrisch bestimmt. Die HTTA- bzw. TOPO-Lösungen zur Neptunium-Oxidationsstufenextraktion wurden ebenso wie N_2H_4 - und NH_4NO_2 -Lösungen bis zu ihrer Verwendung bei 4°C im Kühlschrank gelagert. HTTA-Lösungen wurden außerdem vor direktem Lichteinfluß geschützt.

5 Methoden zur Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen

Untersuchungen zum Redoxverhalten von Neptunium während der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe machen die Anwendung eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung der Oxidationsstufenzusammensetzung notwendig. Die Trennung der einzelnen Wertigkeitsstufen kann sowohl mit physikalischen als auch mit chemischen Methoden erreicht werden [37]. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß eine nachträgliche Veränderung der Oxidationsstufenzusammensetzung durch den Zusatz von oxidierenden oder reduzierenden Substanzen während der Trennung ausgeschlossen wird. Im Rahmen von Vorversuchen wurde ein Routineverfahren entwickelt, das die quantitative Analyse der koexistenten Neptunium-Wertigkeitsstufen Np(IV), Np(V) und Np(VI) in salpetersauren Lösungen mit geringer Neptunium-Konzentration (10^{-5} - 10^{-6} mol/l) ermöglicht. Dazu wurden extraktive und chromatographische Trennungen von Valenzgemischen durchgeführt und die jeweils erzielten Trennergebnisse bewertet und miteinander verglichen. Die chromatographischen Trennungen umfaßten sowohl eine extraktions- als auch eine ionenchromatographische Methode, von denen letztere als Hochdruckflüssigkeitchromatographie (HPLC) zur Anwendung kam.

5.1 Extraktive Trennungen

5.1.1 Trennungen mit 1-(2-Thenoyl)-3,3,3-trifluoraceton (HTTA)

Ein literaturbekanntes Verfahren zur Trennung vier- und fünfwertiger Aktiniden ist die Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton (HTTA, als Ligand: TTA) aus salpetersauren Medien [38]. Diese Methode, die auch zur Reinigung polymeren Plutoniums und Neptuniums angewendet wird, beruht auf der Bildung stabiler, neutraler und koordinativ gesättigter Chelatkomplexe eines Metallkerns mit dem β -Diketon [39].

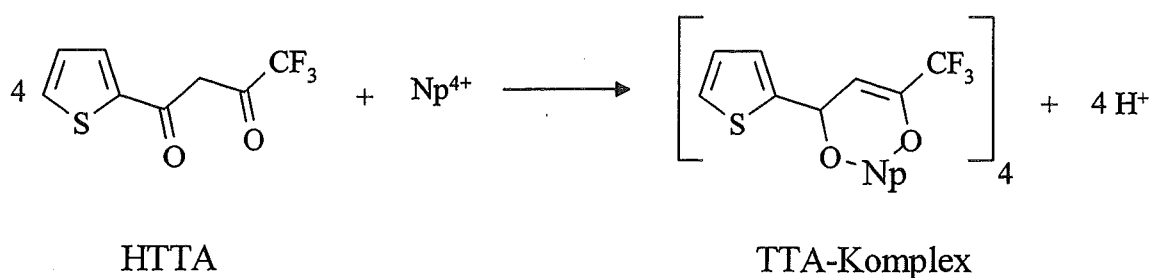
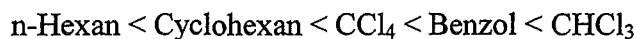
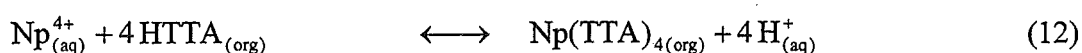


Abb.14: Bildung neutraler Np(IV)-TTA-Chelatkomplexe

Eine Extraktion erfolgt bevorzugt in inerte organische Lösungsmittel. Für verschiedene organische Medien steigen die Abtrennraten dabei in folgender Reihenfolge [40]:



Die Extraktion von Neptunium aus einer salpetersauren Lösung entspricht der folgenden Reaktionsgleichung:



Danach berechnet sich die Extraktionskonstante zu:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Np}(\text{TTA})_4]_{(\text{org})} [\text{H}^+]_{(\text{aq})}^4}{[\text{Np}^{4+}]_{(\text{aq})} [\text{HTTA}]_{(\text{org})}^4} \quad (13)$$

Hieraus läßt sich der Verteilungskoeffizient entsprechend der in Gleichung 12 dargestellten Beziehung berechnen.

$$K_{\text{ex}} = D \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{HTTA}]^4} \quad (14)$$

Die in der Literatur von verschiedenen Autoren angegebene Extraktionskonstante $\lg K_{\text{ex}}$ für die Extraktion von Np(IV) aus 1M HNO_3 mit einer 0,2M TTA-Lösung in Cyclohexan oder Xylol beträgt 5,2 [41, 42, 43]. Daraus ergibt sich ein Verteilungskoeffizient D von ca. 250. Quantitative Angaben zum Extraktionsverhalten von Np(V) und Np(VI) liegen nicht vor. I.P. Alimarin et al. berichten jedoch, daß Np(V)-TTA-Komplexe nicht in inerte organische Lösungsmittel extrahierbar sind, was mit der Bildung polarer, ionischer Chelate begründet wird [44].

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurden die Abtrennraten verschiedener Neptunium-Oxidationsstufen bei einer Extraktion mit 0,5M TTA/Xylol-Lösung aus 1M Salpetersäure bestimmt. Die Kontaktzeit der Phasen betrug ca. 10 min. Zur redoxchemischen Stabilisierung wurden den Proben verschiedene anorganische und organische Substanzen zugesetzt, deren chemischer Einfluß zuvor untersucht worden war und in Kap. 8 beschrieben wird. Im Gegensatz zu der in Gleichung 14 dargestellten Definition beschreiben die im folgenden angegebenen Verteilungskoeffizienten D^* das Verhältnis der in der wäßrigen und der organischen Phase der Extraktion durch α -Zählung bestimmten Neptunium-Aktivitäten. Sie variieren deshalb mit den jeweiligen Versuchsbedingungen, wie die in Tabelle 6 abgebildeten Ergebnisse erkennen lassen.

Die Teilversuche 1-3 wurden mit einer annähernd 100 %igen Np(IV)-Lösung durchgeführt. Dies erklärt die sehr gute extraktive Trennung. Der HTTA-Gehalt der organischen Phase war im Vergleich zu den in der Literatur [41, 42, 43] beschriebenen Versuchen mehr als doppelt so groß. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts bestätigen die gemessenen Aktivitätsverteilungen durchaus den oben angegebenen Wert (250). Eine Abhängigkeit der Abtrennraten vom Neptunium-Gehalt der Feedlösung konnte nicht festgestellt werden. Ebenso schien die Konzentration des als Np(IV)-Stabilisators zugesetzten Hydrazins keinen Einfluß

auf die Trennung zu haben. (Der für Versuch 1 in Klammern angegebene Wert wurde für eine zweimalige Extraktion der wäßrigen Phase ermittelt.)

Für die Versuche 4 und 5 wurde eine frische Np(IV)-Stammlösung verwendet, die zunächst nicht entsprechend der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Vorschrift von Np(V)- und Np(VI)-Spuren befreit worden war. Die im Vergleich zu den Vorversuchen niedrigeren Verteilungskoeffizienten sind demnach auf die geringere Reinheit ($[Np(IV)] = \text{ca. } 90\%$) der Vorlage zurückzuführen. Bei den in 6, 7 und 8 durchgeführten Trennungen wurde der wäßrigen Phase daher eine Fe(II)-Salzlösung als Reduktionsmittel zugesetzt, um Np(V)- und Np(VI)-Spuren reduktiv zu beseitigen. Die Reduktionsraten und der daraus resultierende Np(IV)-Gehalt waren stark vom Fe(III)/Fe(II)-Verhältnis in der Lösung abhängig. Zugesetztes Fe(II) oxidierte teilweise unter Luftereinfluß zu Fe(III), welches eine Reoxidation von Np(IV) zu Np(V) bewirkte. Die in Versuch 8 gemessene, geringe Abtrennrage resultierte daher vermutlich aus einer relativ hohen Fe(III)-Konzentration des Versuchsmediums.

Tab.6: Verteilungskoeffizienten für Np(IV) zwischen 0,5M TTA/Xylol-Lösung und 1M HNO₃ (Phasenverhältnis 1:1)

Nr	[Np(IV)] ^o [mg/l]	Extraktant [mol/l]	Reduktionsmittel [mol/l]	D*
1	0,52	0,5M HTTA/Xylol	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	507 (807)
2	0,082	"	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	518
3	0,04	"	$6 \cdot 10^{-2} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	446
4	0,26	"	$1 \cdot 10^{-3} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	293
5	0,19	"	$2 \cdot 10^{-2} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	303
6	0,063	"	$1 \cdot 10^{-2} \text{ Fe}^{2+}$	649
7	0,054	"	$4,5 \cdot 10^{-2} \text{ Fe}^{2+}, 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}_2\text{H}_5^+$	499
8	0,3	"	$2,8 \cdot 10^{-2} \text{ Fe}^{2+}$	307
9	0,054	"	$4,5 \cdot 10^{-2} \text{ HI}, 0,2 \text{ N}_2\text{H}_5^+$	20
10	0,3	"	$2 \cdot 10^{-2} \text{ HI}, 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ N}_2\text{H}_5^+ (100^\circ\text{C})$	195

Durch die Verwendung von Iodwasserstoff als Reduktionsmittel sollte in den Versuchen 9 und 10 ein größerer Np(IV)-Anteil eingestellt werden (Tabelle 6). Dabei kam es jedoch zu einer Anreicherung von elementarem Iod in beiden Phasen der Extraktion. Die sehr niedrigen Verteilungskoeffizienten resultierten demnach entweder aus einer Oxidation des vierwertigen Neptuniums in der wäßrigen Phase oder aus einer partiellen Koextraktion des Halogens.

Die Extraktionsversuche mit HTTA wurden für das i.a. gut extrahierbare Np(VI) wiederholt (Tabelle 7). Dabei sollte geklärt werden, ob neben der literaturbekannten Trennung von Np(V) auch eine Separation von vier- und sechswertigem Neptunium möglich war. Den Ausgangslösungen wurden während der Versuche verschiedene anorganische Oxidationsmittel zugesetzt, um die Np(VI)-Konzentration in der Vorlage zu stabilisieren bzw. anzureichern.

Zur Steigerung der Oxidationskraft wurden die Extraktionen teilweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt.

Die im Vergleich zu Np(IV) relativ niedrigen Verteilungskoeffizienten des Np(VI) schwankten stark in Abhängigkeit des jeweils zugesetzten Oxidationsmittels. Die höchste Abtrennrage wurde in Gegenwart von Ce(IV) ermittelt ($D = 1$). Sie war auf eine oxidative Zersetzung des Extraktionsmittels zurückzuführen [45]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den Teilversuchen 2 und 3 gemacht. Die durch die Zersetzungsprodukte des Thenoyltrifluoracetons verunreinigte organische Phase wies eine wesentlich geringere Selektivität gegenüber den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Neptuniums auf. Da die Ausgangslösung lediglich einen Np(VI)-Anteil von ca. 90% besaß, waren die höheren Aktivitätsverteilungen auf eine partielle Koextraktion verschiedener Oxidationsstufen zurückzuführen. Dies wird durch Versuch 12 bestätigt, bei dem Harnstoff als nicht oxidierendes Stabilisierungsreagenz (siehe Kap. 8) eingesetzt wurde und ein deutlich schwächerer Trenneffekt beobachtet wurde.

Tab.7: Verteilungskoeffizienten für Np(VI) zwischen 0,5M TTA/Xylol-Lösung und 1M HNO₃ (Phasenverhältnis 1:1)

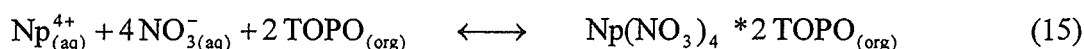
Nr.	[Np(VI)] [mg/l]	Extraktant [mol/l]	Oxidationsmittel [mol/l]	D*
1	0,03	0,5M TTA/Xylol	$2 \cdot 10^{-2} \text{ Ce}^{4+}$	1
2	0,03	"	$1 \cdot 10^{-3} \text{ KMnO}_4$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
3	0,03	"	$5 \cdot 10^{-3} \text{ KMnO}_4 (90^\circ\text{C})$	$7,7 \cdot 10^{-2}$
4	0,03	"	$5 \cdot 10^{-3} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (90^\circ\text{C})$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
5	0,03	"	$1,8 \cdot 10^{-2} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (90^\circ\text{C})$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
6	0,02	"	$5 \cdot 10^{-2} \text{ CO(NH}_2)_2$	$6,7 \cdot 10^{-3}$

Dem literaturbekannten Sachverhalt entsprechend wurde beim Versuch der Np(V)-Extraktion mittels HTTA ein sehr niedriger Verteilungskoeffizient ermittelt. Dies bestätigte, daß Np(IV) mit Hilfe von Thenoyltrifluoraceton selektiv aus Gemischen der Neptunium-Valenzen IV, V und VI abgetrennt werden kann.

5.1.2 Trennungen mit Tri-*n*-oktylphosphinoxid (TOPO)

Die gute Extrahierbarkeit vier- und sechswertiger Aktiniden mit neutralen Organophosphorverbindungen ist seit langer Zeit bekannt und bildet die Grundlage für die extractive Wiederaufarbeitung abgebrannter Uranbrennelemente mit TBP nach dem PUREX-Verfahren [39]. Größere Abtrennraten als mit TBP lassen sich mit Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO) erzielen. Daher wird dieses Extraktionsmittel bereits seit längerer Zeit zur naßchemischen Analyse des Aktinidgehalts in schwach radioaktiven Abfällen eingesetzt [46]. Die in [39, 47] angegebenen Verteilungskoeffizienten für die Abtrennung von Uran, Thorium, Plutonium und Neptu-

nium aus Nitratsalzlösungen sind größer als 100. Die Bildung neutraler Komplexe der Oxidationsstufen IV und VI des Neptuniums erfolgt dabei nach dem folgenden Mechanismus. (TOPO-Komplexe des fünfwertigen Neptuniums sind nicht bekannt.)



Die folgenden Strukturen werden für die gemischten Komplexe postuliert [41].

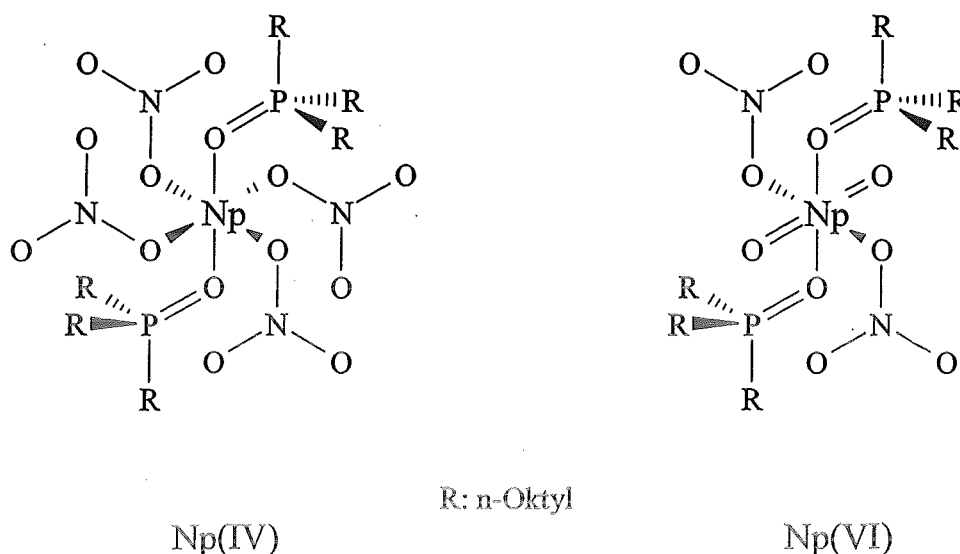


Abb.15: Struktur von $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{TOPO}$ und $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TOPO}$ nach Irving et al. [41]

Analog zu den mit TTA durchgeführten Trennungen wurde das Extraktionsverhalten der einzelnen Neptunium-Oxidationsstufen mit einer 0,1M TOPO/Xylol-Lösung quantifiziert. Die Kontaktzeit der Phasen während der Extraktion wurde wegen der schnelleren Gleichgewichtseinstellung auf 5 min reduziert. Die für die einzelnen Wertigkeitsstufen ermittelten Verteilungskoeffizienten sind der nachfolgenden Tabelle 8 zu entnehmen.

Tab.8: Verteilungskoeffizienten für Np(IV), (V) und (VI) zwischen 0,1M TOPO/Xylol und 1M HNO_3 (Phasenverhältnis 1:1)

Nr.	Np-Ox.-stufe [mg/ml]	Extraktant [mol/l]	Reduktionsmittel [mol/l]	D [*]
1	0,05 Np(IV)	0,1M TOPO/Xylol	$1 \cdot 10^{-2} \text{Fe}^{2+}$	195
2	0,3 Np(V)	"	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,001
3	0,3 Np(VI)	"	$4,5 \cdot 10^{-2} \text{Ce}^{4+}$	13
4	0,3 Np(VI)	"	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{Ce}^{4+}$	92
5	0,3 Np(VI)	"	$2,5 \cdot 10^{-3} \text{Ce}^{4+}$	648
6	0,03 Np(VI)	"	$5 \cdot 10^{-3} \text{Ce}^{4+}$	563
7	0,03 Np(VI)	0,1M TOPO/Benzol	$5 \cdot 10^{-3} \text{Ce}^{4+}$	612
8	0,03 Np(VI)	0,1M TOPO/Cyclohexan	$5 \cdot 10^{-3} \text{Ce}^{4+}$	542

Die für Np(IV) und Np(VI) gemessenen maximalen Abtrennraten lagen deutlich über den in [39, 47] angegebenen Werten. Dem bekannten Verhalten gegenüber TBP analog, wurde dabei für die Oxidationsstufe VI die bessere Trennleistung erzielt. Die niedrigen Verteilungskoeffizienten der Versuche 3 und 4 waren auf eine partielle Koextraktion des als Stabilisators eingesetzten Ce(IV) zurückzuführen. Ein Absenken der Cer-Konzentration (4-7) führte daher zu einer deutlichen Verbesserung der Extraktionsraten. Das schwache Extraktionsverhalten von Np(V) bestätigte, daß mit Hilfe des untersuchten Systems eine Trennung von Np(IV) und Np(VI) von Np(V) möglich ist.

5.1.3 Allgemeines Trennverfahren

Aufgrund der mit TTA und TOPO für die einzelnen Wertigkeitsstufen bestimmten Verteilungskoeffizienten ergab sich für eine quantitative Analyse eines Oxidationsstufengemisches folgende Verfahrensweise:

Von zwei gleichen Probenvolumina wurde das eine mit TTA und das andere mit TOPO jeweils 10 - bzw. 5 Minuten extrahiert. Die anschließend in der organischen Phase der TTA-Extraktion bestimmte α -Aktivität entsprach dem Np(IV)-Anteil der Probenlösung, während die in der wäßrigen Phase der TOPO-Extraktion zu messende α -Aktivität mit ihrer Np(V)-Konzentration gleichgesetzt werden konnte. Der Np(VI)-Gehalt der Probe errechnete sich aus den Teilergebnissen beider Trennungen. Die rechnerische Vorgehensweise bei der Ermittlung der Valenzstufenzusammensetzung läßt sich somit wie folgt zusammenfassen:

$$[\text{Np(IV)}] = \frac{A_{\text{org}}(\text{TTA})}{A_{\text{org}}(\text{TTA}) + A_{\text{aq}}(\text{TTA})} * 100\% \quad (17)$$

$$[\text{Np(V)}] = \frac{A_{\text{aq}}(\text{TOPO})}{A_{\text{aq}}(\text{TOPO}) + A_{\text{org}}(\text{TOPO})} * 100\% \quad (18)$$

$$[\text{Np(VI)}] = 100\% - [\text{Np(IV)}] - [\text{Np(V)}] \quad (19)$$

$[\text{Np(IV,V,VI)}]$	prozentualer Anteil der jeweiligen Np-Oxidationsstufe
$A_{\text{aq/org}}(\text{TTA/TOPO})$	α -Aktivität der jeweiligen Phase

Eine sukzessive Trennung des Oxidationsstufengemisches durch zwei aufeinanderfolgende Extraktionsschritte konnte aufgrund der Reduktion von Np(VI) in Gegenwart von TTA nicht durchgeführt werden [48].

5.2 Extraktionschromatographische Trennungen

Auf demselben Trennprinzip wie die Solvent-Extraktion beruht die Extraktionschromatographie, die zusätzlich die Vorteile eines chromatographischen Verfahrens (hohe Trennschärfe, geringe Probenvolumina) nutzt. Dabei wird der für die Trennung verantwortliche organische

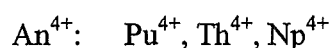
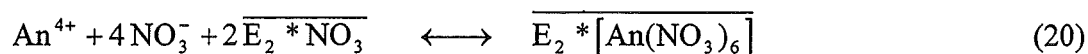
Komplexligand zuvor auf einem inerten organischen oder anorganischen Träger immobilisiert (stationäre Phase). Nach dem Auftrag des Kationengemisches sorgt die unterschiedlich starke Komplexbildung für verschiedenes Retentionsverhalten der einzelnen Spezies auf der Säule. Durch die Wahl eines geeigneten Elutionsmittels können so das zu analysierende Gemisch fraktioniert und die einzelnen Wertigkeitsstufen mit hinreichender Reinheit am Kolonnenende aufgefangen werden. Eine ausführliche Beschreibung chromatographischer Trennverfahren und ihrer theoretischer Grundlagen erfolgt in [49].

Die extraktionschromatographische Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen ist bereits seit längerer Zeit bekannt [50]. Die bislang verwendeten stationären Phasen wurden durch das Aufbringen bekannter organischer Komplexbildner wie TBP, Di-2-ethylhexylphosphorsäure (HDEHP), Tri-n-octylphosphat oder TOPO auf organische oder anorganische Träger hergestellt [50, 51, 52, 53]. Als Elutionsmittel (mobile Phase) wurden dabei überwiegend salpetersaure Lösungen eingesetzt.

Seit einiger Zeit kommen neben selbstgefertigten Säulenmaterialien kommerzielle chromatographische Systeme bei der Abtrennung von Aktiniden und Spaltprodukten aus sauren, radioaktiven Abfallösungen zum Einsatz [50]. Dabei wurden insbesondere bei der Isolierung 3-, 4-, 5- und 6-wertiger Aktiniden gute Trennergebnisse erzielt. Die Trennleistung dieser Systeme sollte auch bei der Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen untersucht werden. Dabei kamen mit TEVA- und U/TEVA-Spec zwei bewährte Trägermaterialien der Fa. Eichrom zur Anwendung.

5.2.1 Trennwirkung einer TEVA-Spec-Säule

Bei dem auf einem organischen Amberlite XAD-7 fixierten Extraktionsmittel handelte es sich um ein Didecyl-methyl-octyl-ammoniumsalz (E), dessen Komplexbildung mit vierwertigen Aktiniden in [55] beschrieben wird.



Die Selektivität dieser Reaktion gegenüber fünf- und sechswertigen Kationen wurde zunächst in Vorversuchen überprüft. Dabei simulierte man die einfach- bzw. zweifach positiv geladenen Oxokationen NpO_2^+ und NpO_2^{2+} durch Na^+ bzw. UO_2^{2+} , während man Np^{4+} durch Ce^{4+} ersetzte. Die Trennbedingungen des verwendeten chromatographischen Systems sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tab.9: Trennbedingungen für chromatographische Trennungen auf TEVA-Spec-Säulen**Säulenmaterial**

Trägermaterial	Extraktionsmittel	Beladung	Bettdichte
Amberlite XAD-7	Didecyl-methyl-octyl-ammoniumsalz	40 Gew.-%	0,33 - 0,37 g/ml

Kolonnenparameter

Füllmenge	Kolonnenvolumen	Freies Kolonnenvolumen
0,45 g	$V_K = 1,29 \text{ ml}$	$V_m = 0,84 \text{ ml}$

Elutionsbedingungen

Eluent	Flußgeschwindigkeit	Totzeit
2M HNO_3 0,1M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\dot{V} = 0,2 \text{ ml / min}$	$t_0 = \frac{V_m}{\dot{V}} = 4,2 \text{ min}$

Nach dem Probenauftrag wurde zunächst mit 2M HNO_3 eluiert. Das aufgefangene Eluat wurde fraktioniert und der Metallkationengehalt der einzelnen Fraktionen per ICP-AES bestimmt. Aus den gemessenen Retentionszeiten wurde das 'Freie Kolonnenvolumen zu Peak-Maximum-Verhältnis k' ' als systemunabhängige Trenngröße berechnet und - wenn möglich - mit literaturbekannten Daten verglichen.

$$k' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_R}{t_0} - 1 \quad \begin{array}{ll} t'_R: & \text{reduzierte Retentionszeit} \\ t_R: & \text{Retentionszeit} \\ t_0: & \text{Totzeit} \end{array} \quad (21)$$

Abbildung 16 zeigt das auf freie Kolonnenvolumina bezogene Ergebnis der extraktionschromatographischen Trennung des simulierten Kationengemisches.

Na^+ zeigte offensichtlich keinerlei Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial und wurde in der Totzeit der Säule ($t_0 = 4,2 \text{ min}$) quantitativ eluiert. Ein relativ geringes Retentionsvermögen wies das Trennsystem gegenüber dem Uranyl kation auf. Das aus einer Retentionszeit von ca. 16 min berechnete k' von 2,8 lag nur unwesentlich unter dem in [54] veröffentlichten Wert von 3,8. Wie weiterhin aus Abbildung 16 ersichtlich ist, konnte keine vollständige Trennung der beiden ersten Kationenfraktionen erzielt werden.

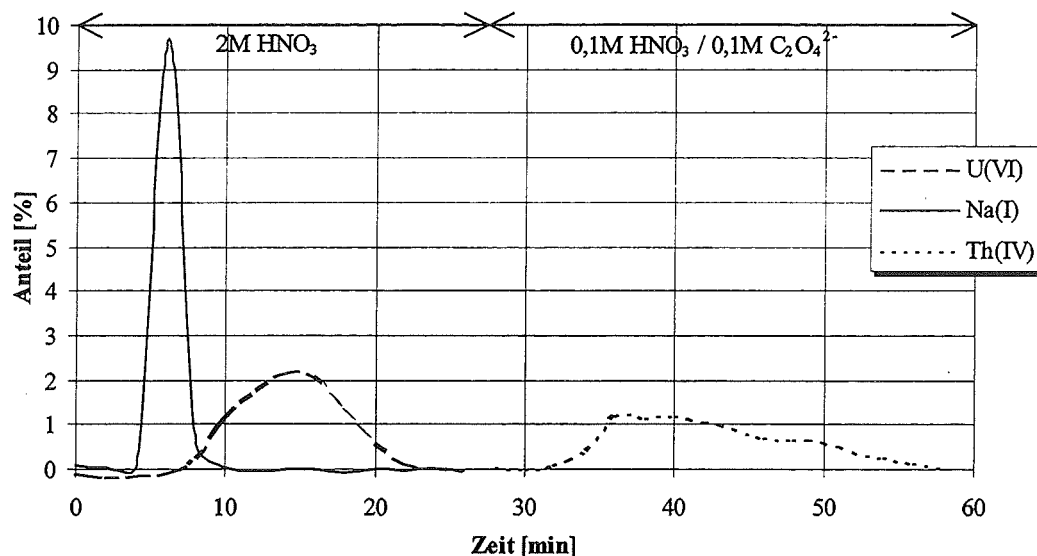
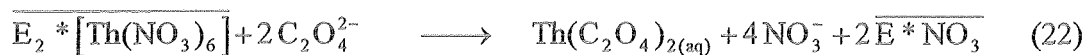


Abb.16: Extraktionschromatographische Trennung eines Na^+ , Th^{4+} , UO_2^{2+} -Kationengemisches auf einer TEVA-Spec-Säule

Ein in [54] mit ca. 350 angegebenes k' ließ eine starke Komplexierung des Th^{4+} auf der stationären Phase des Trennsystems erwarten. Dies wurde im Versuch bestätigt. Innerhalb eines überschaubaren Versuchszeitraums konnte das Aktinid nur durch die Elution mit einer 0,1M Oxalatlösung zurückgewonnen werden.



Die Übertragbarkeit dieser Simulationsversuche auf die Isolierung von $\text{Np}(\text{IV})$ aus Neptunium-Oxidationsstufengemischen wurde durch Untersuchungen des Retentionsverhaltens definierter Wertigkeitsstufen nachgewiesen (Abbildung 17). Dazu führte man erneut Trennungen unter den oben angegebenen Bedingungen durch. Die aufgefangenen Fraktionen wurden diesmal durch die Bestimmung der darin enthaltenen α -Aktivität analysiert.

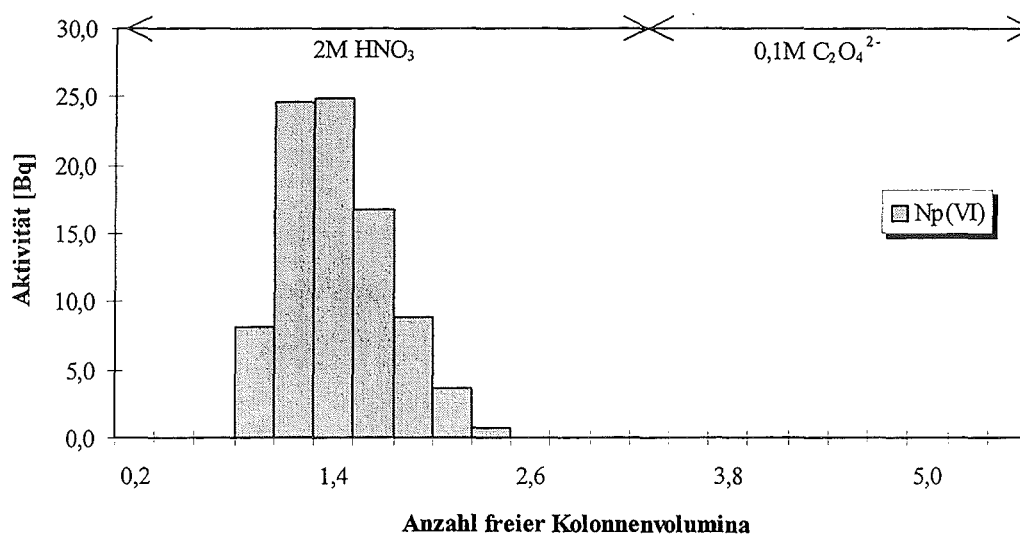
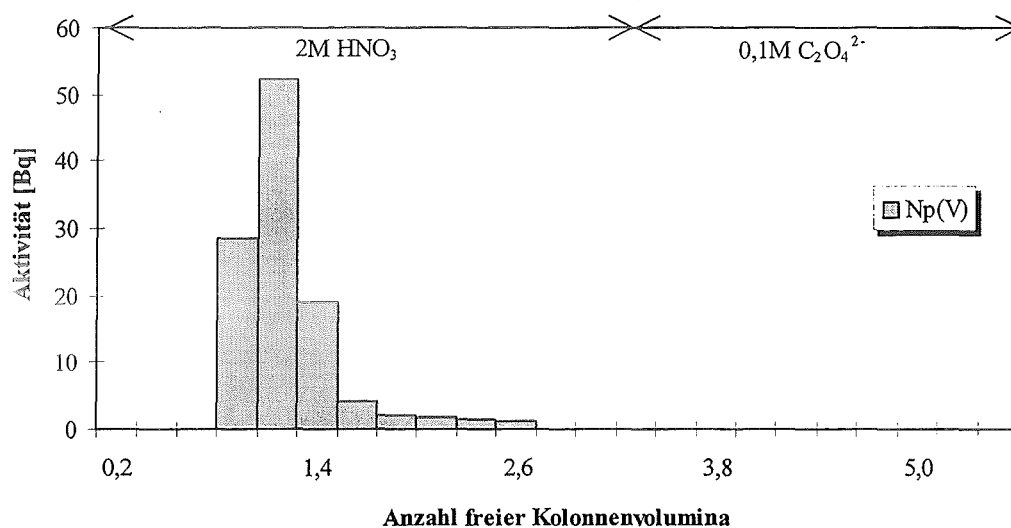
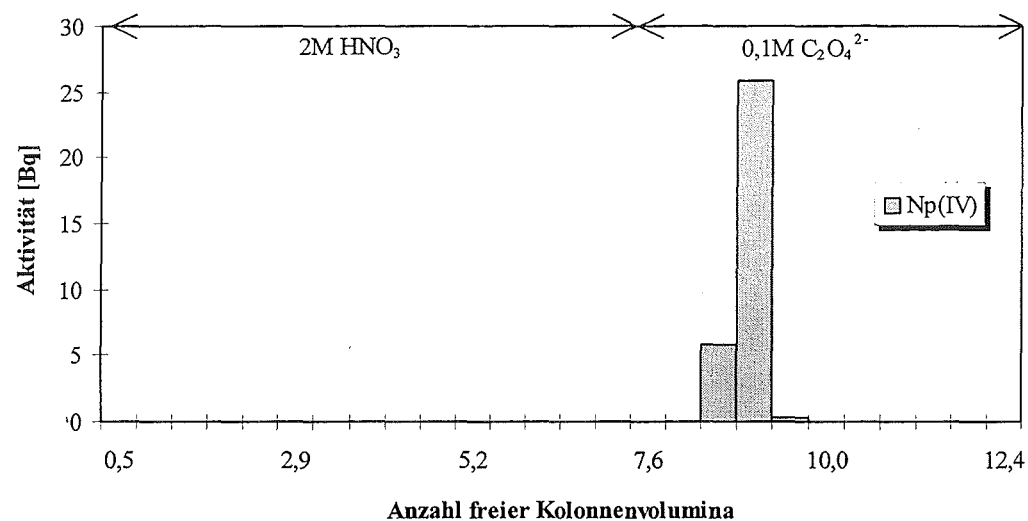


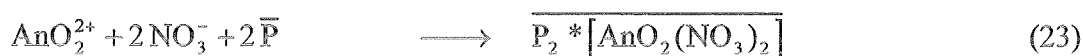
Abb.17: Retentionsverhalten von Np(IV), Np(V) und Np(VI) auf einer TEVA-Spec-Säule

Wie aufgrund der zuvor beschriebenen Ergebnisse zu erwarten war, zeigten die beiden Neptonylkationen NpO_2^+ und NpO_2^{2+} keine oder nur sehr schwache Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial. Dies spiegelte sich in relativ kurzen Verweilzeiten auf dem imprägnierten Trägermaterial wieder. Die für Np(V) und Np(VI) berechneten 'Freie Kolonnenvolumina zu Peak-Maximum-Verhältnisse' von 0,43 bzw. 0,67 ließen keine quantitative Trennung dieser beiden Oxidationsstufen erwarten. Dabei stimmte der für Np(V) ermittelte Wert recht gut mit der Literaturangabe (0,5) überein [54]. (Angaben zum Retentionsverhalten von Np(VI) lagen nicht vor.)

Im Gegensatz zu den höheren Valenzen wurde Np(IV), ähnlich wie Th(IV), intensiv auf der stationären Phase der Säule gebunden (k' nach [54]: ca 5000) und konnte nur mit Hilfe des stärkeren Komplexliganden $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ von ihr gelöst werden.

5.2.2 Trennwirkung einer U/TEVA-Spec-Säule

Eine auf dem TEVA-Spec-Träger nicht realisierbare Separation von Np(V) und Np(VI) sollte mittels des ebenfalls auf Amberlite XAD-7 fixierten Diamylphosphonats (DP[PP]) (P) erreicht werden, dessen allgemeine Komplexierungseigenschaften gegenüber vier- und sechswertigen Aktiniden bereits bekannt ist [54].



Während in [54] Angaben zum Retentionsverhalten von Np(IV) und Np(V) auf DP[PP]-imprägnierten Säulen zu finden sind, liegen bislang keine Aussagen zur Komplexierung von Np(VI) durch den Phosphonsäureester vor. Unter den in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Trennbedingungen wurde daher das Verhalten der reinen Neptunium-Wertigkeitsstufen auf einer U/TEVA-Spec-Säule bestimmt.

Tab.10: Trennbedingungen für chromatographische Trennungen auf U/TEVA-Spec-Säulen**Säulenmaterial**

Trägermaterial	Extraktionsmittel	Beladung	Bettdichte
Amberlite XAD-7	Diamylamylphosphonat	40 Gew.-%	0,386 g/ml

Kolonnenparameter

Füllmenge	Kolonnenvolumen	Freies Kolonnenvolumen
0,45 g	$V_K = 1,17 \text{ ml}$	$V_m = 0,76 \text{ ml}$

Elutionsbedingungen

Eluent	Flußgeschwindigkeit	Totzeit
4M HNO_3 0,1M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\dot{V} = 0,54 \text{ ml / min}$	$t_0 = \frac{V_m}{\dot{V}} = 1,41 \text{ min}$

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind zusammengefaßt in Abbildung 18 dargestellt.

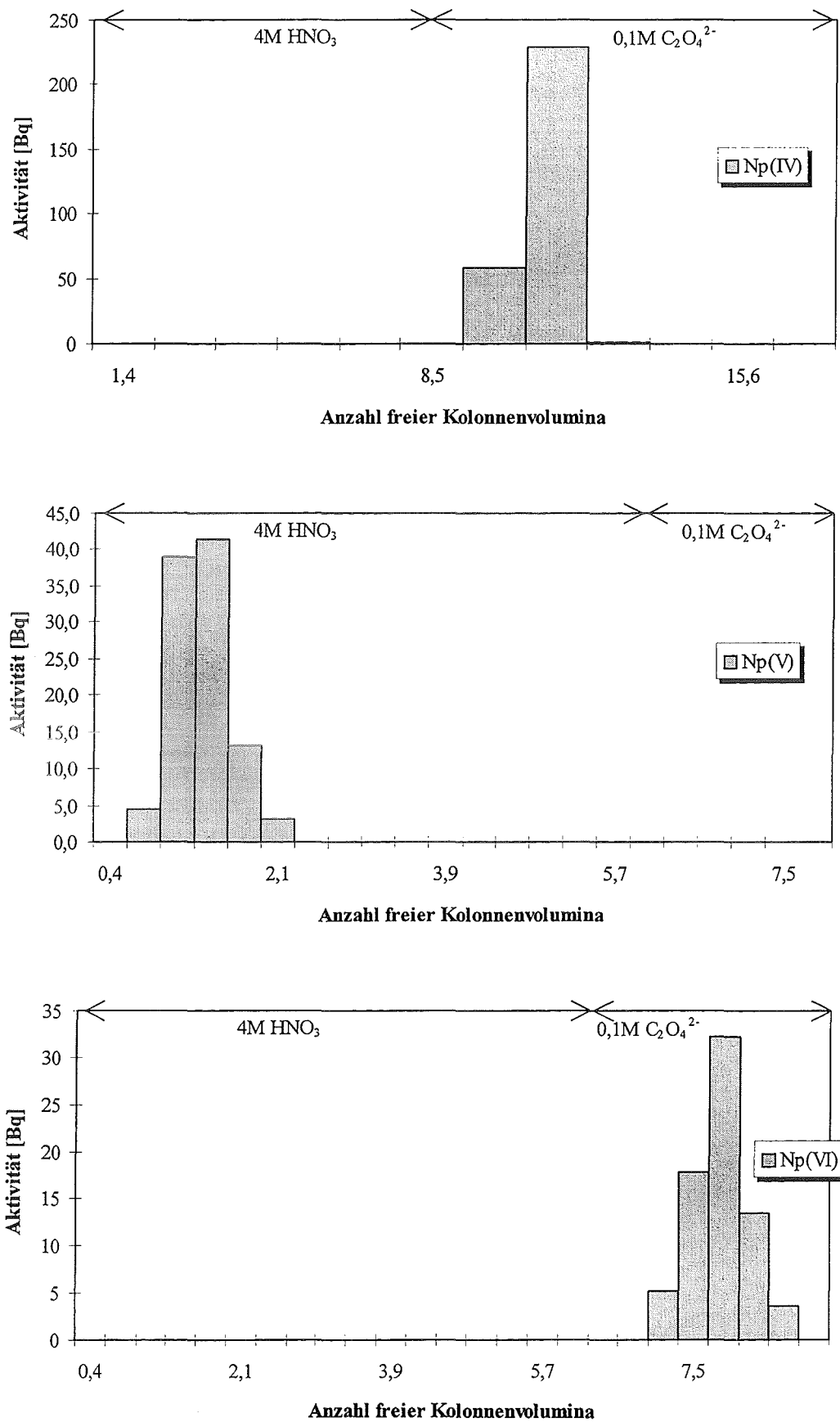


Abb.18: Retentionsverhalten von Np(IV), Np(V) und Np(VI) auf einer U/TEVA-Spec-Säule

Wie mit dem Alkylammoniumsalz der TEVA-Spec-Säule waren die Wechselwirkungen des fünfwertigen Neptuniums auch mit dem DP[PP] des U/TEVA-Spec-Systems äußerst schwach. Der berechnete k' -Wert von 0,42 stimmte erneut relativ gut mit der Literaturangabe (0,5) überein [54]. Dagegen war das Rückhaltevermögen des Säulenmaterials gegenüber vier- und sechswertigem Neptunium so hoch, daß beide Spezies wiederum nur mit einer Oxalatlösung eluiert werden konnten. Die für Oxalat als Elutionsmittel bestimmten 'Freie Kolonnenvolumen zu Peak-Maximum-Verhältnisse' betrugen 1,84 bzw. 0,77. Dies deutete darauf hin, daß eine chromatographische Trennung dieser beiden Oxidationsstufen mit dem betrachteten System nur schwer möglich war. Dagegen konnte die fünfwertige Valenzstufe des Transuranelements quantitativ isoliert werden.

5.2.3 Kombiniertes Trennverfahren

Da weder die in einem TEVA- noch die in einem U/TEVA-Spec-System durchgeführten chromatographischen Trennungen eine redoxchemische Veränderung der aufgetragenen Wertigkeitsstufen erkennen ließen, konnte das in Abbildung 19 schematisch dargestellte Verfahren zur extraktionschromatographischen Separation von Neptunium-Oxidationsstufengemischen verwendet werden.

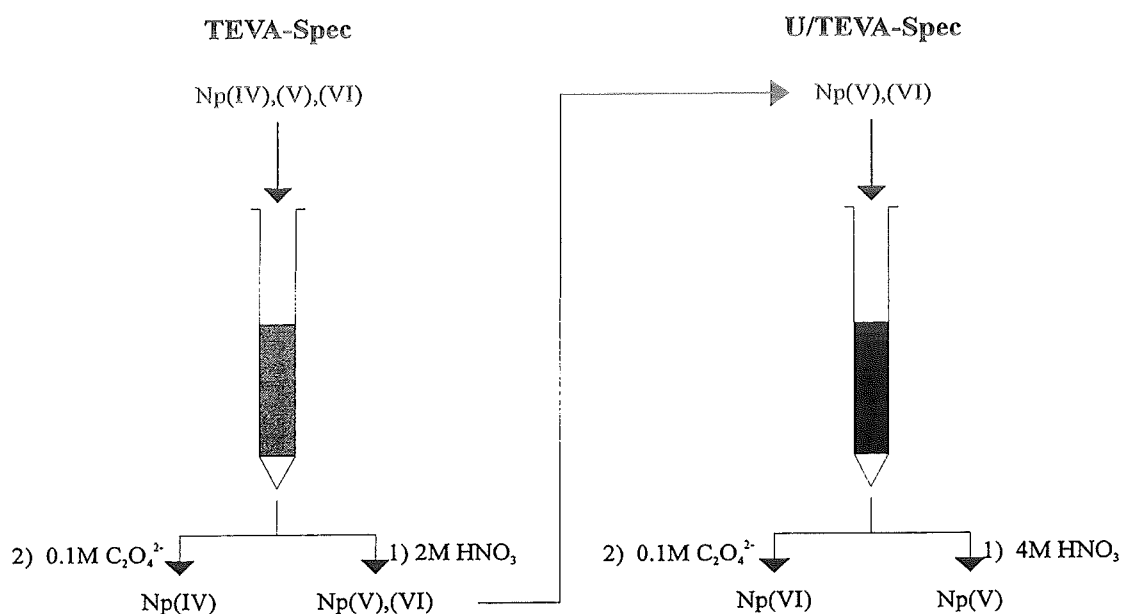


Abb.19: Schematische Darstellung des extraktionschromatographischen Verfahrens zur Trennung von Neptunium-Oxidationsstufengemischen

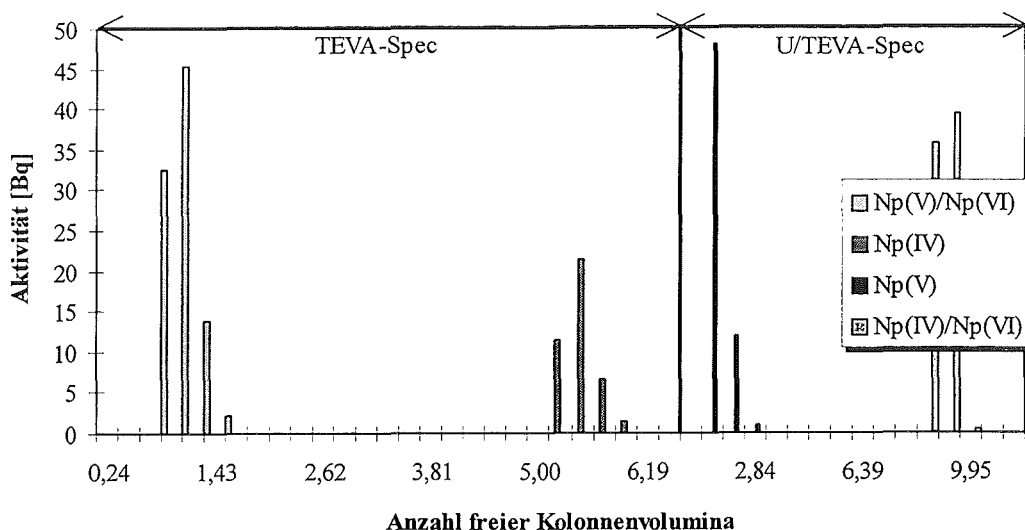


Abb.20: Beispiel für eine extraktionschromatographische Analyse eines Oxidationsstufengemisches

Die nach dieser Vorschrift durchgeführten Analysen lieferten gute Trennergebnisse, die auch mit Hilfe einer extraktiven Aufarbeitung derselben Probe mit hinreichender Genauigkeit reproduziert werden konnten (Abbildung 20).

Die Wiederfindungsraten der aufgetragenen Aktivitäten lagen für frisch hergestellte Säulen in den meisten Fällen bei ca. 95 - 100%. Bei mehrmaligem Einsatz sanken sie jedoch teilweise bis unter 80%. Die scheinbar dauerhafte Adsorption von Np-Nukliden wurde mit dem irreversiblen Einbau aktiver Teilchen in die organische Matrix des Trägermaterials erklärt. Dieser könnte auf die geringe Stabilität des Amberlite XAD-7 gegenüber dem salpetersauren Elutionsmittel sowie auf Rückstoßeffekte adsorbierter α -Strahler zurückzuführen sein. Eine Alterung des Säulenmaterials machte sich auch an einem zunehmendem 'Tailing' der Valenzfraktionen nach wiederholter Säulenregeneration bemerkbar.

Als weitere Schwierigkeit ergab sich ein relativ großer zeitlicher Aufwand bei der Durchführung der chromatographischen Trennungen. Beide Nachteile ließen die Extraktionschromatographie für ein Routineverfahren zur Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen als ungeeignet erscheinen. Sie konnte jedoch sehr wirkungsvoll zur Reinigung von Neptunium-Stammlösungen mit definierter Wertigkeitsstufe eingesetzt werden.

5.3 Ionenchromatographische Trennungen mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Ein weiteres chromatographisches Verfahren, das seit geraumer Zeit auch bei der Charakterisierung Spaltprodukt-haltiger, radioaktiver Abfalllösungen Anwendung findet, ist die Ionenchromatographie [56]. Sie wurde ebenso wie die Extraktionschromatographie als Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) bereits zur Trennung von Aktiniden eingesetzt [57]. Seit

1993 werden am Institut für Sicherheits- und Reaktortechnik (ISR-3) des Forschungszentrums Jülich HPLC-unterstützte Trennungen von Aktiniden und Lanthaniden zur späteren Transmutation durchgeführt [58, 59]. Im Rahmen dieser Arbeiten sollte die Möglichkeit der Entwicklung eines Routineverfahrens zur analytischen Trennung von Neptunium-Oxidationsstufengemischen untersucht werden. Präparative Arbeiten dieser Art waren zuvor bereits von Apostolidis et al. durchgeführt worden [60, 61]. In [60] beschreiben die Autoren ein zweistufiges chromatographisches System zur quantitativen Rezyklierung von Aktiniden aus Kernbrennstofflösungen. Dabei werden zunächst Uran und Plutonium auf TBP-imprägniertem Polystyrol adsorbiert, bevor die restlichen Aktiniden mit Hilfe einer HPLC (Ionentauscher) selektiv aus der Spaltproduktlösung abgetrennt werden. Dieser Trennschritt vollzieht sich im pH-Gradienten einer als Eluent eingesetzten α -Hydroxyisobuttersäure (HIBA). Dabei wird u.a. eine vollständige Trennung verschiedener Valenzstufen des Neptuniums erreicht.

Mit Hilfe eines ähnlichen Systems wurde unter annähernd gleichen Trennbedingungen die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf einen analytischen Maßstab überprüft. Von besonderem Interesse war dabei der Ausschluß möglicher redoxchemischer Veränderungen des Oxidationsstufengleichgewichts während der Valenz-Fraktionierung. Im Verlauf der experimentellen Untersuchungen wurden zwei verschiedene Säulenmaterialien (Sykam KCA K02, Aminex A-9) eingesetzt. Stetig reproduzierbare Trennergebnisse konnten allerdings nur mit einer Aminex A-9-Säule erzielt werden. Bei dem Säulenmaterial handelte es sich um einen sulfonierten Kationenaustauscher auf Polystyroldivinylbenzol-Copolymer-Basis. Als Eluent wurde wie in den Arbeiten von Apostolides et al. eine 0,4M α -Hydroxyisobuttersäure verwendet. Die Detektion des Eluats erfolgte sowohl photometrisch über online Farbkomplex-Detektion von Arsenazo (III)-Komplexen als auch offline durch Fraktionierung und anschließende LSC-Messung. Zur Bestimmung des Retentionsverhaltens der einzelnen Wertigkeitsstufen sowie der redoxchemischen Einflüsse des Trennsystems auf die Neptuniumchemie wurden zunächst verdünnte Standardlösungen der reinen Neptunium-Oxidationsstufen aufgetragen, deren Zusammensetzung zuvor mittels Extraktionsanalyse bestimmt worden war.

5.3.1 Retentionsverhalten von Np(IV) auf Aminex A-9

Nach der Injektion von 20 μ l (ca. 46 Bq) einer Np(IV)-Standardlösung ($[Np(IV)] \geq 99 \%$) in das HPLC-System wurde 60 min bei einem konstanten pH-Wert eluiert. Sowohl die photometrische als auch die radiometrische Peak-Detektion zeigten ein einzelnes Peakmaximum nach einer Retentionszeit von 8,6 min (Abbildung 21).

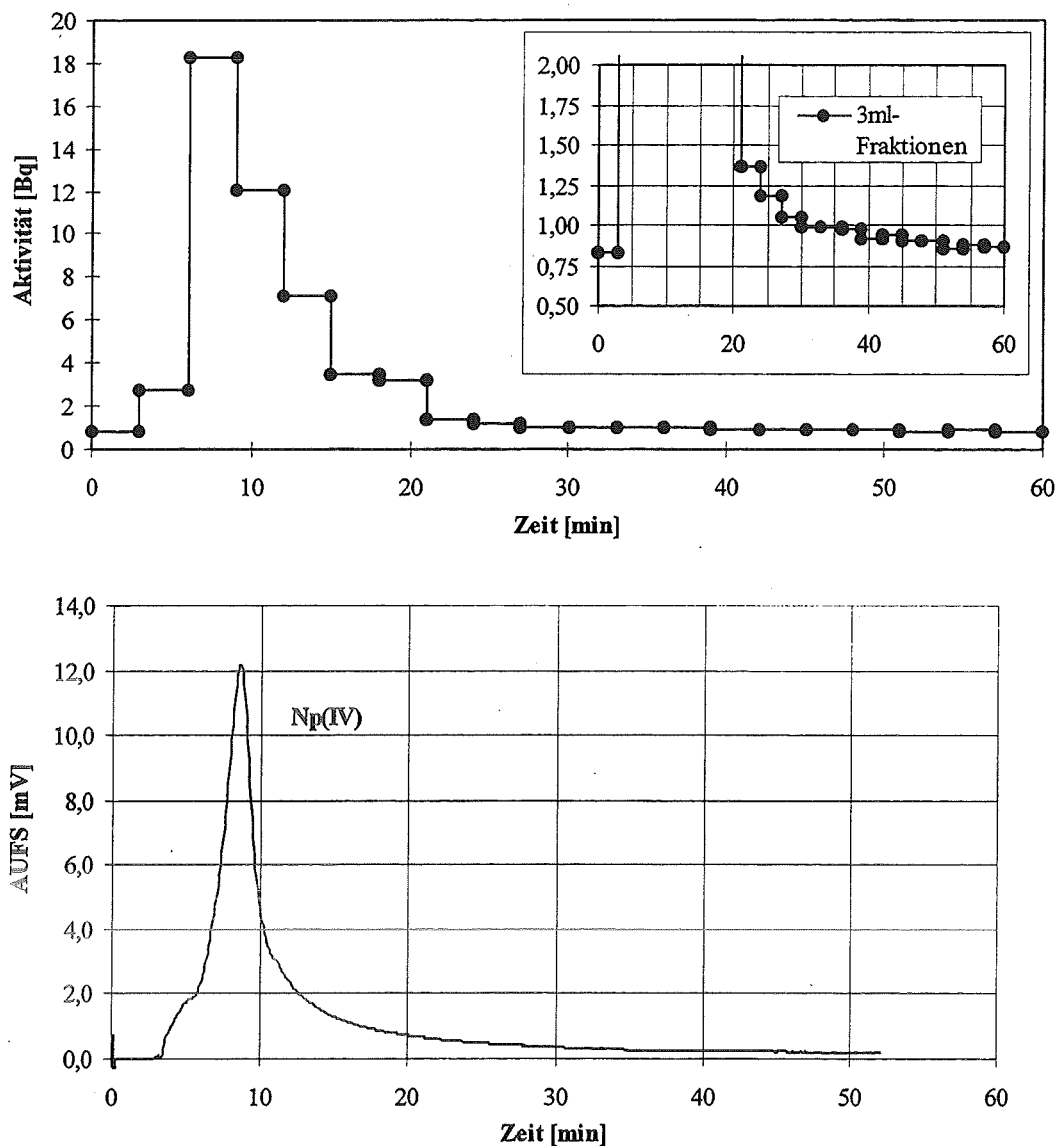


Abb.21: Offline - und online - Detektions eines Np(IV)-Peaks auf Aminex A-9

Dieses Retentionsverhalten des vierwertigen Neptuniums war charakteristisch für das verwendete Trennsystem und konnte in mehreren Messungen reproduziert werden. Die Gesamtmenge der mit LSC in den einzelnen Fraktionen bestimmten Aktivität betrug 43,5 Bq, was einer Wiederfindungsrate von 94,6 % entsprach. Ein quantitativer Vergleich der beiden Detektionsmethoden war aufgrund der unterschiedlichen Meßeinheiten nicht möglich.

5.3.2 Retentionsverhalten von Np(V) auf Aminex A-9

Der Np(V)-Gehalt der aufgetragenen Probe (20 μ l, ca. 46 Bq) betrug ca 90 %. Die nach 60-minütiger Elution mittels offline-LSC-Messung bestimmte Aktivitätsverteilung zeigte zunächst einen einzelnen Peak nach ca. 13 min. Diesem Ergebnis lag eine relativ grobe Fraktionierung in Zeitintervallen von je 3 min zugrunde. Einen genaueren Aufschluß über die Aktivitätsverteilung im Eluat ergab die online-VIS-Detektion (Abbildung 22). Sie offenbarte

eine Aufspaltung des nach der Fraktionierung noch als einzelnes Maximum erkennbaren Peaks.

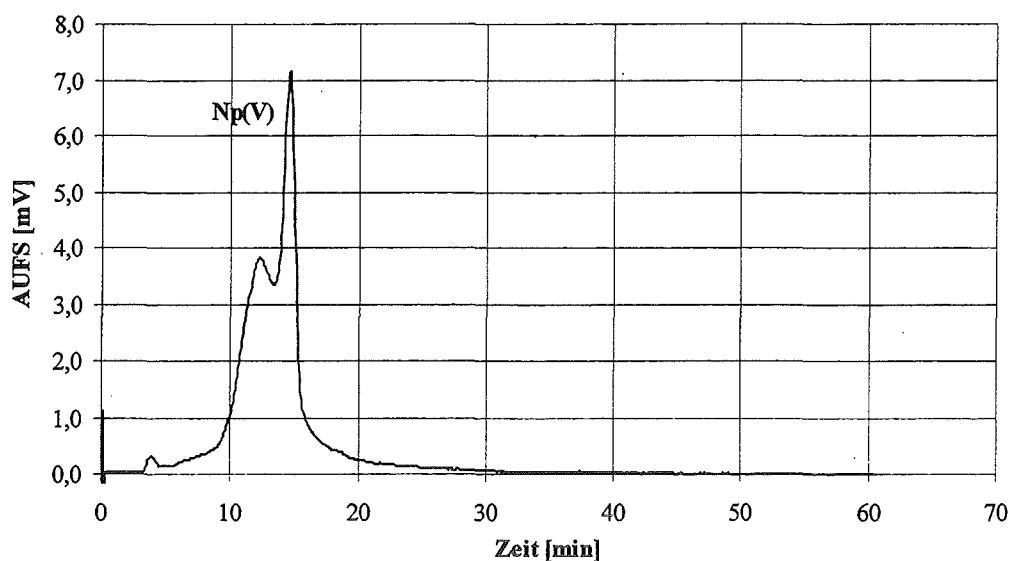


Abb.22: Np(V)-Peakaufspaltung nach online-VIS-Detektion

Die Differenz der für beide Absorptionsmaxima bestimmten Retentionszeiten (12,3 min zu 14,6 min) ließ auf die Gegenwart zweier verschiedener kationischer Spezies schließen. Ein Vergleich mit dem zuvor detektierten Np(IV)-Peak verdeutlichte, daß es sich aller Wahrscheinlichkeit nach sowohl um fünf - als auch um sechswertiges Neptunium handelte. Die annähernd gleichgroßen Peakflächen deuteten auf eine partielle Oxidation des Np(V) im Trennsystem hin (Peakflächenverhältnis: 45,7 % - 54,3 %). Diese Oxidation schien auf eine Oberflächenreaktion des Aktinids auf der stationären Phase zurückzuführen zu sein, da eigens durchgeführte Versuche zum redoxchemischen Verhalten von Np(V) in 0,4M α -HIBA keinen oxidierenden Einfluß des Eluenten zeigten (Tabelle 9).

Tab.9: Redoxchemisches Verhalten von Np(V) in 0,4M α -HIBA (T=20°C)

	Zeit [min]	Np(IV) + Np(VI) [%]	Np(V) [%]
1	0	1,5	98,5
2	10	1,2	98,8
3	20	1,4	98,6
4	30	1,4	98,6
5	40	0,8	99,2
6	50	1,5	98,5
7	60	1,2	98,8

Da eine Zuordnung der photometrisch detektierten Absorptionsmaxima zu den verschiedenen Oxidationsstufen des Neptuniums zunächst nicht möglich war, wurde dem Eluenten in den folgenden Versuchen Harnstoff als Stabilisierungsreagenz zugesetzt (siehe Kap. 8.2.1). Dadurch sollte eine nachträgliche Veränderung der Oxidationsstufenzusammensetzung des Neptuniums während der Trennung verhindert werden. Abbildung 23 zeigt das nach der Elution mit 0,4M α -HIBA/ 0,1M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ erhaltene Chromatogramm einer Np(V)-Probe.

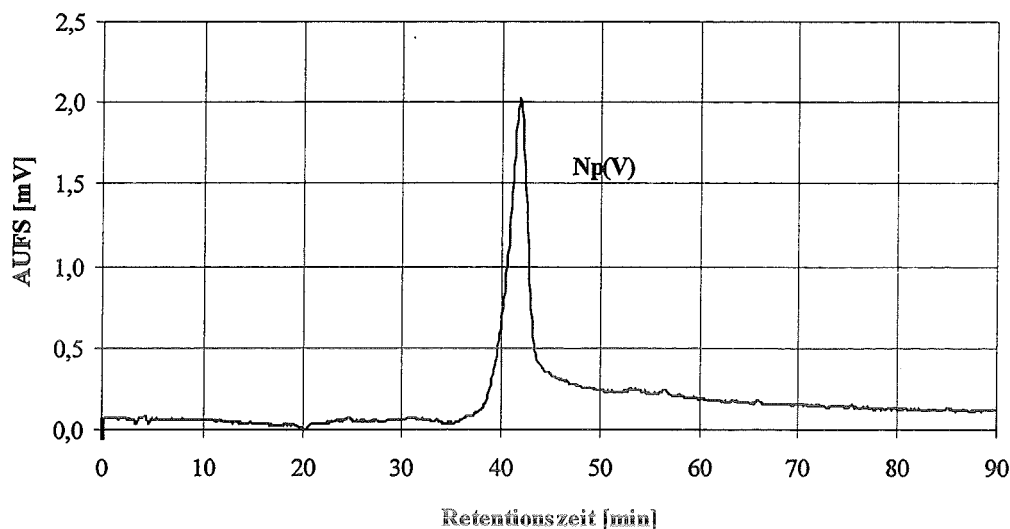


Abb.23: Np(V)-Peak nach Elution mit 0,4M α -HIBA/ 0,1M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Der Ausschluß redoxchemischer Vorgänge auf der Säule verhinderte diesmal eine Aufspaltung des Np(V)-Peaks. Gegenüber der letzten Messung wurde allerdings eine deutliche Zunahme der Retentionszeit t_R registriert. Diese Beobachtung wurde auch für Np(IV) im neuen Trennsystem bestätigt ($t_R = 32,7$ min). Aufgrund des veränderten Retentionsverhaltens konnte wiederum keine Aussage über die Elutionsreihenfolge der einzelnen Oxidationsstufen gemacht werden. Dazu war die Messung eines Np(VI)-Standards notwendig.

5.3.3 Retentionsverhalten von Np(VI) auf Aminex A-9

Proben des Np(VI)-Standards wurden zunächst ohne Stabilisatorzusatz im Elutionsmittel untersucht. Dabei kam es erneut zu einer Aufspaltung des photometrisch detektierten Absorptionsmaximums (Abbildung 24).

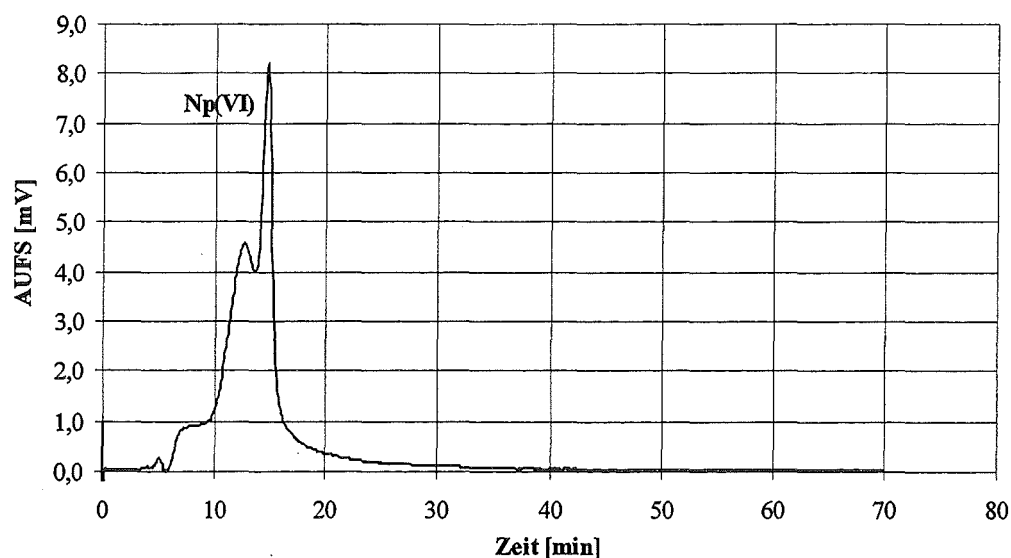


Abb.24: Np(VI)-Retentionsverhalten bei α -HIBA-Elution ohne Stabilisator-Zusatz

Die zu beobachtende partielle Reduktion des sechswertigen Neptuniums könnte auf den Einfluß des Elutionsmittels zurückzuführen gewesen sein. Dies verdeutlichen Untersuchungen zum redoxchemischen Verhalten von Np(VI) in einer 0,4M α -HIBA-Lösung, deren Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle dargestellt sind.

Tab.10: Redoxchemisches Verhalten von Np(VI) in 0,4M α -HIBA

	Zeit [min]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
1	0	1,7	12,0	86,3
2	10	1,7	25,6	72,7
3	20	1,9	41,2	56,9
4	30	2,0	49,3	48,7
5	40	1,3	51,8	46,9
6	50	1,2	54,8	44,0
7	60	1,4	62,4	36,2

Ein Vergleich der Peakflächenverhältnisse mit den zuvor beschriebenen Messungen des Np(V)-Standards legte die Vermutung nahe, daß es während der chromatographischen Trennung zur Einstellung eines Oxidationsstufengleichgewichts zwischen der fünf- und sechswertigen Valenzstufe des Aktinids gekommen war (Abbildung 25).

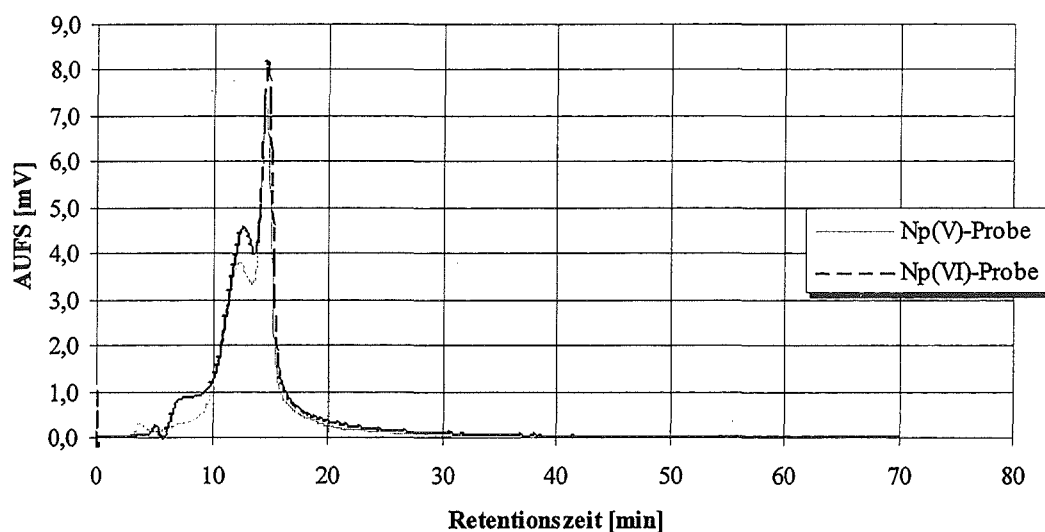


Abb.25: Np(V)- und Np(VI)-Retentionsverhalten bei α -HIBA-Elution im Vergleich

Im Gegensatz zu Np(V) konnte diese Gleichgewichtseinstellung nicht durch den Zusatz von Harnstoff als Stabilisierungsreagenz verhindert werden (Tabelle 11).

Ein mit 0,4M α -HIBA/ 0,1M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ aufgenommenes Chromatogramm zeigte die zuvor für Np(IV) und Np(V) in Harnstoffgegenwart bereits beobachtete Verschiebung der Retentionszeiten, die ein Auseinanderdriften des Np(V)- bzw. Np(VI)-Peaks zur Folge hatte (Abbildung 26).

Tab.11: Redoxchemisches Verhalten von Np(VI) in 0,4M α -HIBA/ 0,1M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

	Zeit [min]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
1	0	2,2	11,5	86,3
2	10	2,0	29,1	68,9
3	30	0,7	42,5	56,9
4	60	0,6	60,8	38,7

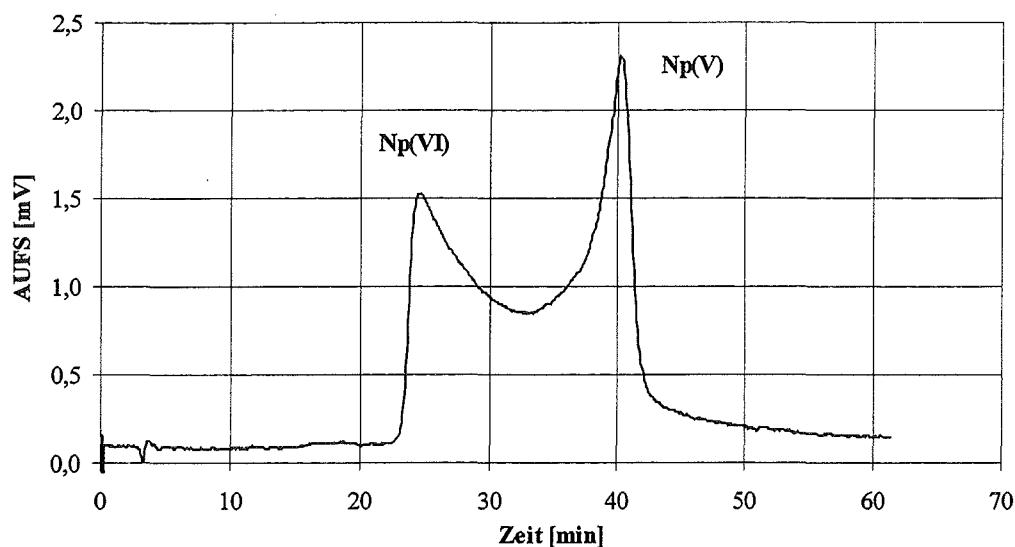


Abb.26: Np(VI)-Retentionsverhalten bei α -HIBA-Elution mit Stabilisator-Zusatz

Trotz des gegenüber reiner HIBA-Elution deutlich vergrößerten Peakabstands gelang keine Basislinientrennung der Neptunium-Oxidationsstufen. Dies deutete erneut auf die Einstellung eines Gleichgewichts und damit verbundener Austauschprozesse auf der Säule hin. Ein Vergleich der bei der Trennung der Neptunium-Standards gemessenen Retentionszeiten machte jedoch eine eindeutige Peakzuordnung und somit die Festlegung einer Elutionsreihenfolge möglich (Tabelle 12). Dabei fiel auf, daß sich diese bei Zugabe des Harnstoffs änderte.

Tab.12: Elutionsreihenfolge der Neptunium-Oxidationsstufen im Trennsystem mit und ohne Harnstoff

	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
α -HIBA mit $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1	3	2
α -HIBA ohne $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2	3	1

Die ohne Harnstoff gemessene Elutionsreihenfolge war unter Berücksichtigung der Stabilitäten der im Trennsystem gebildeten Komplexe plausibel. In [32, 39] werden die Komplexbildungskonstanten 3-, 4-, 5- und 6-wertiger Aktiniden mit verschiedenen organischen und anorganischen Komplexbildnern angegeben. Dabei ergibt sich insbesondere für organische Liganden folgende Stabilitätsreihenfolge, die vor allem auf die unterschiedlichen Ladungsdichten der einzelnen kationischen Spezies zurückzuführen ist.



Eine Verschiebung dieser Reihenfolge unter dem Einfluß von Harnstoff kann nur auf eine Veränderung des Komplexierungsverhaltens des Neptuniums zurückzuführen sein. Angaben

zur Bildung von Harnstoff-Aktiniden-Addukten liegen bislang jedoch nicht in der Literatur vor. Mögliche Erklärungsversuche des beobachteten Phänomens wären daher rein spekulativ.

5.3.4 Verwendungsmöglichkeit des HPLC-Systems zur analytischen Trennung

Im Gegensatz zu den von Apostolidis et al. [60] publizierten Ergebnissen konnte mit dem von uns verwendeten chromatographischen System keine quantitative Trennung der verschiedenen Oxidationsstufen erzielt werden. Der Grund hierfür lag in der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Np(V) und Np(VI) aufgrund redoxchemischer Einflüsse des Elutionsmittels und/ oder des Säulenmaterials. Eine solche Gleichgewichtseinstellung konnte in der zitierten Arbeit durch den Einsatz von Fe(II)-Sulfamat verhindert werden. Dieses Reagenz bewirkte eine quantitative Reduktion des in den Proben vorhandenen NpO_2^{2+} zu NpO_2^+ . Dadurch konnte eine wesentlich bessere Trennschärfe erzielt werden. Eine Veränderung der Oxidationsstufenzusammensetzung zur Optimierung der Trennwirkung ist jedoch für die Entwicklung eines analytischen Verfahrens ungeeignet.

Aufgrund der geschilderten Schwierigkeiten mit dem untersuchten Trennsystem wurde auf eine weitere Anwendung der HPLC-gestützten Ionenchromatographie zur Analyse von Neptunium-Oxidationsstufengemischen verzichtet. Die derzeit auf diesem Gebiet durchgeführten Arbeiten konzentrieren sich auf eine Abtrennung des Neptuniums von anderen Transuranelementen [59]. Dabei ist eine quantitative Überführung des Aktinids in eine definierte Wertigkeitsstufe zur Vereinheitlichung seines Retentionsverhaltens durchaus sinnvoll.

Im Vergleich der drei untersuchten Trennverfahren erwies sich die Extraktionsanalyse aus mehreren Gründen überlegen. Redoxchemische Veränderungen der Neptunium-Valenzstufen hatten keine Auswirkungen auf das Trennergebnis. Gegenüber der Extraktionschromatographie war eine weniger aufwendige und daher schnellere Versuchsdurchführung möglich. Außerdem mußten keine Proben zur Trennung aus den Glove-Boxen ausgeschleust werden, was bei der Vielzahl der Messungen eine deutliche Verringerung des Kontaminationsrisikos bedeutete. Die Extraktionsanalyse wurde daher zur routinemäßigen Bestimmung der Oxidationsstufenzusammensetzung bei den nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen eingesetzt.

6 Redoxverhalten von Neptunium im Head-End

Im Hinblick auf die während der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe herrschenden Randbedingungen ist das redoxchemische Verhalten des Neptuniums in salpetersauren Lösungen von besonderem Interesse. Es gilt zu klären, welche Systemparameter wesentlichen Einfluß auf die Einstellung eines Oxidationsstufengleichgewichts des Transuranelements besitzen und wie dieses Gleichgewicht sich in ihrer Abhängigkeit verändert. Einen einfachen Zugang zu dieser Problematik bietet ein Blick auf die bereits bekannte Chemie des Neptuniums in wäßriger Umgebung.

6.1 Chemie des Neptuniums in wäßriger Lösung

Alle fünf bekannten Neptunium-Kationen werden als hydratisierte Komplexe in wäßriger Lösung nachgewiesen. Das stark oxidierende Np(VII) ist jedoch nur in alkalischer Lösung stabil. Np(III) läßt sich dagegen wegen seiner Reduktionskraft nur unter Sauerstoffausschluß isolieren. Die verbleibenden drei Wertigkeitsstufen des Aktinids liegen in sauren Medien nebeneinander vor. Dabei stellt das einfach geladene fünfwertige NpO_2^+ -Kation mit seiner linearen O-Np-O-Bindung die thermodynamisch stabilste Valenzstufe dar. Erst bei relativ hohen - (Hydrolyse) oder sehr niedrigen pH-Werten (Disproportionierung) tritt eine deutliche Zersetzung des Kations auf.

Einer allgemeinen Tendenz der Transuranelemente folgend, wonach höhere Oxidationsstufen mit steigender Ordnungszahl an Stabilität verlieren, wird Np(IV) im Vergleich zu Pu(IV) relativ schnell zu Np(V) oxidiert. Genauso ist Np(VI) wesentlich instabiler als die analogen Plutonium- oder Uran-Kationen. Ein Vergleich verschiedener Standardpotentiale zeigt, daß das Neptonylkation ein relativ starkes Oxidationsmittel in Gegenwart oxidierbarer Substanzen darstellt.

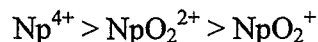
$E^\circ(\text{NpO}_2^{2+}/\text{NpO}_2^+)$	-1,236 V
$E^\circ(\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+)$	-1,013 V
$E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})$	-1,23 V

Wie bereits erwähnt wurde, sind diverse Komplexe der Neptunium-Kationen mit anorganischen oder organischen Liganden bekannt. Unter Verdrängung des koordinativ gebundenen Wassers werden dabei mit harten Liganden Inner-Sphere-Komplexe gebildet. Besondere Stabilität weisen Verbindungen mit Fluorid sowie über anionischen Sauerstoff koordinierte Donatoren auf. Höhere Halogene oder Chalkogene werden dagegen nur relativ schwach gebunden.

Komplexe mit organischen Liganden sind vor allem für Np(V) eingehend untersucht worden [32]. Die Chelatkomplexe des fünfwertigen Transuranelements entsprechen in ihrem chemischen Verhalten dem zweiwertiger Kationen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}). Von den Verbindungen des

Np(IV) sind die 1:4-Komplexe mit TTA (vgl. Kap. 5.1.1) am besten bekannt. Über das chemische Verhalten von Np(VI) liegen dagegen die wenigsten Informationen vor.

Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsdichte des jeweiligen Zentralatoms entspricht die Stabilität der Komplexe mit beliebigen Liganden der folgenden Reihenfolge [62]:



6.1.1 Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Von besonderer Bedeutung im Bezug auf ihr chemisches Verhalten in Kernbrennstofflösungen sind Oxidations- und Reduktionsreaktionen der verschiedenen Neptunium-Valenzstufen in wäßrigen Medien, insbesondere in salpetersaurer Lösung.

Redoxreaktionen mit einfachen Elektronenübergängen verlaufen relativ schnell ($\text{Np}^{3+} \rightarrow \text{Np}^{4+}$; $\text{NpO}_2^+ \rightarrow \text{NpO}_2^{2+}$). Langsamer vollziehen sich dagegen Umwandlungen, die unter Bruch oder Neubildung einer Neptunium-Sauerstoff-Bindung ablaufen. Die Umwandlungsraten der verschiedenen Reaktionen, die von mehreren Autoren beschrieben werden, hängen von vielen Parametern ab und können daher nur für die jeweils gültigen Versuchsbedingungen als charakteristisch angesehen werden. Die Geschwindigkeitsangaben zu den nachfolgend für salpetersaure Systeme beispielhaft ausgewählten Redoxreaktionen erfolgt daher nur qualitativ [32] (Tabelle 13).

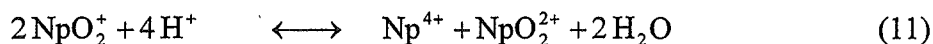
Grundlage der Kinetik redoxchemischer Umwandlungen in wäßriger Lösung ist die Bildung aktivierter Übergangskomplexe [63]. Die Reaktionsraten der einzelnen Umsetzungen sind den Konzentrationen dieser Übergangsspezies proportional. Ihre Aktivierung kann u.a. durch Licht oder radioaktive Strahlung erfolgen. Dies erklärt, warum viele elektrochemische Reaktionen des Neptuniums bei Licht deutlich schneller ablaufen als in der Dunkelheit (z.B. photochemische Zersetzung von Np(VI)). Weiterhin verdeutlicht es den oftmals beschleunigenden Einfluß der Eigenstrahlung [64].

Tab.13: Relative Geschwindigkeiten verschiedener Redoxreaktionen in salpetersaurer Lösung

Umwandlung	Oxidations-/Reduktionsmittel	T [°C]	relative Geschwindigkeit
Np(IV) → Np(V)	NO_3^-	25	langsam
"	"	100	mittel
Np(V) → Np(VI)	Ce^{4+}	25	sehr schnell
Np(VI) → Np(V)	$\text{NO}_2^- / \text{HNO}_3$	25	spontan
"	N_2H_4	25	sehr schnell
"	H_2O_2	25	spontan

6.1.2 Redoxgleichgewichte in salpetersaurer Lösung

Das Oxidationsstufengleichgewicht des Neptuniums in salpetersauren Lösungen wird durch zwei Redoxreaktionen bestimmt, die in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht worden sind [65, 66, 67, 68]. Dabei handelt es sich zum einen um die bereits beschriebene Disproportionierung von Np(V) in stark aciden Medien.



Die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Protonenaktivität spiegelt sich in der für verschiedene Perchlorsäurelösungen gemessenen Gleichgewichtskonstanten K^* wieder [69].

$$K = \frac{[\text{Np}^{4+}] * [\text{NpO}_2^{2+}]}{[\text{NpO}_2^+] * [\text{H}^+]^4} \Rightarrow K^* = \frac{[\text{Np}^{4+}] * [\text{NpO}_2^{2+}]}{[\text{NpO}_2^+]} \quad (25)$$

$$K^* = 4 \cdot 10^{-7} \text{ (1M HClO}_4\text{); } K^* = 0,127 \text{ (5,34M HClO}_4\text{); } K^* = 200 \text{ (8,67M HClO}_4\text{)}$$

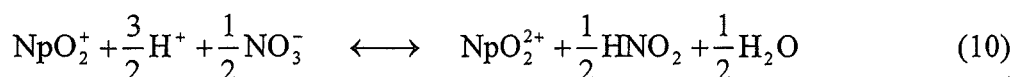
In stark konzentrierter Salpetersäure ist zudem mit einer Gleichgewichtsverschiebung aufgrund einer Nitrat-Komplexierung der Disproportionierungsprodukte zu rechnen [32].

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion in Lösungen mit geringem Säuregehalt ist relativ gering.

$$-\frac{d[\text{Np(IV)}]}{dt} = k * [\text{Np(V)}] * [\text{H}^+]^4 \quad k = 9 \cdot 10^{-9} \text{ (1M HClO}_4\text{)} \quad (26)$$

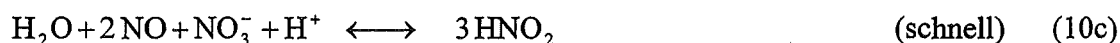
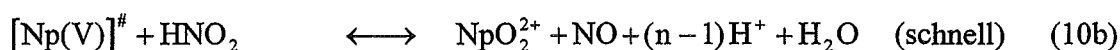
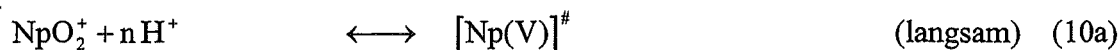
Der Grund hierfür liegt in der bereits erwähnten, langsamen Trennung oder Bildung einer Np-O-Bindung. Genauere Betrachtungen hierzu liefern die Untersuchungen von Hindman et al. [70]. Die Autoren postulieren zwei mögliche Reaktionsmechanismen, von denen einer über einen Sauerstoff-, der andere alternativ über einen Wasserstofftransfer abläuft.

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe ist die Np(V)-Disproportionierung lediglich zu Beginn der Brennstoffauflösung von Bedeutung. Der Säuregehalt in der Feedlösung des anschließenden Extraktionsprozesses liegt mit 2-3 mol/l so niedrig, daß eine Np(V)-Zersetzung auf diesem Weg weitestgehend ausgeschlossen ist. Die Valenzverteilung des Transuranelements wird dann vielmehr durch folgendes Redoxgleichgewicht bestimmt.



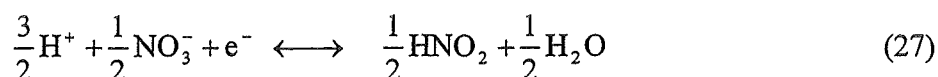
Dieses Gleichgewicht wird vor allem durch die Gegenwart Nitroser Säure beeinflusst. Sie entsteht als Zersetzungsprodukt der Salpetersäure bei der Brennstoffauflösung oder durch Radiolyse [21]. Ihr Einfluß auf das Np(VI)/Np(V)-Verhältnis ist ambivalent. Vordergründig bewirkt

sie eine Reduktion des sechswertigen Aktinids. Siddall und Dukes zeigten jedoch schon 1958, daß auch die Oxidation von Np(V) nur in Gegenwart von HNO_2 mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft [65]. Aufgrund ihrer in verschiedenen HNO_3 - bzw. HNO_2 -Konzentrationen durchgeführten Untersuchungen postulierten sie einen katalytischen Reaktionsmechanismus, der den oxidativen Einfluß der Salpetrigen Säure auf Np(V) verdeutlicht.



Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird durch die Bildung eines aktivierten Komplexes bestimmt (10a), der relativ schnell durch HNO_2 oxidiert wird (10b). Dabei entsteht neben Np(VI) Stickoxid, das gleichzeitig ein Zersetzungsprodukt der Salpetrigen Säure darstellt (10c). Für die Lage des Redoxgleichgewichts sind die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion der Gleichung 10b entscheidend. Aufgrund der relativ schnellen Np(VI)-Reduktion in Gegenwart von NO bzw. HNO_2 führt eine kurzzeitige Steigerung des HNO_2 -Gehalts zu einer vermehrten Bildung von Np(V) [68]. Beobachtet man das System dagegen über einen längeren Zeitraum, so stellt man eine Umkehr der ursprünglichen Reaktionsrichtung fest.

Neuere Untersuchungen von Tochiyama et al. beschäftigen sich ausführlich mit der kathodischen Teilreaktion des Redoxprozesses (10) [68].



In mehreren Versuchsreihen bestimmten die Autoren das Potential dieses Redoxpaares in Abhängigkeit der HNO_3 - bzw. HNO_2 -Aktivitäten.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \frac{\{H^+\}^{\frac{3}{2}} \cdot \{NO_3^-\}^{\frac{1}{2}}}{\{HNO_2\}^{\frac{1}{2}} \cdot \{H_2O\}^{\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

{...} Aktivität der jeweiligen Spezies in der Lösung

Ein Vergleich mit literaturbekannten Daten zum elektrochemischen Potential von Np(VI)/Np(V) in salpetersauren Lösungen [70], gab Auskunft über die Lage des Np(VI)/Np(V)-Gleichgewichts unter variierenden Versuchsbedingungen. Ein relativ großer Unsicherheitsfaktor der durchgeführten Berechnungen ergab sich jedoch durch die mangelnde Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten von Np(V) und Np(VI) in dem salpetersauren Medium. Dies läßt eine Übertragbarkeit der publizierten Ergebnisse auf andere Systeme als schwierig erscheinen.

6.2 Untersuchungen zur Abhängigkeit des Oxidationsstufengleichgewichts

6.2.1 Berechnungen zum Einfluß von HNO_2 und HNO_3

Einen Überblick über die quantitative Verteilung der Neptunium-Oxidationsstufen während der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen sollten Untersuchungen zum Verhalten des Neptunium-Redoxgleichgewichts in salpetersauren Lösungen geben. Zunächst wurde die Gleichgewichtslage in Gegenwart unterschiedlicher HNO_3 - bzw. HNO_2 -Konzentrationen betrachtet. Die durchgeführten Berechnungen basierten auf den oben dargestellten Redoxmechanismen. Das Verhältnis der beiden Neptunium-Wertigkeitsstufen V und VI wurde jeweils für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmt [32].

$$\frac{[\text{NpO}_2^{2+}]}{[\text{NpO}_2^+]} = \frac{[\text{HNO}_2]^{\frac{1}{2}}}{K * [\text{H}^+]^{\frac{3}{2}} * [\text{NO}_3^-]^{\frac{1}{2}}} \quad K = 5,2 * 10^{-4} [38] \quad (29)$$

In einer ersten Teilrechnung wurde bei konstanter HNO_2 -Konzentration ($1 * 10^{-5} \text{ mol/l}$) der HNO_3 -Gehalt des Systems im Bereich von 1 bis 10 mol/l variiert.

Die Abbildung 27 zeigt das Verhältnis der beiden Valenzstufen, die in ihrer Summe auf 100 % normiert wurden. Danach ließ sich für niedrige Säurekonzentrationen (1M - 2,5M) ein deutlicher Np(V)-Überschuß ermitteln. Eine Steigerung der HNO_3 -Konzentration hatte eine Zunahme des Np(VI)-Anteils zur Folge.

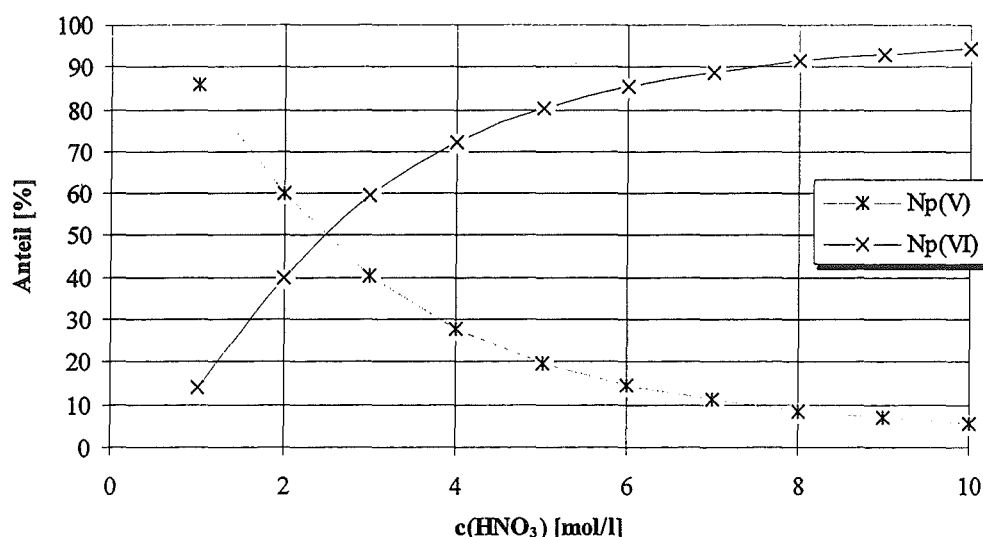


Abb.27: Theoretische Abhängigkeit des Np(VI)/Np(V)-Verhältnisses von der HNO_3 -Konzentration

Tab.14: HNO_2 -Gehalt in Salpetersäure unterschiedlicher Konzentration bei 20°C

HNO_3 [mol/l]	HNO_2 [mol/l]	
	1. Messung	2. Messung
1	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
2	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
3	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
4	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
5	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
6	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$

In einem zweiten Rechengang wurde für eine 1M HNO_3 -Lösung der HNO_2 -Gehalt zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $9 \cdot 10^{-5}$ mol/l verändert. Diese relativ niedrigen HNO_2 -Konzentrationen entsprachen dem zuvor experimentell bestimmten 'natürlichen HNO_2 -Anteil' in salpetersauren Lösungen (Tabelle 14). Sie sind auf eine photochemische Nitrat-Zersetzung zurückzuführen.

In dem betrachteten Konzentrationsbereich war ein relativ geringer Einfluß der Salpetrigen Säure auf das Np(VI)/Np(V)-Verhältnis erkennbar (Abbildung 28). Dies änderte sich jedoch bei einem Anstieg des HNO_2 -Gehalts (Abbildung 29).

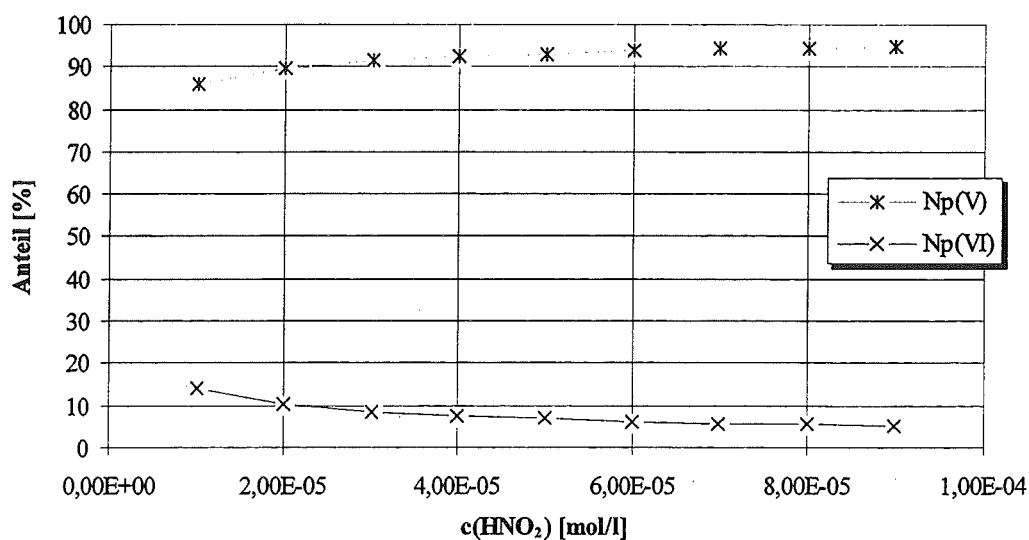


Abb.28: Np(VI)/Np(V)-Verhältnis im Bereich niedriger HNO_2 -Konzentrationen

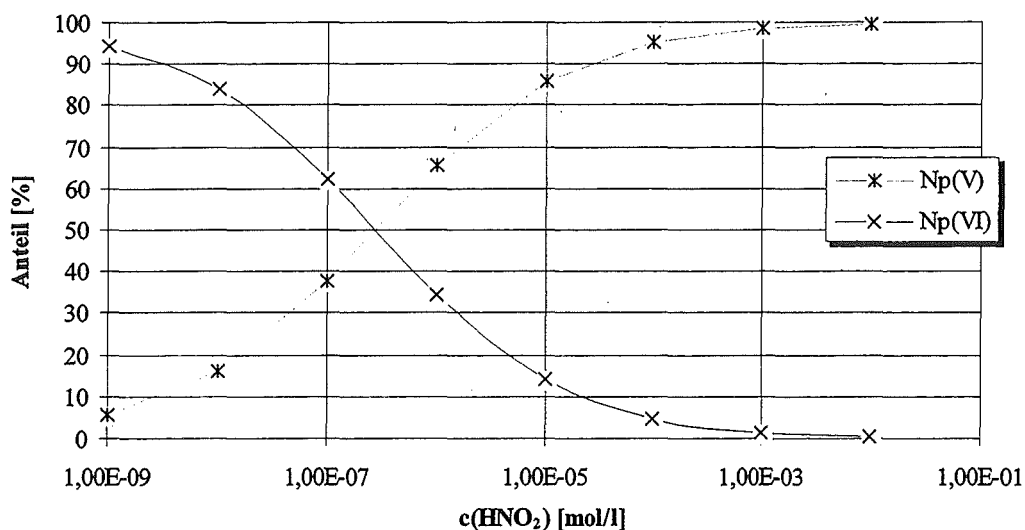


Abb.29: Np(VI)/Np(V)-Verhältnis in einem breiten HNO_2 -Konzentrationsbereich

Dabei zeigte sich eine deutliche Zunahme der fünfwertigen Valenzstufe. Eine fast vollständige Umwandlung zu Np(V) ließe sich demnach ab einem Salpetrigen Säure-Gehalt von $\geq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l erreichen.

Eine gute Übereinstimmung mit diesen Berechnungen zeigten die nachfolgend beschriebenen experimentellen Untersuchungen.

6.2.2 Bestimmung des Valenzgleichgewichts in salpetersauren Lösungen

Das Np(VI)/Np(V)-Verhältnis wurde in salpetersauren Lösungen unterschiedlicher Konzentration (1M - 10M) über einen Versuchszeitraum von mehreren Tagen verfolgt. Um die von Guillaume et al. [67] beschriebene Induktionszeit bei der Einstellung eines von reinen Valenzstufen ausgehenden Oxidationsstufengleichgewichts zu vermeiden, wurden die Versuche mit einem möglichst äquimolaren Gemisch der drei Wertigkeitsstufen begonnen. Die Gleichgewichtseinstellung des Systems wurde durch eine regelmäßige Entnahme von Proben zunächst bei Raumtemperatur bestimmt. Der HNO_2 -Gehalt der Lösungen, der zuvor kontrolliert worden war, lag im Bereich von 10^{-4} - 10^{-6} mol/l. Sein Einfluß auf das redoxchemische Verhalten des Neptuniums konnte in erster Näherung vernachlässigt werden, wie die zuvor durchgeführten Berechnungen bewiesen hatten. Tabelle 15 zeigt die Veränderungen der Oxidationsstufenzusammensetzung in 1M, 2M, 3M, 4M, 6M und 10M HNO_3 in Versuchszeiträumen von bis zu 168 h.

Tab.15: Neptunium-Oxidationsstufengleichgewichte in salpetersauren Medien unterschiedlicher Konzentration bei 20°C

Nr.	Zeit [h]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
1M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,6
2	1	17,5	46,9	35,6
3	6	19,3	55,4	25,3
4	24	15	74,5	10,5
5	48	14,4	79,4	6,2
6	72	12,2	84	3,8
7	168	11,5	85,1	3,4
2M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,6
2	2	27,8	39,1	33,1
3	6	24,9	47,2	27,9
4	24	24,1	59	18,9
5	48	23,4	60,5	18,3
6	72	22,9	61,5	17,8
3M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,6
2	1	32,2	39,8	28
3	6	28,4	40,8	30,8
4	24	32,5	41,8	25,7
5	48,5	32,5	43,2	24,3
6	96	31,5	45,1	23,4
4M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,6
2	1	23,6	47,4	29
3	6	25,5	42,6	31,9
4	24	26	29,2	44,8
5	48	20,9	23,5	55,6
6	72	22,1	22	55,9
7	168	18,6	27,1	54,3
6M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,5
2	1	26,3	38,3	35,4
3	6	25,8	28,7	45,5
4	24	26,3	15,5	58,2
5	48	24,1	16,6	59,3
6	72	23,8	15	61,2
7	168	22,6	12,8	64,6
10M HNO₃				
1	0	31,9	28,5	39,5
2	1	21,4	27,9	50,7
3	6	21	7,7	71,3
4	24	21,7	5,3	73
5	48	20,6	4,8	74,6
6	96	21	4,5	74,5

Wie aufgrund der theoretischen Betrachtungen zu erwarten gewesen war, stellte sich in den Versuchslösungen mit geringerer HNO_3 -Konzentration ein Np(V)-Überschuß ein. Bei zunehmendem Säuregehalt nahm dieser zugunsten einer größer werdenden Np(VI)-Fraktion ab, die schließlich in den höher konzentrierten Lösungen (4M, 6M, 10M) deutlich überwog. Einen genaueren Überblick über das Verhältnis dieser beiden Oxidationsstufen gibt die nachfolgende Abbildung 30. Sie zeigt die Abhängigkeit des Np(VI)/Np(V)-Gleichgewichts vom HNO_3 -Gehalt des Versuchsmediums. Die aufgetragenen Konzentrationen wurden als arithmetisches Mittel der nach der Gleichgewichtseinstellung gemessenen Konzentrationen aus Tabelle 15 berechnet.

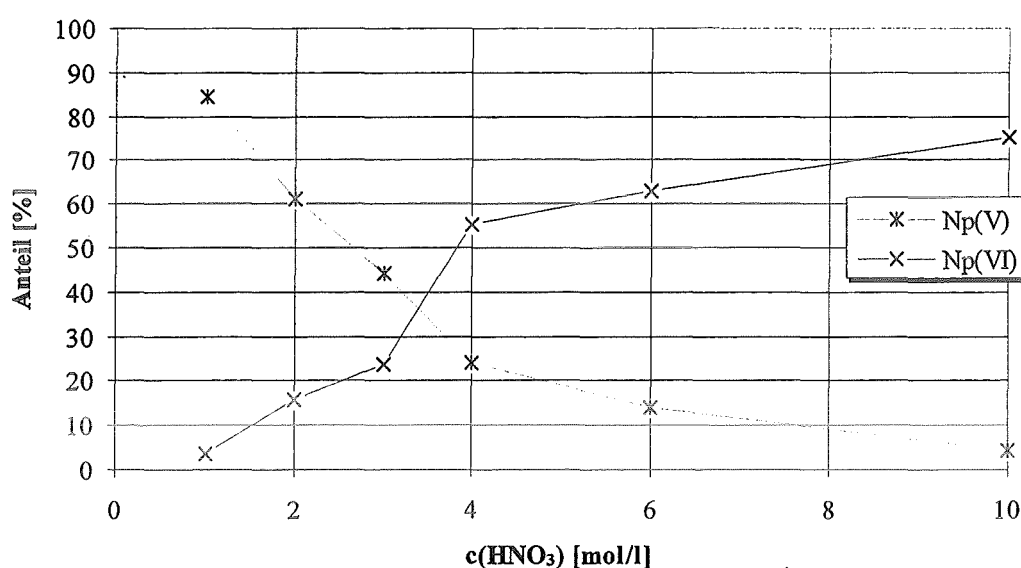


Abb.30: Experimentell bestimmte Np(VI)/Np(V)-Gleichgewichte in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration

Der Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen entspricht qualitativ dem berechneten Kurvenverlauf in Abbildung 27. Beim Vergleich fallen jedoch die um jeweils ca. 15 % - 20 % niedrigeren Np(VI)-Anteile in der Versuchslösung auf, die eine Verschiebung des Np(VI)-Np(V)-Konzentrationschnittpunkts zu höheren HNO_3 -Molaritäten bewirken. Diese Abweichung ist auf die Vernachlässigung von Np(IV) bei den in Kap. 6.2.1 beschriebenen Berechnungen zurückzuführen. Wie die experimentellen Untersuchungen ergaben, pendelte sich der Np(IV)-Gehalt nach einer anfänglichen Oxidation bei ca. 20 % in den unterschiedlichen Reaktionsgemischen ein.

Interessant ist ein Blick auf die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung. Die redoxchemischen Umwandlungen waren zu Versuchsbeginn relativ schnell. Mit fortschreitender Versuchsdauer verlangsamte sich jedoch ihre Geschwindigkeit, was teilweise zu einer offensichtlichen Umkehr der beobachteten Prozesse führte (Abbildung 31).

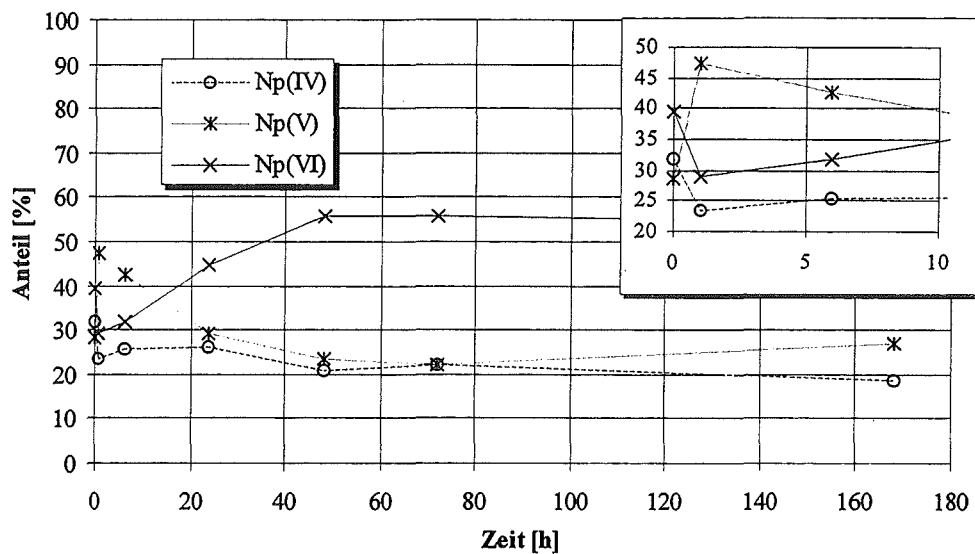


Abb.31: Reaktionsumkehr der Gleichgewichtseinstellung in 4M HNO₃ nach 10 h - 15 h Reaktionszeit

Dieses Verhalten ließ sich nur mit Hilfe der zuvor bereits beschriebenen Kinetik der Redoxreaktion 10 erklären. Die relativ schnelle Np(VI)-Reduktion in HNO₂-Gegenwart führte auch in höhermolaren HNO₃-Lösungen zunächst zu einem Anstieg der Np(V)-Konzentrationen. Die als Konkurrenzreaktion dazu ablaufende Np(V)-Oxidation verlief dagegen aufgrund der kinetisch gehemmten Bildung des aktivierten Übergangskomplexes (10a) deutlich langsamer. Eine Steigerung der Säurekonzentration bewirkte jedoch eine Verschiebung des vorgelagerten Gleichgewichts, wodurch die Geschwindigkeit der Np(VI)-Bildung zunahm, wie ein Blick auf die Gleichgewichtseinstellung in 10M HNO₃ verdeutlicht (Abbildung 32).

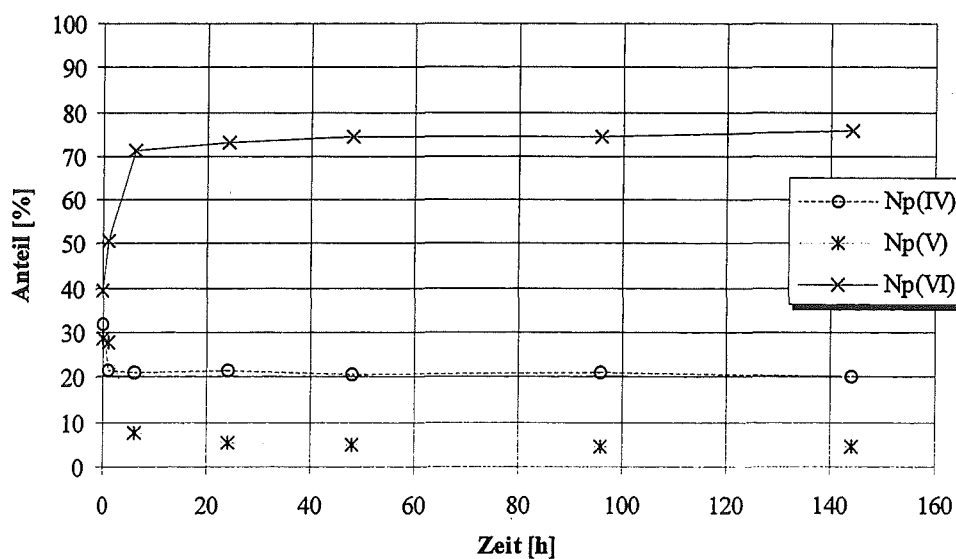


Abb.32: Gleichgewichtseinstellung in 10M HNO₃

Den starken Einfluß der Reaktionskinetik auf die Lage des Oxidationsstufengleichgewichts in salpetersauren Lösungen zeigte eine Wiederholung der Versuche bei erhöhter Temperatur ($T=100^{\circ}\text{C}$), deren Ergebnisse in Tabelle 16 dargestellt sind.

Tab.16: Oxidationsstufengleichgewichte in salpetersauren Medien unterschiedlicher Konzentration bei 100°C

Nr.	Zeit [h]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
1M HNO₃				
1	0	48,9	32,6	18,5
2	0,5	0,7	46,2	53,1
3	1	0,0	47,9	52,1
4	2	0,5	43,7	55,8
5	3	0,21	29,6	70,2
6	18	1,4	14,3	84,3
7	42	1,6	11,9	86,5
8	66	1,6	10,9	87,5
2M HNO₃				
1	0	48,9	32,6	18,5
2	0,5	7,9	26,6	65,6
3	1	0,3	21,4	78,3
4	2	1,2	19,4	79,4
5	3,75	1,2	17,7	81,1
6	24	0,7	14,2	85,1
7	48	1,6	13,0	85,4
8	96	0,8	12,3	86,9
4M HNO₃				
1	0	48,9	32,6	18,5
2	0,5	4,2	17,0	78,8
3	1	1,8	12,0	86,3
4	2	1,5	12,5	86,0
5	3	0,9	11,1	88,0
6	24	0,3	10,2	89,5
7	48	0,4	11,1	88,5
8	72	0,3	11,7	88,0
6M HNO₃				
1	0	48,9	32,6	18,5
2	0,5	7,7	18,2	74,1
3	1	3,6	17,5	78,9
4	2	0,6	14,4	85,1
5	3	0,3	13,9	85,8
6	24	0,6	14,1	85,3
7	48	0,3	14,5	85,2
8	72	0	13,5	86,5

Innerhalb relativ kurzer Zeit (0,5 h) wurde die Einstellung eines Redoxgleichgewichtes beobachtet. Dessen Zusammensetzung war offensichtlich unabhängig von der Säurekonzentration der wäßrigen Lösung. (Die beobachteten Schwankungen lagen im Bereich der Meßungenauigkeiten.) In allen Teilversuchen wurde ein deutlicher Np(VI)-Überschuß registriert. Bemerkenswert war weiterhin die starke Abnahme des Np(IV)-Anteils infolge der höheren Oxidationskraft des salpetersauren Mediums.

Die zunächst bei Raumtemperatur beobachtete Abhängigkeit des Np(VI)/Np(V)-Verhältnisses von der Säurekonzentration der Versuchsvorlage stand in Einklang mit den von anderen Autoren beschriebenen Ergebnissen [66, 67]. Erstaunlich war allerdings die Aufhebung dieser Abhängigkeit bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur. Gourisse et al. [71], die das Redoxgleichgewicht in einem Temperaturbereich von 25°C - 50°C untersucht haben, berichten von einer Zunahme des Np(VI)-Gehalts mit steigender HNO₃-Konzentration auch bei höheren Temperaturen. Es ist daher zu vermuten, daß das hier beobachtete Phänomen lediglich für Reaktionen bei ca. 100°C charakteristisch ist.

Direkte Rückschlüsse auf das Redoxverhalten des Neptuniums während der Brennstoffauflösung in siedender HNO₃ waren jedoch im Hinblick auf den hier zunächst vernachlässigten hohen HNO₂-Gehalt im Auflöser nicht möglich. Eine genauere Abschätzung des sich unter diesen Bedingungen einstellenden Oxidationsstufengleichgewichts sollte daher durch eine Simulation des Auflösungsvorgangs ermöglicht werden.

6.3 Redoxverhalten unter den Bedingungen der Brennstoffauflösung

Mehrere Autoren beschreiben das Abtrennverhalten des Neptuniums während des ersten Extraktionszyklus des Wiederaufarbeitungsverfahrens [72, 73, 74, 75]. Nach ihrer übereinstimmenden Meinung wird der Hauptanteil des Transuranelements zusammen mit Uran und Plutonium von der Spaltproduktlösung getrennt. Unter Beachtung der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der einzelnen Wertigkeitsstufen ließe diese Aussage auf einen hohen Np(VI)- bzw. Np(IV)-Gehalt in der Speiselösung des Extraktionsprozesses schließen. In Arbeiten [76, 31, 77], die das Redoxgleichgewicht des Neptuniums unter den Bedingungen der Brennstoffauflösung verfolgten, wird dagegen über einen großen Np(V)-Anteil infolge der NO-Entwicklung bei der UO₂-Oxidation berichtet. Bezüglich der quantitativen Verteilung der Wertigkeitsstufen in der salpetersauren Lösung findet man allerdings unterschiedliche Angaben. So stellt sich nach Parker et al. ein Gleichgewicht von 10 % Np(IV), 80 % Np(V) und 10 % Np(VI) ein [76]. Gemäß der Behauptung von Chesné et al. liegt Neptunium in der Speiselösung des Extraktionsprozesses quantitativ fünfwertig vor [31]. In einer sehr detaillierten Betrachtung kommt Bähr zu dem Schluß, daß das Np(VI)/Np(V)-Verhältnis nach der Brennstoffauflösung im wesentlichen von den jeweiligen Verfahrensparametern abhängt [77]. Er weist jedoch darauf hin, daß er in allen experimentellen Untersuchungen kein Np(IV) in der Brennstofflösung nachweisen konnte.

6.3.1 Technische Randbedingungen

Zur Überführung des abgebrannten Kernbrennstoffs in ein wäßriges Medium wird dieser mit Hilfe einer salpetersauren Lösung aus den zerkleinerten Hüllrohren der Brennelemente herausgelöst. Der Lösungsvorgang ist in zwei Phasen unterteilt. Der Beginn des Prozesses ist durch eine relativ hohe Salpetersäurekonzentration gekennzeichnet (6M - 10M). Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Während der oxidativen Auflösung des UO_2 entstehen größere Mengen nitroser Gase (NO , NO_2), die partiell im Wasser gelöst werden und dort zu einem starken Anstieg der HNO_2 -Konzentration führen.



Aufgrund eigener Untersuchungen ist von einem max. HNO_2 -Gehalt von ca. $7 \cdot 10^{-2}$ mol/l auszugehen. Diese Annahme steht in gutem Einklang mit den in [72] gemachten Angaben.

Um eine möglichst vollständige Auflösung der Brennstoffpartikel zu erzielen, wird die Oxidationskraft der Salpetersäure im zweiten Teil des technischen Verfahrens verringert. Zu diesem Zweck senkt man ihre Konzentration auf 2 - 3 mol/l. Da jetzt nur noch geringe Restmengen des UO_2 gelöst werden, gehen die Stickstofffreisetzung und somit der HNO_2 -Gehalt der Lösung deutlich zurück (10^{-4} - 10^{-5} mol/l). Die Reaktion findet zunächst noch im Bereich der Siedetemperatur des salpetersauren Gemisches statt. Erst nach der vollständigen Auflösung des Brennstoffs, wird die Wärmezufuhr unterbrochen und die Lösung bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

6.3.2 Erste Phase der Brennstoffauflösung

Da Neptunium während der Bestrahlung der Brennelemente im Reaktor aus UO_2 entsteht, ist davon auszugehen, daß es zunächst ebenfalls als vierwertiges Oxid vorliegt. Daher wurde es in den Simulationsversuchen zur Brennstoffauflösung in definierter Wertigkeitsstufe IV in der verwendeten 6M Salpetersäure vorgegeben. Um den Einfluß des Stickoxids sowie der Salpetrigen Säure auf das Redox-Verhalten des Aktinids untersuchen zu können, wurde während der Experimente in der Siedehitze NO mit einem kontrollierten Volumenstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Den Bedingungen im Head-End entsprechend, wurde das Reaktionsgemisch auch nach beendeter NO -Zufuhr noch einige Zeit zum Sieden erhitzt, bevor man es bis auf Raumtemperatur abkühlen ließ. Durch die Entnahme von Proben aus dem Reaktionsgefäß konnte die Oxidationsstufenzusammensetzung zu verschiedenen Zeitpunkten des 'Auflösungsvorgangs' bestimmt werden.

Tab.17: Simulation des Redoxverhalten von Np(IV) während der ersten Phase der Brennstoffauflösung

	Zeit [h]	HNO ₂ [mol/l]	T [°C]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
1	1	$5 \cdot 10^{-3}$	100	6,6	41,0	52,4
2	3	$2 \cdot 10^{-2}$	100	2,4	65,1	32,4
3 ^{a)}	5	$5 \cdot 10^{-5}$	100	1,3	18,6	80,2
4 ^{b)}	6	$1 \cdot 10^{-3}$	40	23,2	30,1	46,7
5	7	$1 \cdot 10^{-3}$	32	27,4	29,9	42,2

^{a)} Unterbrechung der NO-Zufuhr; ^{b)} Unterbrechung der Wärmezufuhr

Unter den stark oxidierenden Bedingungen der siedenden 6M Salpetersäure wurde Np(IV) fast spontan zu Np(V) bzw. Np(VI) oxidiert. Bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 100°C schwankte das Verhältnis der beiden letztgenannten Oxidationsstufen in Abhängigkeit von der HNO₂-Konzentration der Lösung. Zum Zeitpunkt des maximalen HNO₂-Gehalts stellte sich ein Np(V)-Überschuß im Oxidationsstufengemisch ein. Nach Beendigung der NO-Zufuhr verschob sich dieses Gleichgewicht zunächst zugunsten der sechswertigen Valenzstufe, was aufgrund der in Kap. 6.2.2 geschilderten experimentellen Befunde nicht verwunderte. Beim Absenken der Reaktionstemperatur wurde eine deutliche Reduktion des Np(VI)-Anteils verzeichnet. Parallel dazu erfolgte ein Anstieg der HNO₂-Konzentration, der auf eine bessere Löslichkeit des in der Gasatmosphäre vorhandenen Stickoxids in der Lösung zurückzuführen war. Abbildung 33 zeigt die NO-Löslichkeit in Wasser zwischen 0°C und 100°C, angegeben als Molenbruch X_G .

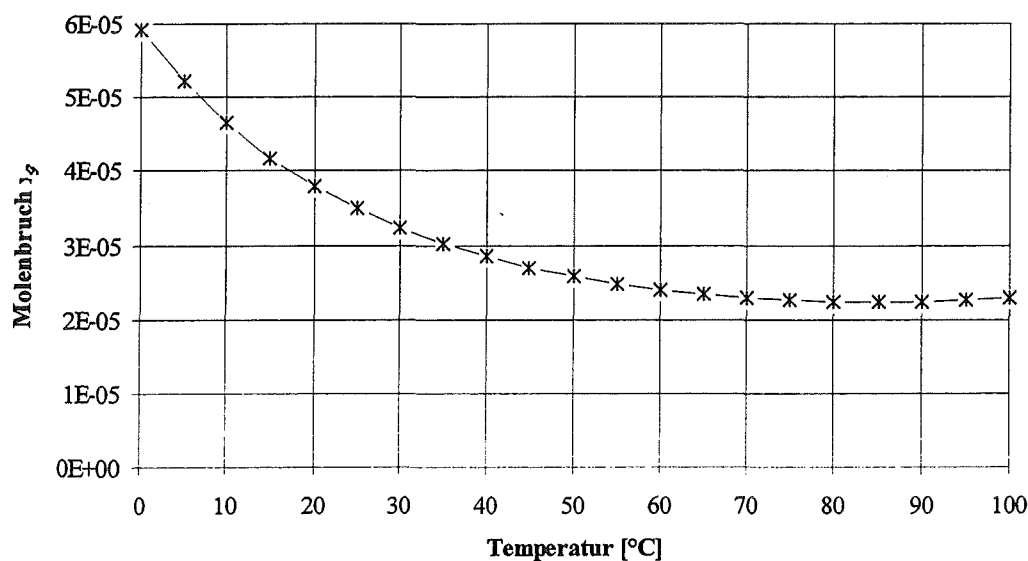


Abb.33: Temperaturabhängigkeit der NO-Löslichkeit in Wasser bei $P = 1,013$ bar [78]

Die Zunahme des HNO_2 -Gehalts bewirkte eine Verschiebung des $\text{Np(VI)}/\text{Np(V)}$ -Gleichgewichts in Richtung von Np(V) , was jedoch aufgrund der zeitlichen Verzögerung bei der Probenentnahme nicht nachgewiesen werden konnte. Vielmehr beobachtete man einen Anstieg des Np(IV) -Anteils, der auf eine vermehrte Disproportionierung des fünfwertigen Neptuniums in dem stark aciden Medium zurückzuführen war [79, 71]. Aus der verminderten Zersetzungsrate des Np(V) bei stärkerer Wärmezufuhr wurde auf eine Temperaturabhängigkeit dieser Disproportionierungsreaktion geschlossen.

6.3.3 Zweite Phase der Brennstoffauflösung

Nachdem zuvor die Entwicklung eines Gleichgewichts der drei Neptunium-Valenzen in der ersten Phase der Brennstoffauflösung beobachtet worden war, wurden in den darauffolgenden Untersuchungen alle drei Wertigkeitsstufen des Aktinids berücksichtigt. In drei Teilversuchen gab man jeweils die definierten Oxidationsstufen IV, V und VI vor und beobachtete die redoxchemische Veränderung des Reaktionsgemisches. Die Säurekonzentration wurde den realen Bedingungen entsprechend auf 2 mol/l reduziert. Gleichzeitig senkte man den HNO_2 -Gehalt in der Reaktionslösung durch eine Verminderung der NO-Zufuhr. Tabelle 18 zeigt die unter variierenden Randbedingungen bestimmten Oxidationsstufengleichgewichte ausgehend von Np(IV) , Np(V) und Np(VI) .

Die in den einzelnen Teilversuchen bestimmten Oxidationsstufenverteilungen korrelierten nicht signifikant mit der zu Versuchsbeginn vorgegebenen definierten Valenzstufe. Vielmehr zeigten sich unabhängig von der Ausgangszusammensetzung der Reaktionslösungen, die bereits zuvor beschriebenen Abhängigkeiten des Redoxgleichgewichts von der Temperatur, dem Säuregehalt und der HNO_2 -Konzentration des Versuchsmediums. Aufgrund der geringeren Acidität der wässrigen Phase stellte sich fast ausschließlich ein Np(V) -Überschuß ein. Dieser lag je nach Einfluß der Salpetrigen Säure zwischen ca. 60 % und ca. 80 %. Eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten von Np(VI) war nur durch eine drastische Minimierung des HNO_2 -Gehalts infolge einer Unterbrechung der NO-Zufuhr sowie eine Erhöhung der Wärmezufuhr zu erreichen. Nach einer Verringerung der Reaktionstemperatur wurde dagegen ein erneuter Np(V) -Anstieg auf ca. 90 % beobachtet.

Eine Disproportionierung der fünfwertigen Valenzstufe blieb diesmal aus. Der Np(IV) -Anteil reduzierte sich daher auch nach dem Abkühlen der Lösung auf 1 - 2 %. Eine Ausnahme bildete der Np(IV) -Gehalt, der ausgehend von einer ca. 99 %igen Np(IV) -Lösung bestimmt worden war. Er lag mit ca. 5 % geringfügig höher.

Tab.18: Simulation des Redoxverhaltens von Np(IV), Np(V) und Np(VI) in der zweiten Phase der Kernbrennstoffauflösung

	Zeit [h]	HNO ₂ [mol/l]	T [°C]	Np(IV) [%]	Np(V) [%]	Np(VI) [%]
Np(IV)						
1	1	5*10 ⁻⁴	100	5,9	65,6	28,6
2	2	5*10 ⁻⁴	"	5,7	62,4	31,9
3	4	3*10 ⁻³	"	3,9	78,0	18,0
4	5	3*10 ⁻³	"	3,1	77,8	19,0
5	66	4*10 ⁻⁴	23	5,1	89,8	5,6
Np(V)						
1	1	3*10 ⁻³	100	4,5	80,0	15,5
2	2	3*10 ⁻³	"	4,0	78,4	17,6
3	3	3*10 ⁻³	"	1,6	80,5	18,0
4	5	5*10 ⁻⁴	"	(6,2)	60,7	(33,0)
5	6	5*10 ⁻⁴	"	2,3	58,7	39,0
6 ^{a)}	8	6*10 ⁻⁵	"	2,3	17,5	80,3
7	9	3*10 ⁻⁴	40	2,5	81,8	15,8
8	10	3*10 ⁻⁴	32	1,4	85,2	13,4
9	12	4*10 ⁻⁴	27	1,6	86,6	11,8
Np(VI)						
1	1	3*10 ⁻⁴	100	2,6	79,4	17,9
2	2	5*10 ⁻⁴	"	2,6	78,9	18,5
3	3	3*10 ⁻³	"	1,4	88,3	10,3
4	4	3*10 ⁻³	"	1,2	87,2	11,6
5 ^{a)}	5	5*10 ⁻⁵	"	1,3	38,4	60,4
6	6	8*10 ⁻⁴	58	1,2	82,5	16,3
7	7	1*10 ⁻³	22	1,0	90,0	9,0

^{a)} Unterbrechung der NO-Zufuhr; (...) vermutliche Meßfehler

6.3.4 Zusammenfassende Bewertung

Die durchgeführten Untersuchungen lassen die Einstellung eines Redoxgleichgewichts zwischen Np(IV), Np(V) und Np(VI) nach der Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs erwarten. Zu Beginn des Auflösenvorgangs ist mit einer relativ schnellen Oxidation des anfänglich vierwertigen NpO₂ zu rechnen. Dabei stellt sich je nach HNO₂-Gehalt und Temperatur der Lösung ein Np(V)- oder Np(VI)-Überschuß ein. (Niedrige Temperaturen und hohe HNO₂-Konzentrationen bevorzugen Np(V).) Das Gleichgewicht ist gegenüber einer Veränderung dieser Systemparameter äußerst labil. Bereits geringfügige Änderungen bewirken eine Verlagerung des Np(VI)/Np(V)-Verhältnisses. Eine Reduzierung der

Säurestärke gegen Ende des Prozesses läßt eine deutliche Zunahme des Np(V)-Anteils erwarten. Dieser hat auch dann noch Bestand, wenn durch eine zwischenzeitliche Temperatursteigerung unter verminderter HNO_2 -Bildung der Np(VI)-Gehalt kurzfristig erhöht wird. Nach dem Abkühlen der Brennstofflösung auf Umgebungstemperatur ist daher mit einem starken Np(V)-Überschuß von $\geq 80\%$ zu rechnen.

Diese Beobachtungen, insbesondere die starke Abhängigkeit des Neptunium-Redoxgleichgewichts von der Säurestärke, der HNO_2 -Konzentration und der Temperatur im Auflöser, entsprechen qualitativ den zuvor bereits zitierten Aussagen verschiedener Autoren [31, 76, 77]. Uneinstimmigkeit besteht jedoch bezüglich der quantitativen Verteilung der einzelnen Oxidationsstufen. So läßt sich aufgrund der hier durchgeführten experimentellen Betrachtungen eine ausschließliche Np(V)-Präsenz, wie sie von Chesné et al. [31] beschrieben wird, ausschließen. Ebenfalls konnte in der vorliegenden Arbeit eine vollständige Np(IV)-Oxidation, die Bähr in seinen Untersuchungen feststellte, nicht nachvollzogen werden [77]. Beide Diskrepanzen sind möglicherweise auf die gegenüber der Praxis im Head-End stark vereinfachten Systemparameter zurückzuführen.

6.3.5 Gleichgewichtsverschiebung unter Fe(III)/ Pu(IV)-Einfluß

Eine wesentliche Veränderung des Neptunium-Redoxgleichgewichts ist durch die Gegenwart von Eisen und Plutonium in der Brennstofflösung zu erwarten. Beide Elemente liegen unter den stark oxidierenden Bedingungen in höherer Oxidationsstufe (Fe(III) und Pu(IV)) vor und lassen bereits aufgrund ihrer literaturbekannten Standardpotentiale eine Beeinflussung der Np(IV)/Np(V)/Np(VI)-Verhältnisse erwarten [79].

$E^\circ(\text{NpO}_2^+/\text{Np}^{4+})$	0,739 V
$E^\circ(\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+})$	0,982 V
$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	0,771 V

In weiterführenden Versuchen wurde dieser Einfluß intensiver untersucht. Die Versuchsbedingungen entsprachen den zuvor durchgeführten Experimenten in 2M Salpetersäure. Aufgrund einer relativ aufwendigen Trennung von Neptunium und Plutonium in unterschiedlichen Oxidationsstufen [80] beschränkte man sich auf die Betrachtung des Redoxsystems in Gegenwart von Eisen. Wegen der Ähnlichkeit ihres elektrochemischen Verhaltens konnten aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen Rückschlüsse auf die Wirkung des Plutoniums gezogen werden.

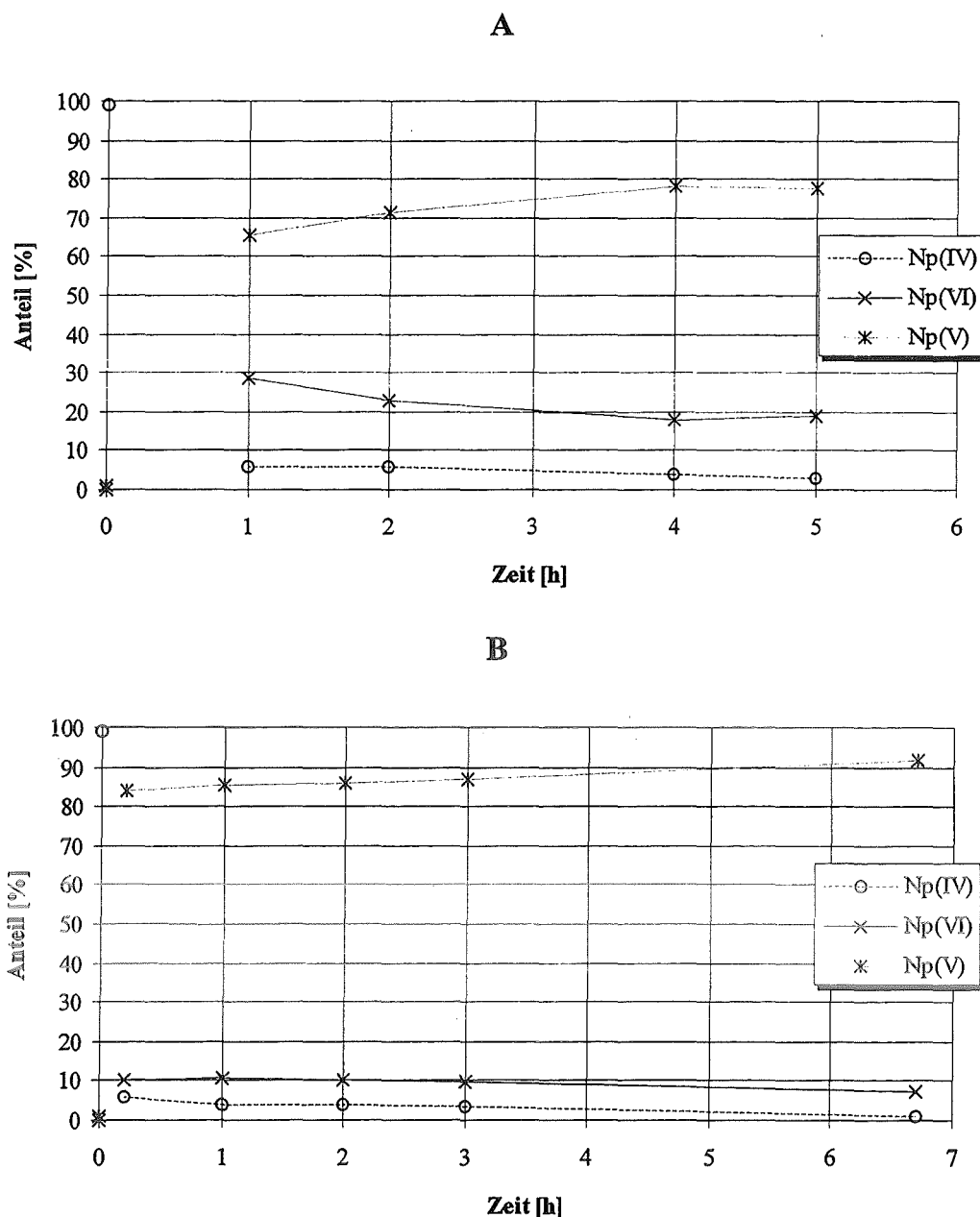
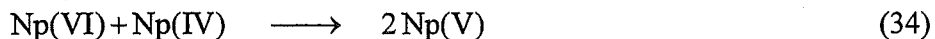
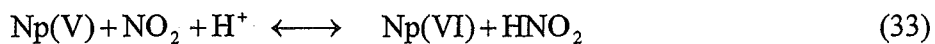
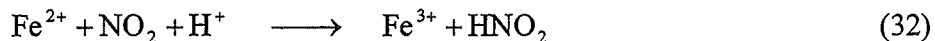
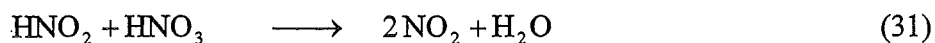
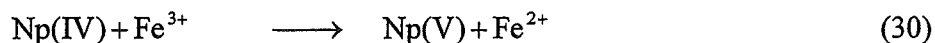
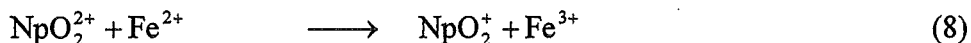
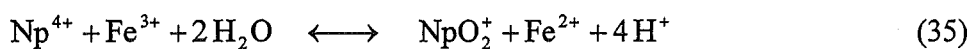


Abb.34: Vergleich des Neptunium-Redoxgleichgewichts in 2M HNO₃ mit (B) und ohne (A) den Zusatz von Fe(III) (Fe(III):Np = 3:1)

Wie die graphische Darstellung in Abbildung 34 verdeutlicht, führte die Zugabe der Fe(III)-Salzlösung zu einer Reduzierung der Np(IV)- und Np(VI)-Anteile. Dementsprechend stieg die Np(V)-Konzentration bis zum Versuchsende auf über 90 % an. Ein ähnliches Verhalten unter dem Einfluß von Eisen war zuvor bereits von Shilin et al. beobachtet worden [81]. Die Autoren führten diese Beobachtung auf eine Komproportionierung von Np(IV) und Np(VI) infolge einer durch Fe(III) induzierten Oxidation der vierwertigen Valenzstufe zurück (Gleichungen 30-34).



Alternativ kann jedoch auch ein katalytischer Mechanismus postuliert werden, der ein ambivalentes Redoxverhalten des Eisens gegenüber Np(IV) und Np(VI) impliziert. Die dabei anzunehmende Np(VI)-Reduktion durch Fe(II) ist zumindest für Carbonat-haltige Medien bekannt [82].



Unterstellt man ein ähnliches Verhalten von Pu(III) und Pu(IV) und berücksichtigt man ferner, daß sowohl Plutonium als auch Eisen unter den Bedingungen des Head-Ends gegenüber Neptunium in einem deutlichen Überschuß vorliegen, so ist für die reale Brennstofflösung von einem deutlichen Np(V)-Überschuß (> 90 %) nach Beendigung des Auflösungs Vorgangs auszugehen.

Der eingangs zitierte und von vielen Forschergruppen beschriebene hohe Verteilungskoeffizient des Neptuniums im Koextraktionszyklus des Wiederaufbereitungsverfahrens läßt sich daher nur als eine kontinuierliche Verschiebung des Np(VI)/Np(V)-Verhältnisses zugunsten von Np(VI) während der Extraktion interpretieren. Dazu müßte die Gleichgewichtseinstellung relativ schnell verlaufen, was durch die Resultate der Untersuchungen zum Redoxverhalten des Neptuniums in salpetersauren Medien scheinbar bestätigt wird.

7 Neptunium-Valenzkontrolle in salpetersauren Medien

7.1 Oxidative Verfahren

In einer Vielzahl von Untersuchungen wurde bislang versucht, das Trennverhalten des Neptuniums während der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe durch eine gezielte Beeinflussung seiner Redoxchemie zu vereinheitlichen. Die Strategie dieser Arbeiten bestand entweder in einer Koextraktion des Transuranelements mit Uran und Plutonium oder in seiner vollständigen Dirigierung in den Spaltproduktstrom. Dementsprechend wurde wahlweise eine Oxidation zu Np(VI) oder eine Komproportionierung zu Np(V) betrachtet. Untersuchungen, die sich mit einer quantitativen Reduktion zu Np(IV) beschäftigten, sind dagegen selten. Aufgrund der thermodynamischen Bevorzugung höherer Oxidationsstufen in salpetersauren Medien, machten sie die Gegenwart stark reduzierender Bedingungen notwendig [83].

7.1.1 Photometrische Valenzumwandlung zu Np(VI)

Koextraktive Verfahren nach vorheriger quantitativer Oxidation zu Np(VI) wurden in der Vergangenheit bereits in den Wiederaufarbeitungsanlagen von Hanford [84] und Marcoule [31] eingesetzt. Die verwendeten starken Oxidationsmittel bewirkten jedoch nicht selten eine starke Korrosion der jeweiligen Anlagenteile. In neueren Veröffentlichungen vorwiegend japanischer Arbeitsgruppen wird die Möglichkeit einer photochemischen Valenzeinstellung des Neptuniums in der Feedlösung des PUREX-Prozesses beschrieben [85, 86, 87, 88].

Die Einwirkung von Ultraviolettem Licht auf salpetersaure Lösungen bewirkt eine vermehrte HNO_2 -Bildung infolge der oben bereits erwähnten photochemischen NO_3^- -Zersetzung. Ein Anstieg der HNO_2 -Konzentration führt zu der auch von uns beobachteten Np(VI)-Reduktion. Nach längerer Bestrahlungszeit erfolgt jedoch eine Oxidation des zuvor gebildeten Np(V). Durch den Zusatz reduzierender Reagenzien kann die Entwicklung Salpetriger Säure gezielt quantitativ unterbunden werden (vgl. Kap. 8). Auf diese Weise gelingt es, eine annähernd 100 %ige Valenzumwandlung des Neptuniums zur Wertigkeitsstufe VI zu erreichen. Als Reduktionsmittel werden vorzugsweise Harnstoff, Hydroxylamin und Hydrazin verwendet. Über den photochemischen Oxidationsmechanismus herrscht bislang noch Unklarheit. In Anlehnung an ältere Arbeiten [89] postulierten Fukasawa et al. einen radikalischen Mechanismus [85].



Das als Reduktionsmittel fungierende Hydroxylradikal entwickelte nach Aussage der Autoren einen deutlich stabilisierenden Einfluß auf Np(VI) und verhinderte seine ansonsten unter

Lichteinwirkung im VIS-Bereich zu beobachtende reduktive Zersetzung. Wada et al. vermuteten dagegen einen photochemisch angeregten Zustand des Nitrat-Ions als Grund für die Np(V)-Oxidation [86, 87]. Der von ihnen als HNO₂-Scavenger eingesetzte Harnstoff stabilisierte das sechswertige Kation über einen Zeitraum von maximal 4 h.



Einen deutlichen Nachteil offenbart die photochemische Valenzeinstellung in Form der bislang nicht zu verhindernden Beeinflussung des redoxchemischen Verhaltens von Plutonium. So gelang es in den zuletzt zitierten Arbeiten [86, 87] zwar, eine ca. 99 %ige Neptunium-Abtrennung bei der TBP/Dodekan-Extraktion zu erzielen, die Abtrennraten für Plutonium lagen aufgrund einer Verschiebung des Pu(III)/Pu(IV)-Gleichgewichts mit ca. 86 % jedoch erheblich niedriger. Weiterhin erscheint eine Übertragbarkeit der bislang lediglich im Labormaßstab getesteten Methode auf einen verfahrenstechnischen Maßstab unter Berücksichtigung des relativ großen apparativen Aufwands fraglich.

7.1.2 Neptunium-Abtrennung von Uran und Plutonium

Um die nach der Koextraktion notwendige Trennung des Neptuniums von den Uran- und Plutoniumströmen zu ermöglichen, wurden inzwischen mehrere Verfahren untersucht. Als besonders vielversprechend hat sich dabei die Verwendung von Butyraldehyden erwiesen. Uchiyama et al. setzten *n*-Butyraldehyd zur selektiven Reduktion von Np(VI) zu Np(V) in Gegenwart von Pu(IV) und U(IV) ein. Sie erzielten dadurch eine annähernd quantitative Abtrennung des Transuranelements [90, 91, 92]. Der von den Autoren vorgeschlagene Mechanismus verläuft über die Säure-katalysierte Zersetzung eines enolisierten *n*-Butyraldehyd-Np(VI)-Komplexes. Der Aldehyd verhindert weiterhin eine Reoxidation des Neptuniums in der wässrigen Phase des Extraktionsprozesses durch eine deutliche Verminderung der HNO₂-Konzentration.

Ein größeres Reduktionsvermögen als *n*-Butyraldehyd besitzt *iso*-Butyraldehyd. Es wurde nach erfolgter Neptunium-Abtrennung zur Umwandlung von Pu(IV) in nicht TBP-komplexierbares Pu(III) eingesetzt. Auf diese Weise war eine Trennung der Uran- und Plutonium-Fractionen möglich. Gegenüber anderen Verfahren, wie z.B. der Platin-katalysierten Reduktion mit Fe(II), hat die Verwendung der einfach gebauten organischen Reagenzien den Vorteil einer deutlichen Minimierung möglicher Sekundärabfälle [83].

7.2 Grundlagen einer Valenzkomproportionierung

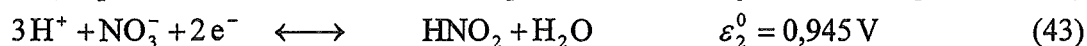
Eine quantitative Dirigierung des Neptuniums in den Raffinatstrom des ersten Extraktionszyklus kann nur durch eine Überführung seiner Valenzen in die Wertigkeitsstufe V erreicht werden. Die Realisierung dieses Konzepts ist bislang nur von der Savannah-River-Anlage (USA) bekannt [81]. Über den Erfolg des dort angewandten Verfahrens liegen jedoch keine Angaben vor. Gegenüber der relativ aufwendigen Prozeßführung der Koextraktion ist diese Strategie

jedoch sowohl aus verfahrenstechnischer - als auch aus ökonomischer Sicht vorteilhaft. Die zuvor beschriebenen Untersuchungen zur Lage des Neptunium-Redoxgleichgewichts in Salpetersäure scheinen dies ebenfalls zu bestätigen. Danach ist die fünfwertige Oxidationsstufe des Elements in schwach sauren Medien, deren HNO_3 -Konzentration den Bedingungen in der Feed-Lösung des PUREX-Prozesses entspricht, thermodynamisch bevorzugt. Aufgrund der Versuchsergebnisse können ferner Randbedingungen festgelegt werden, unter denen eine vollständige Komproportionierung des Neptuniums erfolgen sollte. Voraussetzung ist eine starke Erhöhung des HNO_2 -Gehalts in der salpetersauren Lösung. Dies führt zu einer spontanen Verschiebung des Np(VI)/Np(V) -Gleichgewichts zugunsten der fünfwertigen Valenzstufe. Die erst nach längerer Zeit einsetzende Oxidation kann durch eine Zerstörung der die Reaktion katalysierenden Salpetrigen Säure verhindert werden. Neben einer relativ geringen HNO_3 -Konzentration (1M - 2M) wird die Np(V) -Bildung weiterhin durch die Wahl einer niedrigen Reaktionstemperatur begünstigt.

7.2.1 Np(V)-HNO_2 -Verhältnis im elektrochemischen Gleichgewicht

Der zur quantitativen Konversion der Neptunium-Valenzen notwendige maximale HNO_2 -Gehalt kann rechnerisch abgeschätzt werden.

In 6.2.1 wurde das Np(VI)/Np(V) -Verhältnis in einer salpetersauren Lösung unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts berechnet. Die Bestimmung der Wertigkeitsverteilung in Abhängigkeit von der HNO_2 -Konzentration kann jedoch auch über einen elektrochemischen Ansatz erfolgen [68].



Das Verhältnis der Neptunium-Valenzen wird durch die Potentiale der beiden theoretischen Halbketten der Redoxreaktion 10 bestimmt. Diese hängen von den Aktivitäten der verschiedenen Spezies im Reaktionsmedium ab. Sie können jedoch in grober Näherung mit Hilfe der jeweiligen Konzentrationen abgeschätzt werden. Nach der Nernst-Gleichung ergibt sich dann für das betrachtete Redoxsystem im Gleichgewicht die folgende Beziehung.

$$\varepsilon_1^0 + \frac{R \cdot T}{2} \cdot \log \frac{[\text{NpO}_2^{2+}]^2}{[\text{NpO}_2^+]^2} = \varepsilon_2^0 + \frac{R \cdot T}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NO}_3^-]^2}{[\text{HNO}_2]^2} \quad (44)$$

Für beliebige Randbedingungen (HNO_3 -Konzentration, Temperatur) läßt sich hieraus die zu einem bestimmten Np(VI)/Np(V) -Verhältnis korrespondierende HNO_2 -Konzentration berechnen.

$$\log[\text{HNO}_2] = 2 \cdot \frac{\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0}{R \cdot T} + \log \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{NO}_3^-] \cdot [\text{NpO}_2^+]^2}{[\text{NpO}_2^{2+}]^2} \quad (45)$$

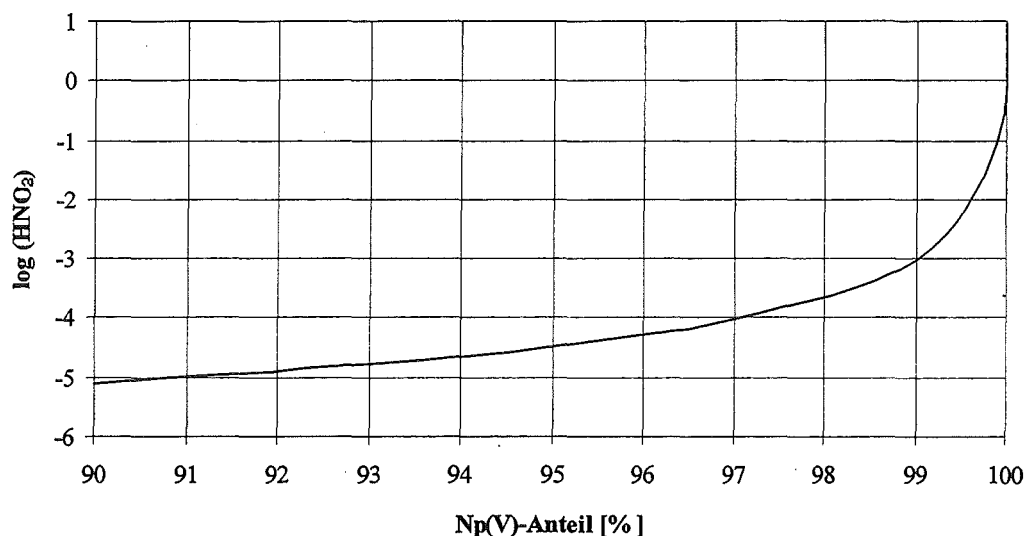


Abb.35: [HNO₂]-[Np(V)]-Verhältnis in 1M HNO₃ im redoxchemischen Gleichgewicht

Abbildung 35 zeigt den für verschiedene Np(V)-Anteile in 1M HNO₃ notwendigen Gehalt an Salpetriger Säure.

Zur Einstellung eines hohen Np(V)-Anteils (> 99 %) wäre demnach eine Steigerung der HNO₂-Konzentration auf ca. 0,1 - 0,2 mol/l notwendig. Die Genauigkeit der Berechnung nimmt jedoch mit wachsendem Np(V)-Gehalt ab. Dies ist auf die zunehmende Abweichung zwischen den Konzentrationen und Aktivitäten der beteiligten Reaktionspartner sowie die Definition des logarithmischen Ausdruck in Gleichung 44 zurückzuführen.

7.2.2 Korrelationsmessungen zum Systemverhalten von NO/HNO₂/HNO₃

Eine Kontrolle der HNO₂-Konzentration in salpetersauren Neptunium-Lösungen wurde in bislang veröffentlichten Arbeiten vor allem durch den Zusatz Nitrit-haltiger Salze erreicht [81]. Eine weitere Möglichkeit der Einstellung eines definierten HNO₂-Gehalts besteht in der gezielten Einleitung Nitroser Gase in das Reaktionsmedium.



Diese Reaktionsführung, die zuvor schon zur Simulation der Brennstoffauflösung eingesetzt wurde, bietet den Vorteil einer vollständigen Vermeidung von Sekundärabfällen.

In kalten Vorversuchen wurde die Einstellung einer maximalen HNO₂-Konzentration untersucht. Dazu leitete man NO mit einem definierten Volumenstrom in salpetersaure Lösungen unterschiedlicher Molarität. Die in verschiedenen Zeitintervallen entnommenen Proben wurden jeweils photometrisch auf ihren HNO₂-Gehalt untersucht. Die in 1M, 2M und 3M Salpetersäure gemessene HNO₂-Entwicklung ist in der nachfolgenden Abbildung 36 graphisch dargestellt.

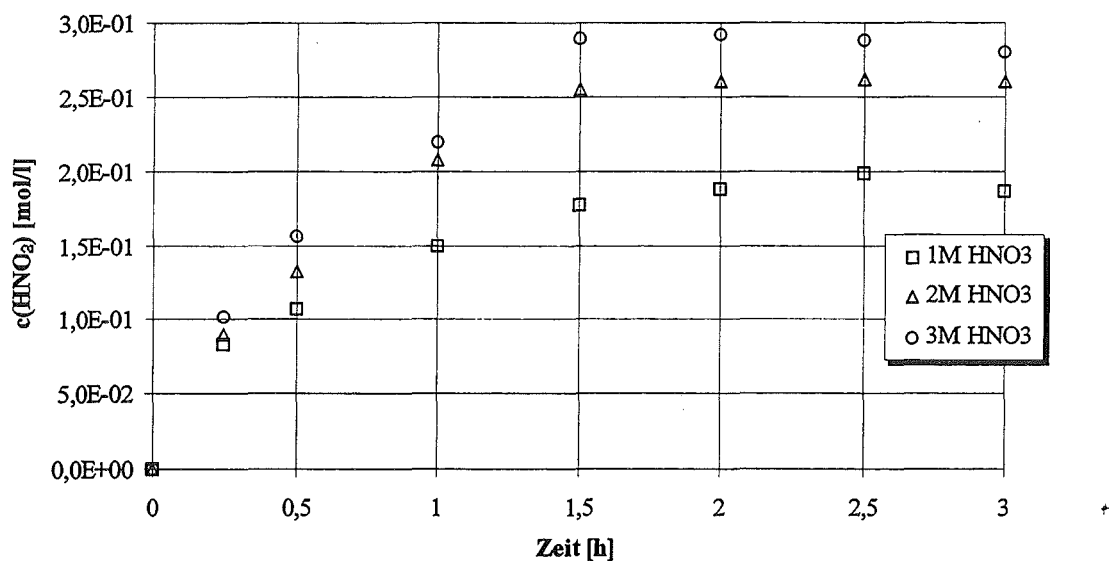


Abb.36: HNO_2 -Gleichgewichtseinstellung in 1M, 2M und 3M HNO_3

In allen Versuchsreihen wurde die Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts beobachtet. Die Höhe des maximalen HNO_2 -Gehalts korrelierte mit der vorgegebenen Säurestärke. Eine Variation des NO-Volumenstroms beeinflusste lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit. (Die dargestellten Kurvenverläufe beziehen sich auf einen konstanten Volumenstrom von 6 l/h.) Einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Salpetrigen Säure hatte die Temperatur des Versuchsmediums. Eine Erhöhung der Reaktionswärme von 25°C auf 80°C bewirkte eine Reduzierung der HNO_2 -Gleichgewichtskonzentration in 1M HNO_3 um mehr als 50 %. Dieser Rückgang war auf die verstärkte Zersetzung der Salpetrigen Säure bei erhöhter Wärmezufuhr zurückzuführen [79]. Er läßt sich anhand der in Gleichung 47 dargestellten Beziehung nachvollziehen, die sich rechnerisch aus Gleichung 44 ergibt.

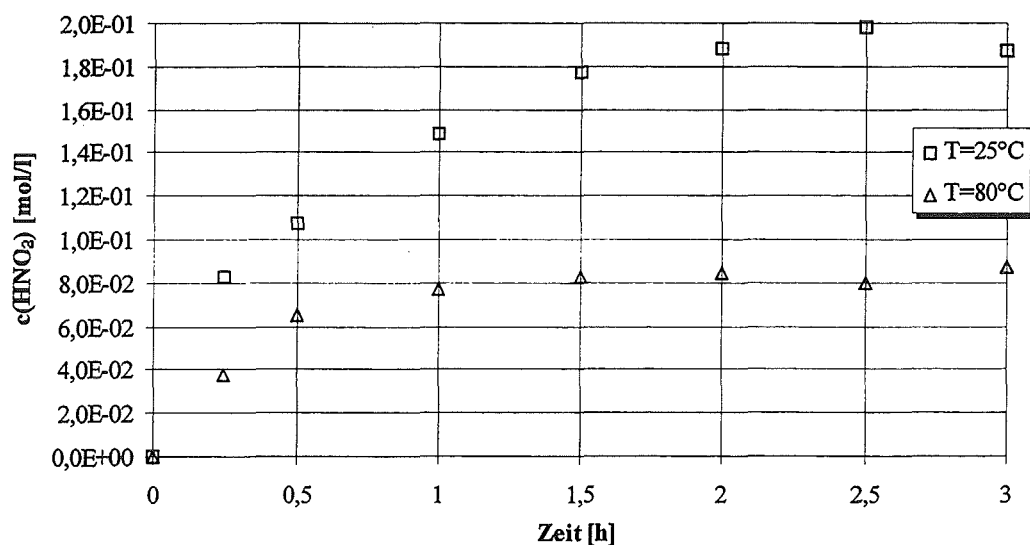


Abb.37: Temperaturabhängigkeit der HNO_2 -Gleichgewichtseinstellung in 1M HNO_3

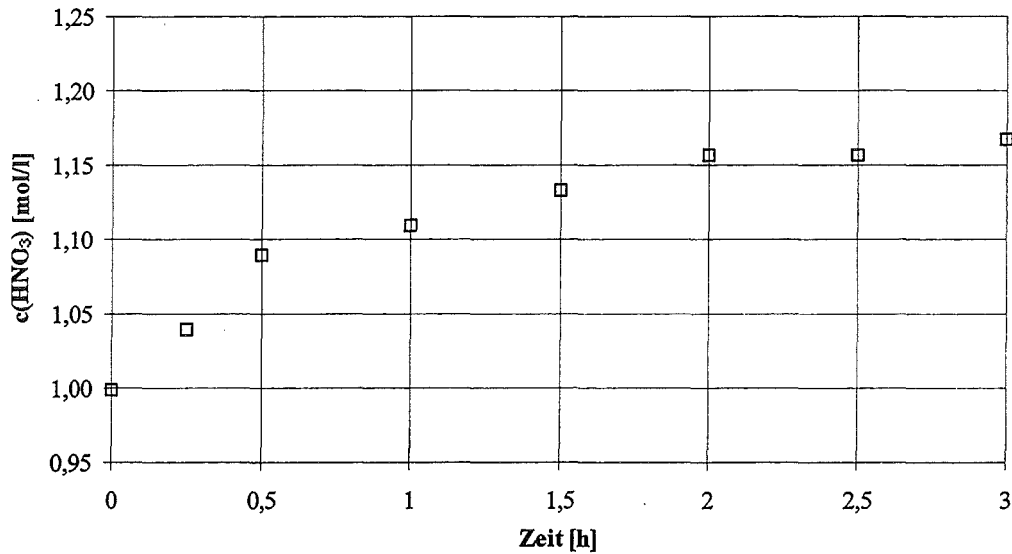


Abb.38: Aciditätssteigerung bei NO-Einleitung in 1M HNO₃

$$\frac{\log[\text{HNO}_2]_1}{\log[\text{HNO}_2]_2} = \frac{T_2}{T_1} \quad (47)$$

Weiterhin wurde während der NO-Einleitung eine Aciditätssteigerung festgestellt, die im Hinblick auf die Komproportionierungsreaktion 46 zu erwarten gewesen war.

7.3 Untersuchungen zur Neptunium-Valenzkomproportionierung

In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sollte ausgehend von einem Np-Valenzstufengemisch mit deutlichem Np(VI)-Überschuß eine möglichst quantitative Umwandlung zu Np(V) erreicht werden. Zu diesem Zweck erhöhte man den HNO₂-Anteil in der 1M salpetersauren Vorlage durch NO-Einleitung gemäß dem oben dargestellten Verfahren. Der Verlauf der Np(V)-Bildung wurde über mehrere Stunden durch die regelmäßige Entnahme und Analyse von Proben bestimmt.

Infolge der wachsenden HNO₂-Konzentration kam es wie erwartet zu einem deutlichen Anstieg der Np(V)-Fraktion (Abbildung 39). Bereits nach einer Viertelstunde lag der Np(V)-Anteil bei annähernd 90 % und konnte im weiteren Versuchsverlauf auf ca. 94 % gesteigert werden. Bei einem maximalen HNO₂-Gehalt von ca. 0,2 mol/l entsprach diese Konversionsrate jedoch nicht dem zuvor berechneten Erwartungswert von > 99 %. Neben der Verringerung des Np(VI)-Anteils wurde ein signifikanter Rückgang der Np(IV)-Fraktion verzeichnet, der sich mit Hilfe der zuvor diskutierten Redoxmechanismen nicht erklären ließ.

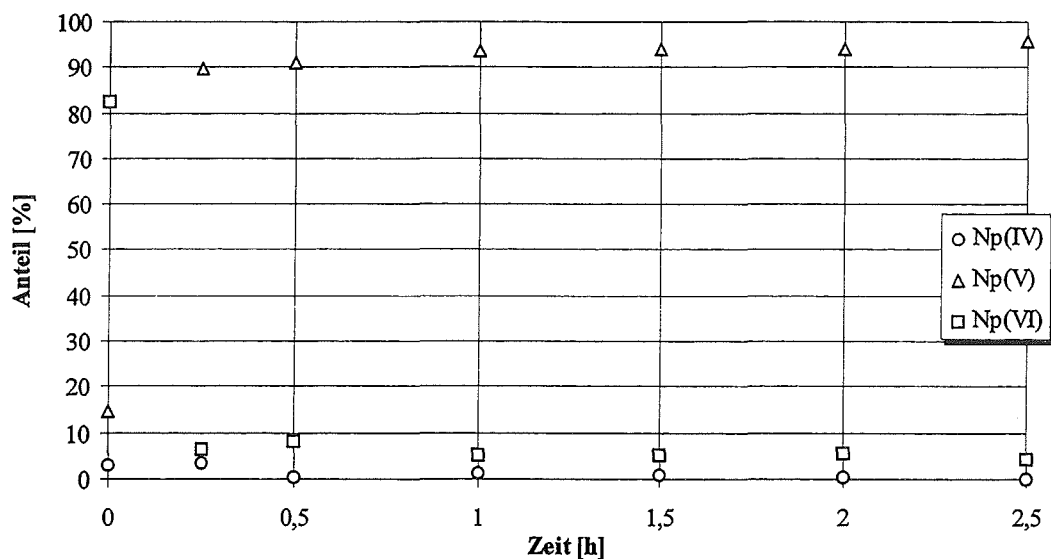


Abb.39: Np(V)-Einstellung in 1M HNO₃

7.3.1 Variation der Acidität des Reaktionsmediums

Um eine Steigerung der Konversionsraten zu erzielen, wurde in weiteren Versuchen zunächst die Acidität des Reaktionsmediums variiert (Abbildung 40).

Sowohl in 2M als auch in 3M HNO₃ wurde unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Einstellung eines Oxidationsstufengleichgewichts mit deutlichem Np(V)-Überschuß beobachtet. Die Konversionsraten korrelierten mit der Säurestärke des Versuchsmediums. Folgende Gleichgewichtskonzentrationen wurden rechnerisch bzw. experimentell ermittelt.

Tab.19: Np(V)-Konversionsraten in Abhängigkeit von der Säurekonzentration (berechnet und experimentell)

[HNO ₃] [mol/l]	[HNO ₂] [mol/l]	[Np(V)] _{ber} [%]	[Np(V)] _{exp} [%]
1	0,2	99,93	93,64
2	0,26	99,76	90,72
3	0,3	99,50	87,02

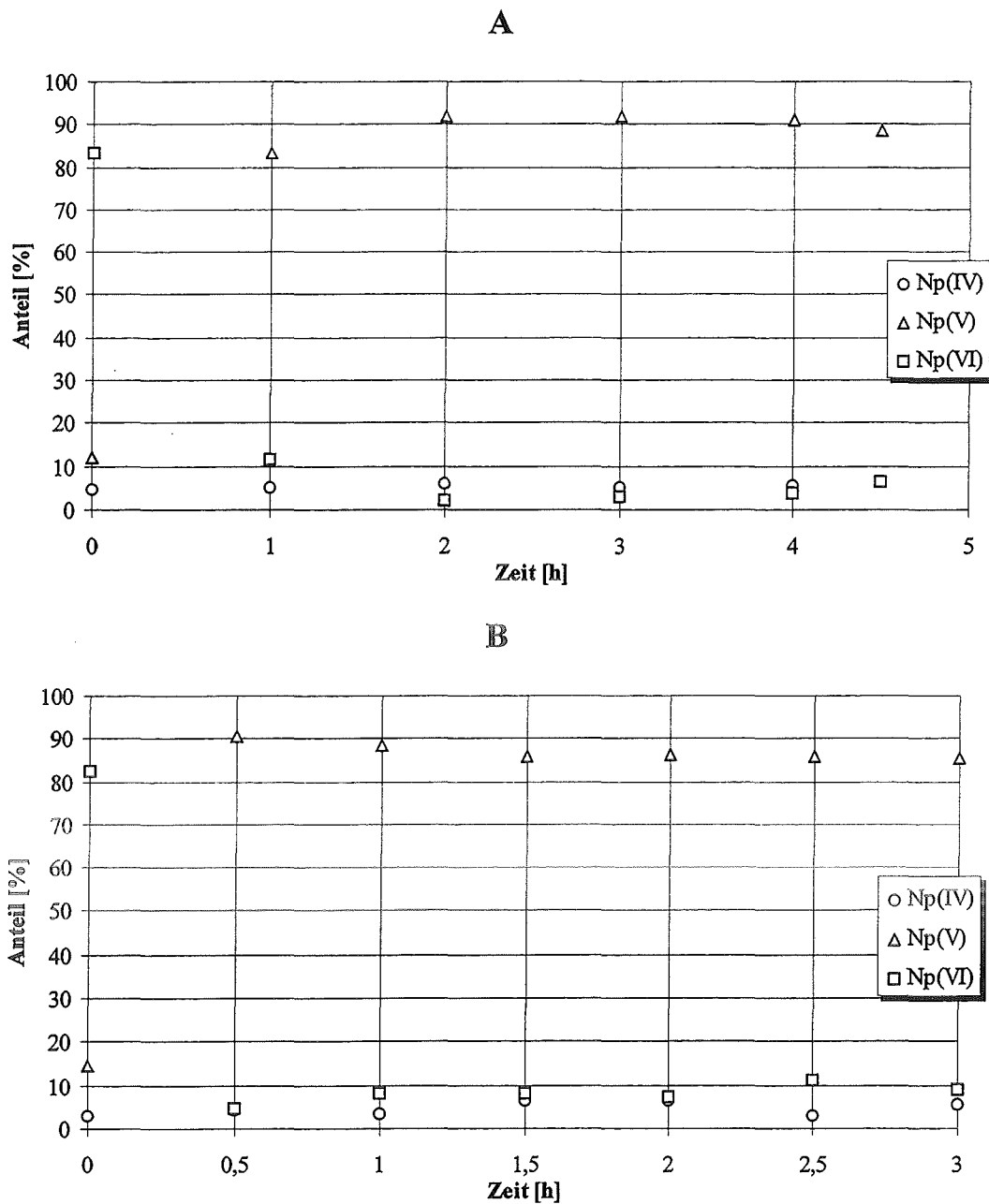


Abb.40: Np(V)-Einstellung in 2M (A) und 3M (B) HNO₃ im Vergleich

Wie Tabelle 19 zeigt, bestätigten die Berechnungen einen abnehmenden Np(V)-Anteil mit wachsender Säurestärke der Reaktionslösung. Die gemessenen Np(V)-Konzentrationen lagen jedoch deutlich unter den nach Gleichung 45 bestimmten Werten. Die Abweichung nahm mit steigender Acidität des Versuchsmediums zu. Dies war auf die zunehmende Veränderung der Neptunium-Aktivitäten bei höheren HNO₃-Konzentrationen zurückzuführen, die bereits von Tochiyama et al. beobachtet worden war [68]. Die ursprünglich angenommene Näherung durch die Reaktanden-Konzentrationen verlor daher an Gültigkeit.

Im Gegensatz zur 1M HNO_3 konnte bei höherem Säuregehalt keine Abnahme der Np(IV)-Fraktion mit fortschreitender Versuchsdauer beobachtet werden. (Die Schwankungen des prozentualen Np(IV)-Anteils lagen im Bereich der Meßgenauigkeit.)

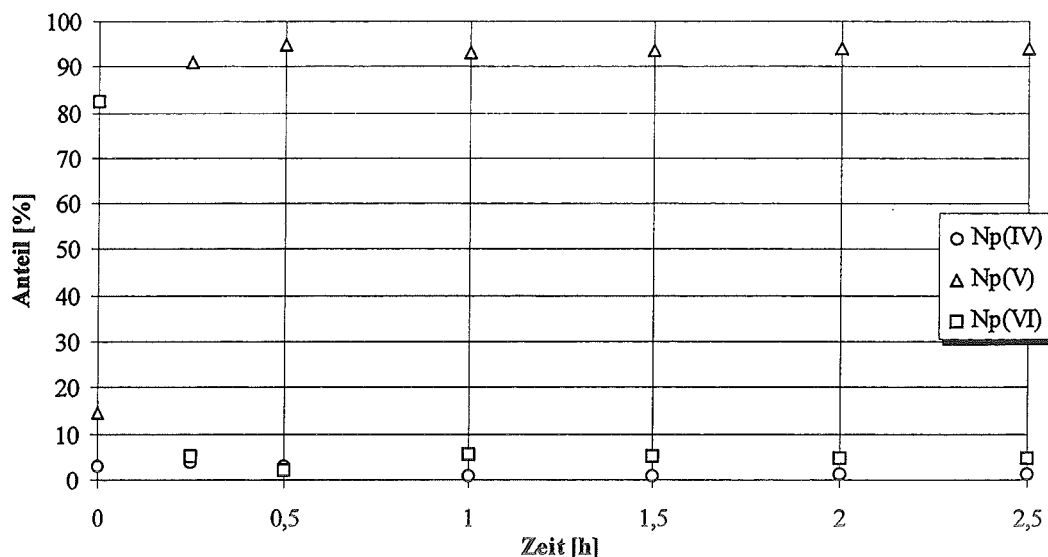


Abb.41: Np(V)-Einstellung in 1M HNO_3 nach Scavenger-Zugabe ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

Die Einstellung des Oxidationsstufengleichgewichts infolge der erhöhten HNO_2 -Konzentration vollzog sich in allen Reaktionsmedien sehr schnell. Sie konnte innerhalb der Probenentnahmeintervalle nicht verfolgt werden. Durch die Zugabe eines HNO_2 -Fängers (Scavenger), der die Bildung der Salpetrigen Säure zu Versuchsbeginn verlangsamen sollte, versuchte man daher die Valenzumwandlung zu verzögern. Zu diesem Zweck wurde die Np(V)-Konversion in 1M HNO_3 nochmals in Gegenwart von Harnstoff betrachtet. Wie die Abbildung 41 zeigt, blieb der gewünschte Effekt jedoch aus, was auf eine relativ schnelle Zersetzung des Scavengers durch das eingeleitete Stickoxid schließen ließ.

7.3.2 Variation der Reaktionstemperatur

Sowohl die zuvor durchgeführten theoretischen Betrachtungen als auch die experimentellen Untersuchungen des Neptunium-Redoxverhaltens in salpetersauren Lösungen hatten eine starke Temperaturabhängigkeit des Oxidationsstufengleichgewichts offenbart. Es hatte sich gezeigt, daß mit steigender Temperatur eine zunehmende Oxidation der Neptunium-Valenzen zu Np(VI) erfolgte. Umgekehrt sollte daher eine Verschiebung des Gleichgewichts zu größeren Np(V)-Anteilen durch eine Absenkung der Reaktionstemperatur möglich sein. Dies entspräche dem in Gleichung 47 dargestellten mathematischen Zusammenhang. Die zunächst bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) durchgeführten Konversionsversuche wurden daher unter gleichzeitiger Kühlung des Reaktionsgemisches wiederholt. Die durch ein Eisbad in der Vorlage eingestellte Temperatur schwankte zwischen 5°C und 10°C .

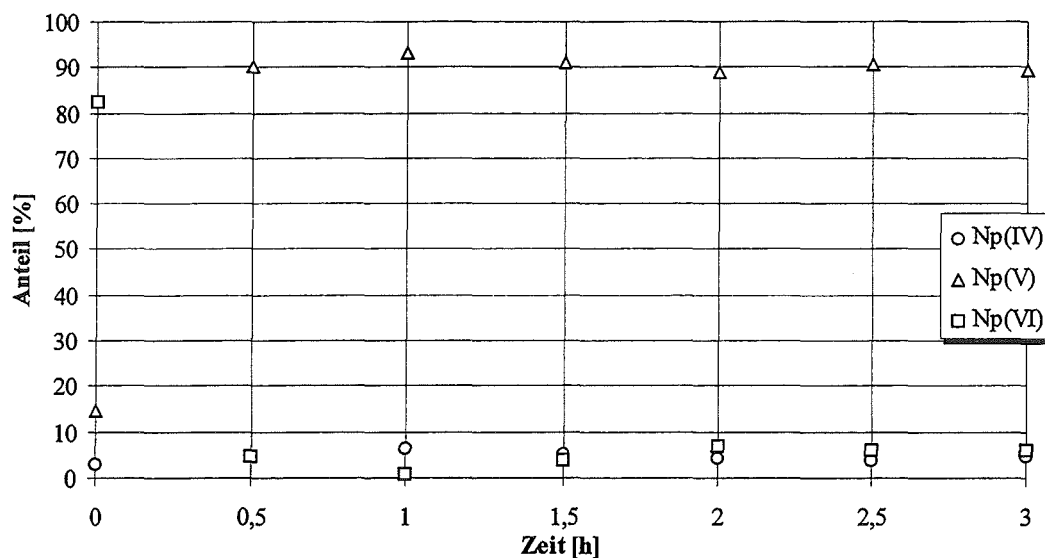


Abb.42: Np(V)-Einstellung in 2M HNO₃ bei 5°C - 10°C

Abbildung 42 verdeutlicht für eine 2M HNO₃-Lösung, daß durch die Temperatursenkung keine Steigerung der maximal zu erzielenden Np(V)-Fraktion erreicht werden konnte. Ein Vergleich mit der bei 25°C gemessenen Konversionsrate ergab einen fast identischen Np(V)-Anteil. Gleiche Beobachtungen wurden auch für andere Säurekonzentrationen gemacht.

Eine deutliche Veränderung war jedoch bei den in Scavenger-Gegenwart durchgeführten Versuchen erkennbar. Im tieferen Temperaturbereich wurde eine zeitlich verzögerte Gleichgewichtseinstellung beobachtet, die auf eine langsamere Zersetzung des Scavengers durch das eingeleitete Stickoxid schließen ließ. Wie Abbildung 43 zeigt, wurde der maximale Np(V)-Gehalt in 1M HNO₃ nach der Zugabe von Harnstoff erst nach ca. 2,5 h erreicht.

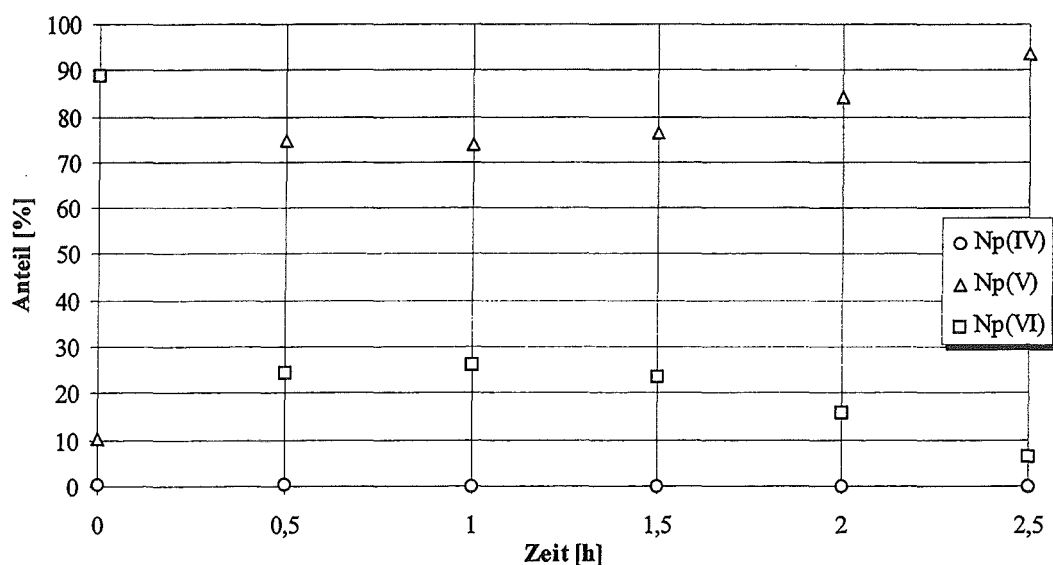


Abb.43: Np(V)-Einstellung in 1M HNO₃ bei 5°C - 10°C nach (CO(NH₂)₂)-Zugabe

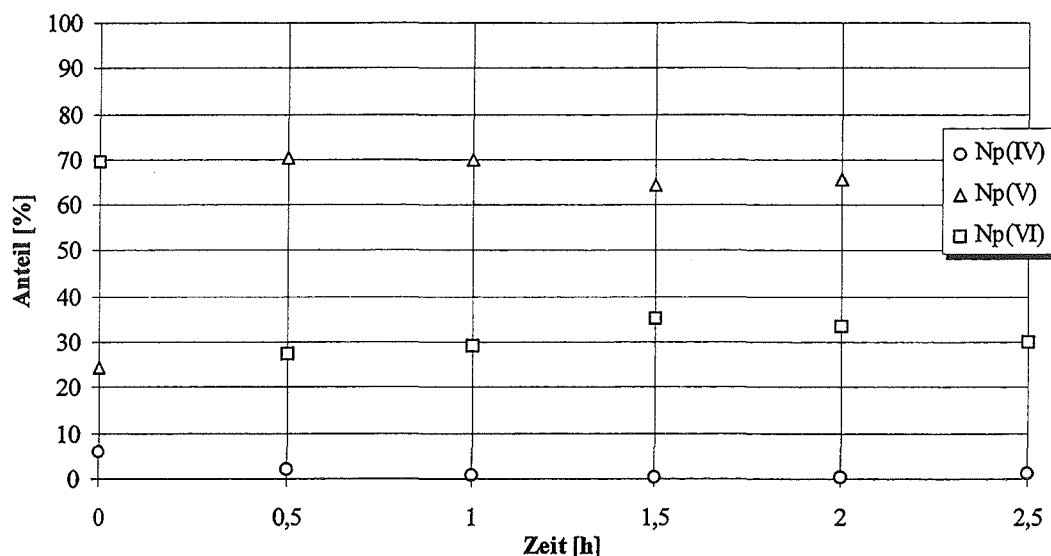


Abb.44: Np(V)-Einstellung in 1M HNO₃ bei 100°C

Obwohl eine Steigerung der Np(V)-Anteile durch eine Erniedrigung der Versuchstemperatur ausblieb, behielt die durch Gleichung 45 ausgedrückte Temperaturabhängigkeit des Np(VI)/Np(V)-Verhältnisses im Bereich höherer Temperaturen ihre Gültigkeit. Konversionsversuche, die in der Siedehitze durchgeführt wurden, führten zu deutlich niedrigeren Np(V)-Gleichgewichtskonzentrationen, als sie zuvor bei Raumtemperatur gemessen worden waren.

Die oben beschriebene Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung durch die mittels Scavenger-Zusatz verlangsamte HNO₂-Bildung blieb bei vermehrter Wärmezufuhr aus.

7.3.3 Zusammenfassendes Ergebnis der Konversionsversuche

Wie die zuvor durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Abhängigkeit der Neptunium-Redoxchemie erwarten ließen, konnte durch die Steigerung der HNO₂-Konzentration prinzipiell ein deutlicher Zuwachs der Np(V)-Konzentration in salpetersaurer Lösung erzielt werden. Aufgrund der angenommenen Näherungen des rechnerischen Ansatzes lagen die im Versuch ermittelten Konversionsraten allerdings unter den berechneten Werten (mind. 5 %). Die angestrebte quantitative Umwandlung des Valenzstufengemisches in die Wertigkeitsstufe V konnte daher nicht nachvollzogen werden. Der Versuch, die Umwandlungsraten durch eine Temperatursenkung zu steigern, scheiterte, obwohl die zuvor ermittelten Ergebnisse eine solche Verfahrensvariation nahegelegt hatten. Die Gründe für dieses Verhalten sind derzeit nicht klar. Möglich ist eine bei sinkender Umgebungstemperatur zunehmende Np(V)-Disproportionierung, über die bereits zuvor spekuliert worden war (vgl. Kap. 6.3.2). Eine Säure-induzierte Valenzdisproportionierung würde ebenfalls die vergleichsweise hohen Np(IV)-Konzentrationen in 2M und 3M HNO₃ erklären. Sie lagen jeweils in der gleichen Größenordnung wie die gemessenen Np(VI)-Anteile. In 1M HNO₃ wurde dagegen in allen Temperaturbereichen ein deutlicher Rückgang der Np(IV)-Fraktion festgestellt. Eine Erklärung für diese Beobachtung auf der Grundlage der bekannten und bereits diskutierten Redoxmechanis-

men des Neptuniums in salpetersauren Medien gibt es im Moment nicht. Der Abfall der Konversionsraten mit wachsender Säurestärke läßt sich dagegen auch theoretisch nachvollziehen. Die Diskrepanz zwischen den rechnerisch und experimentell ermittelten Werten macht jedoch die zunehmende Veränderung der Reaktanden-Aktivitäten mit steigendem Säuregehalt deutlich. Eine genauere Berechnung der zu erwartenden Valenzverteilung ist daher aufgrund der schwer bestimmbaren Aktivitätskoeffizienten der Neptunium-Kationen in den Reaktionsgemischen kaum möglich [68].

Die Gleichgewichtseinstellung infolge einer Veränderung der HNO_2 -Konzentration erfolgte spontan. Durch die Zugabe eines Scavengers, der das eingeleitete Stickoxid abfing und reduktiv zerstörte, konnte die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich bei niedrigerer Umgebungstemperatur verlangsamt werden. Dies deutete auf eine Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsreaktion hin.

7.3.4 Bewertung des Verfahrens für die Behandlung realer Abfallströme

Aufgrund der Ergebnisse der Konversionsexperimente erscheint die Möglichkeit einer quantitativen Valenzumwandlung des Neptuniums mit Hilfe des verwendeten Verfahrens fraglich. Eine Steigerung der Konversionsraten könnte durch die Erhöhung des $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Verhältnisses in der Reaktionslösung erreicht werden. Eine Zunahme des HNO_2 -Gehalts läßt sich jedoch nicht mittels der NO-kontrollierten HNO_2 -Erzeugung realisieren. Wie die vorab durchgeführten Kaltversuche zur Bestimmung der NO/ $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Korrelation zeigten, führt eine Steigerung der NO-Zufuhr zu einer beschleunigten Einstellung der HNO_2 -Gleichgewichtskonzentration, deren Größe selbst verändert sich jedoch nicht. Auch eine Verringerung der Reaktionstemperatur und der damit verbundene Anstieg der NO-Löslichkeit im Reaktionsmedium führt zu keinem Erfolg. Eine Zunahme des HNO_2 -Gehalts bei gegebener Säurestärke scheint daher nur durch den Zusatz von Nitrit-haltigen Salzen erreichbar zu sein, wie er bei dem oben zitierten Wiederaufbereitungsverfahren in der Savannah-River-Anlage praktiziert wurde [81]. Daß auf diesem Weg eine Konversion der Neptunium-Oxidationsstufen möglich ist, wird auch durch andere Arbeiten belegt, in denen die HNO_2 -Abhängigkeit der Neptunium-Redoxchemie zur Herstellung definierter Np(V)-Ausgangslösungen genutzt wurde [50]. Im Fall der Nitrit-Zugabe müßte eine Erhöhung der Salzfracht und damit eine Vergrößerung des Abfallvolumens in Kauf genommen werden, die nach dem Gedanken des CHNO-Prinzips eigentlich vermieden werden sollte. Eine quantitative Dirigierung des Neptuniums in den Produktstrom des 1. Extraktionszyklus stellt allerdings keine Alternative dar, da nach den bisherigen Erkenntnissen auch hier der Zusatz von nicht vollständig abbaubaren Oxidationsmitteln nötig wäre.

Die Senkung der HNO_3 -Konzentration zur Erhöhung des $\text{HNO}_2/\text{HNO}_3$ -Verhältnisses scheint im Hinblick auf eine Applikation des Verfahrens bei der Wiederaufarbeitung realer Brennstofflösungen ungeeignet zu sein. Eine geringere HNO_3 -Molarität würde die Bildung polymerer Plutonium-Spezies fördern, die aufgrund ihrer schwachen Extrahierbarkeit mit TBP eine Verschlechterung der Abtrennraten bewirken würden [93, 94].

8 Valenzstabilisierung von Np(V)

8.1 Grundlagen und bekannte Verfahren

Die quantitative Dirigierung des Neptuniums in den Spaltproduktstrom einer realen Wiederaufarbeitungsanlage ist nur unter der Bedingung einer langfristigen Stabilisierung der zuvor eingestellten Wertigkeitsstufe fünf denkbar. Dies bedeutet, daß eine nachträgliche Verschiebung des Neptunium-Redoxgleichgewichtes infolge einer Veränderung diverser Verfahrensparameter ausgeschlossen werden muß. Auf der Grundlage der zuvor diskutierten Redoxmechanismen können entweder eine Disproportionierung oder eine bei langfristiger HNO_2 -Gegenwart eintretende Oxidation zu einem Abbau der Np(V)-Fraktion führen. Erstere ist von der Säurestärke und der Temperatur des umgebenden Mediums abhängig. Wie die vorangegangenen experimentellen Untersuchungen ergaben, kann eine Valenzdisproportionierung in Lösungen geringerer HNO_3 -Konzentration bei Temperaturen von $\geq 20^\circ\text{C}$ annähernd ausgeschlossen werden. Eine wesentlich größere Labilität dagegen offenbarte das Oxidationsstufengleichgewicht des Transuranelements gegenüber Änderungen des HNO_2 -Gehalts im Reaktionsmedium. Eine Stabilisierung der Valenzstufenverteilung kann daher nur durch einen langfristigen Ausschluß des HNO_2 -Einflusses erreicht werden.

Aus der bereits zitierten Arbeit von Wada et al. war bekannt, daß die Zugabe von Harnstoff eine stabilisierende Wirkung auf Np(VI)-haltige Salpetersäurelösungen ausübt [86]. Ähnliche Beobachtungen waren zuvor schon von Nemodruk et al. beschrieben worden [95]. Beide Autoren machten jedoch keine Aussage zur möglichen Funktionsweise des Additivs. Aufgrund eigener Ergebnisse war jedoch von einer reduktiven Zersetzung der in den Versuchslösungen enthaltenen Salpetrigen Säure durch das zugegebene Reagenz auszugehen. Diese Vermutung wurde durch den von Fukasawa et al. für die photochemische Np(V)-Oxidation in Gegenwart von Harnstoff vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus bestätigt [85] (siehe Kap. 7.1.1).



Eine ähnliche Wirkung wurde an anderer Stelle durch den Einsatz von Hydrazin erzielt. In verschiedenen Publikationen wird allerdings sein Einfluß auf die Umwandlung von Np(V) zu Np(IV) diskutiert [96, 97]. Daraus geht hervor, daß die Neptunium-Reduktion bevorzugt in stark aciden Medien bei erhöhter Temperatur abläuft. Bei niedrigerer Säurestärke werden meßbare Reduktionsraten nur in Gegenwart eines Cu(II)/Fe(III)-Katalysators festgestellt. In Abwesenheit des Katalysators übt das Reagenz seine Reduktionseigenschaften dagegen nur gegenüber der im System vorhandenen Salpetrigen Säure aus.

Sowohl Harnstoff, als auch Hydrazin entsprechen in ihrer chemischen Struktur dem oben dargestellten CHNO-Prinzip. Aufgrund ihrer vollständigen Abbaubarkeit zu chemotoxisch unbedenklichen Stoffen, trägt ihr Einsatz bei der Behandlung realer Brennstofflösungen nicht zu einer Vergrößerung des nuklearen Abfallvolumens bei.

8.2 Untersuchungen zur Valenzstabilisierung von Np(V) in Gegenwart verschiedener Stabilisierungsreagenzien

In den nachfolgend beschriebenen Versuchen zur Langzeitstabilisierung von Np(V) wurden fünf verschiedene Substanzen bzw. Substanzgemische getestet und in ihrer Wirkung miteinander verglichen. Dabei handelte es sich um die folgenden Reagenzien:

Harnstoff	Hydrazin	Harnstoff-Hydrazin-Gem.	Amidosulfonsäure	Ammoniumnitrit
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	N_2H_4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{N}_2\text{H}_4$	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	NH_4NO_2

Der Einfluß dieser Reagenzien auf die Oxidationsstufenverteilung von Neptunium wurde ausgehend von einem anfänglichen Np(V)-Überschuß (92 % bzw. 96 %) bei drei verschiedenen Säurestärken (1M, 2M, 3M HNO_3) untersucht. Die bei 25°C durchgeführten Experimente erstreckten sich über einen Zeitraum von drei Tagen, in dem die Valenzstufenzusammensetzung des Reaktionsgemisches durch die regelmäßige Entnahme von Proben überwacht wurde.

8.2.1 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Harnstoff

Wie Abbildung 45 verdeutlicht, entwickelte Harnstoff gegenüber Np(V) ausgesprochen gute Stabilisierungseigenschaften. In 3M HNO_3 blieb die Valenzstufenzusammensetzung der wäßrigen Phase während des gesamten Versuchszeitraums annähernd konstant. In Lösungen mit geringerer Säurestärke kam es dagegen zu einer geringfügigen Anreicherung (ca. 3 %) der Np(V)-Fraktion bis auf 99,5 %. Die konservierenden Eigenschaften waren, wie vermutet, auf eine reduktive Zersetzung der das Neptunium-Redoxgleichgewicht beeinflussenden Salpatri-gen Säure zurückzuführen. Dies konnte experimentell bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurden die in Kap. 7.2.2 beschriebenen Versuche zur NO-induzierten HNO_2 -Erzeugung in salpetersauren Lösungen unter Zusatz von Harnstoff wiederholt.

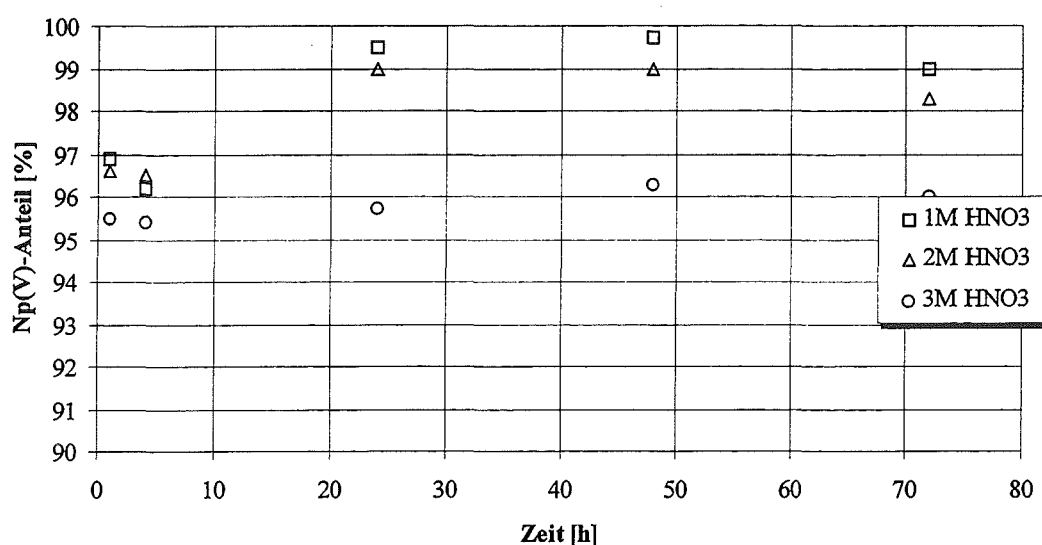


Abb.45: Valenzstabilisierung von Np(V) mittels Harnstoff (0,18M) in 1M, 2M und 3M HNO_3 ($[\text{Np(V)}] = 96,3 \%$)

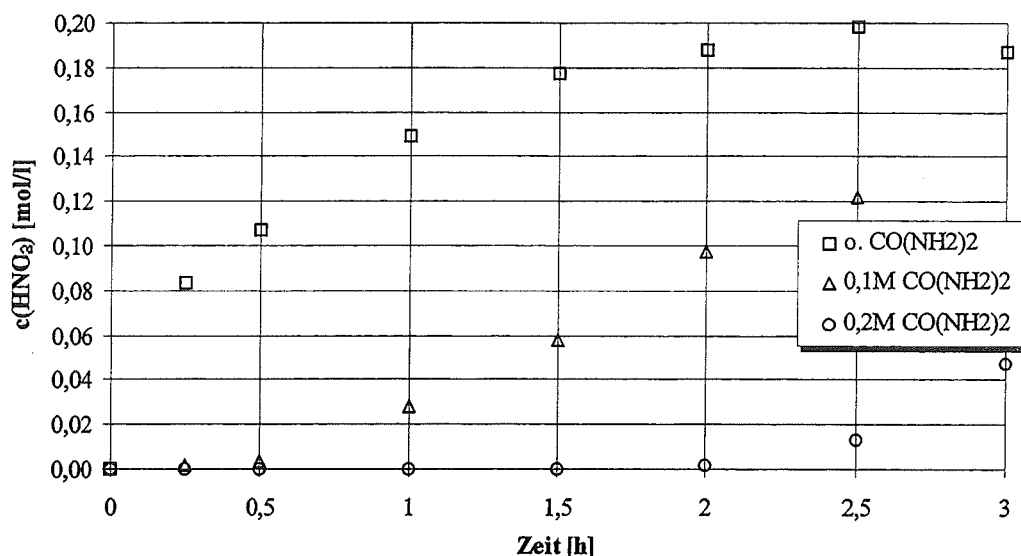


Abb.46: HNO₂-Entwicklung in 1M HNO₃ in Abhängigkeit vom Harnstoffgehalt der Lösung

Unmittelbar nach Versuchsbeginn trat in den CO(NH₂)₂-haltigen Lösungen eine starke Gasentwicklung auf. Die parallel dazu durch Probenentnahme bestimmten HNO₂-Konzentrationen lagen deutlich niedriger als die, die zuvor in Experimenten ohne Scavenger-Zusatz gemessen worden waren. Erst nach längerer Versuchsdauer ließ die beobachtete Gasbildung nach. Gleichzeitig begann der HNO₂-Anteil im Reaktionsgemisch zu steigen. Wie der Abbildung 46 zu entnehmen ist, war der Zeitraum, der bis zu einem spürbaren Anstieg der HNO₂-Konzentration verging, von der Ausgangskonzentration des Harnstoffs abhängig. Die beobachtete Gasentwicklung bestätigte, den in Gleichung 38 (S. 71) wiedergegebenen Reaktionsmechanismus.

Aufgrund des Zuwachses der Np(V)-Anteile in 1M und 2M HNO₃ wurde zunächst über eine reduzierende Wirkung des Scavengers gegenüber Np(VI) spekuliert. Aus diesem Grund wurde der Einfluß des Harnstoffs auf sechswertiges Neptunium gesondert betrachtet. Eine Np(VI)-angereicherte, salpetersaure Neptunium-Lösung wurde dazu bei Raumtemperatur mit Harnstoff versetzt ([CO(NH₂)₂] = 0,1M). Das Oxidationsstufengleichgewicht der Lösung, das durch regelmäßig entnommene Proben kontrolliert wurde, blieb dabei über einen Zeitraum von 24 h stabil. Nachdem man das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt hatte, wurde nach dem Ablauf eines weiteren Tages ein Rückgang der Np(VI)-Fraktion um ca. 10 % festgestellt. Aufgrund dieser Beobachtung ging man zunächst von einem kinetisch kontrollierten Reduktionsmechanismus aus. Der Versuch wurde deshalb bei einer höheren Reaktionstemperatur wiederholt. In einer 60°C warmen Lösung wurde innerhalb von 24 h eine Np(VI)-Reduktion von knapp 6 % gemessen. Durch eine weitere Wärmezufuhr konnte die Reduktionsrate bis auf annähernd 8 % gesteigert werden. Die Ergebnisse der einzelnen Teilversuche sind in der nachfolgenden Tabelle 20 zusammengefaßt.

Tab.20: Reduktion von Np(VI) in 2M HNO₃/0,2M CO(NH₂)₂ bei verschiedenen Temperaturen

Zeit [h]	Np(VI) [%]		
	25°C	60°C	100°C
0	80,8	80,8	80,8
1	81,6	n.b.	78,9
2	80,2	81,3	n.b.
3	81,4	n.b.	74,1
4	n.b.	80,9	n.b.
6	n.b.	79,8	n.b.
24	79,7	76,6	72,9
48	69,9*	n.b.	n.b.

* Erwärmung auf 80°C

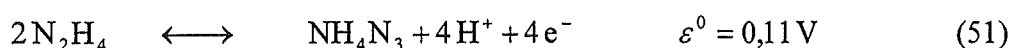
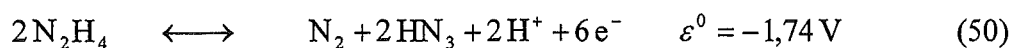
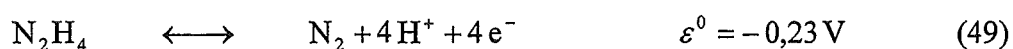
Der Rückgang der Np(VI)-Konzentrationen bei erhöhter Wärmezufuhr war eindeutig auf den reduzierenden Einfluß des Harnstoffs zurückzuführen. Dies zeigt ein Vergleich mit den in Kap. 6.2.2 beschriebenen Versuchen zum Neptunium-Redoxverhalten in siedender Salpetersäure. Bei diesen, ohne Katalysator durchgeführten Experimenten war eine mit steigender Temperatur wachsende Oxidationskraft des Reaktionsmediums festgestellt worden. In Anlehnung an den bereits diskutierten Mechanismus der HNO₂-Zersetzung durch Harnstoff wird bislang der folgende Reaktionsverlauf für die Np(VI)-Reduktion angenommen.



Die gemessenen Reaktionsraten waren jedoch sehr gering. Bei niedrigen Temperaturen (Umgebungstemperatur) war bei relativ kurzen Standzeiten der Lösung keine redoxchemische Veränderung des Valenzgleichgewichts zu erkennen. Harnstoff wurde daher als Stabilisierungsreagenz für die Matrix-Lösungen verwendet, aus der die Trennungen für die Oxidationsstufenanalyse durchgeführt wurden.

8.2.2 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Hydrazin

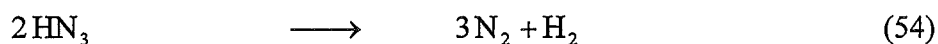
Sowohl als Reinstoff als auch in wäßriger Lösung wirkt Hydrazin stark reduzierend [79]. In protischen Systemen läßt es sich je nach Reaktionsbedingungen in Stickstoff, Stickstoff und Ammoniak oder Ammoniumazid überführen.



Der Anteil der drei Reaktionen am Gesamtumsatz hängt vom verwendeten Oxidationsmittel, möglichen Katalysatoren, dem pH-Wert der Lösung sowie der Reaktionstemperatur ab. Mit Metallaquakomplex-bildenden Kationen wird z.B. die Umsetzung zu Stickstoff bevorzugt, die von Wada und Morimoto auch für die Np(V)-Reduktion in Gegenwart von Hydrazin postuliert wurde [86].



Die Umsetzung mit Salpetriger Säure verläuft dagegen unter Azid-Bildung. Die freigesetzte Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt im Anschluß zu Stickstoff und Wasserstoff.



In den Stabilisierungsversuchen blieb eine Np(V)-Reduktion aus. Dank der reduktiven Zersetzung der Salpetrigen Säure erwies sich die Valenzstufenzusammensetzung der Versuchslösungen in 1M, 2M und 3M HNO_3 als äußerst stabil.

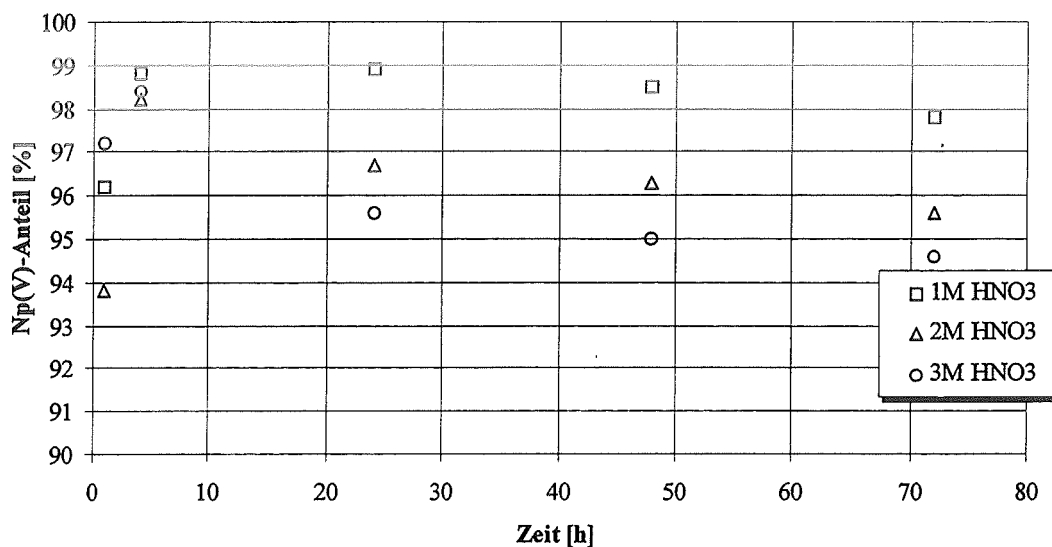


Abb.47: Valenzstabilisierung von Np(V) mittels Hydrazin (0,1M) in 1M, 2M und 3M HNO_3

Diese Beobachtungen widersprachen nicht den oben genannten Eigenschaften des Hydrazins, da eine Np(V)-Reduktion nur in Gegenwart eines Übergangsmetall-Katalysators bekannt ist. Diese konnte in den Laborversuchen ausgeschlossen werden. In der realen Brennstofflösung der Wiederaufarbeitungsanlage ist jedoch von der Anwesenheit einer Vielzahl katalytisch wirkender Spaltprodukte sowie Korrosionsbestandteilen auszugehen. Eine Umwandlung von Np(V) zu Np(IV) ist daher durchaus möglich. Weiterhin ist eine Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) zu befürchten, die wie oben beschrieben eine drastische Verschlechterung der Pu-Ab-

trennraten bewirken würde. Im Hinblick auf diese Unwägbarkeiten wurde auf eine weitere Verwendung von Hydrazin als Stabilisierungsreagenz verzichtet.

8.2.3 Np(V)-Verhalten in Gegenwart eines Harnstoff-Hydrazin-Gemisches

Aufgrund der nunmehr bekannten Reduktionseigenschaften von Harnstoff und Hydrazin wurde in einem weiteren Versuch das Verhalten von Np(V) gegenüber einem Gemisch beider Scavenger ($0,1\text{M CO(NH}_2)_2/10^{-4}\text{M N}_2\text{H}_4$) untersucht. Dabei sollte vor allem festgestellt werden, ob die bereits bei reiner Harnstoff- oder Hydrazin-Gegenwart zu beobachtende Np(V)-Anreicherung durch eine Kombination beider Reagenzien verstärkt werden konnte.

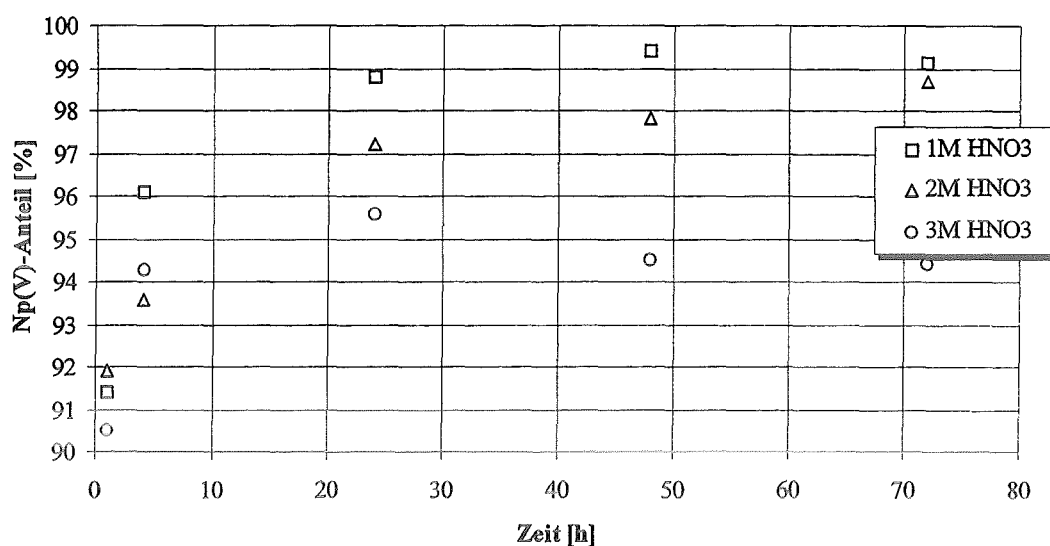


Abb.48: Np(V)-Verhalten gegenüber $0,1\text{M CO(NH}_2)_2/10^{-4}\text{M N}_2\text{H}_4$ in 1M, 2M und 3M HNO_3

Während den bei Raumtemperatur ablaufenden Experimenten wurde tatsächlich ein Anstieg der Np(V)-Konzentrationen gemessen (Abbildung 48). Ähnlich wie bei den zuvor mit Harnstoff durchgeführten Versuchen nahmen die Umwandlungsraten mit steigender Säurestärke des Reaktionsmediums ab. Die prozentuale Zunahme der Np(V)-Fraktion war mit 8 % (1M HNO_3), 6-7 % (2M HNO_3) und ca. 4 % (3M HNO_3) vergleichsweise etwas stärker. Offensichtlich lief die Reduktion der sechswertigen Valenzstufe vorwiegend innerhalb der ersten 24 Stunden ab. Die im weiteren Versuchsverlauf gemessenen Np(V)-Anteile blieben dagegen annähernd konstant. Dies deutete auf die Einstellung eines Gleichgewichts hin.

8.2.4 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Amidosulfonsäure

Mit dem Ziel, eine gegebene Zusammensetzung einer Neptunium-Probe über einen möglichst langen Zeitraum zu stabilisieren, wurden unter Verwendung von Amidosulfonsäure die besten Resultate erzielt.

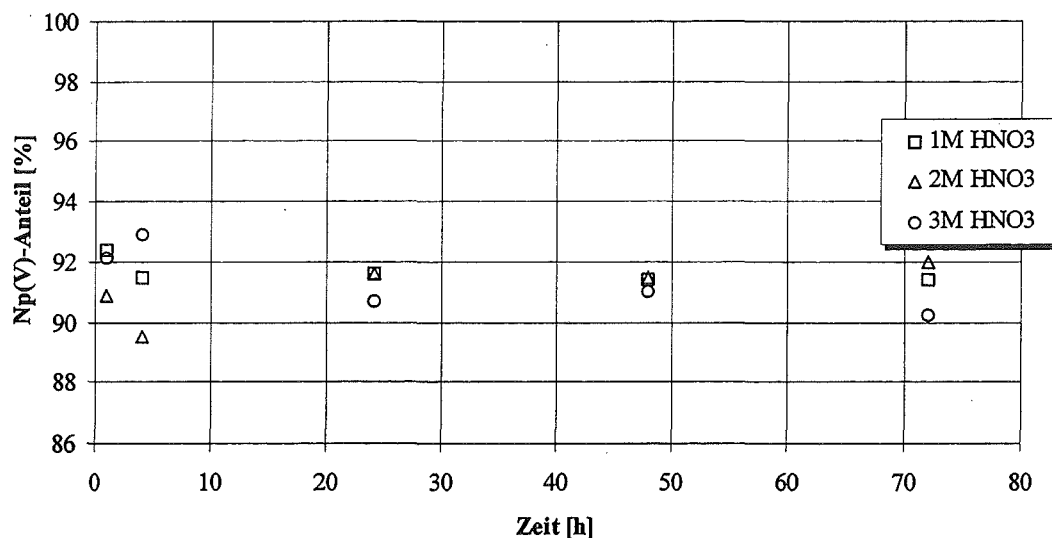
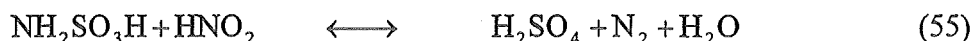


Abb.49: Valenzstabilisierung von Np(V) mittels Amidosulfonsäure (0,1M) in 1M, 2M und 3M HNO₃

Die Wirkungsweise des Reagenzes gegenüber Salpetriger Säure ist aus der Chemie der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennstoffe schon seit längerem bekannt [23].



Es wurde in Form von Eisen(II)-Amidosulfat (Eisen(II)-sulfamat) als Reduktionsmittel für Pu(IV) bei der Trennung von Uran und Plutonium im zweiten Extraktionszyklus des Wiederaufarbeitungsprozesses eingesetzt. Die Amidosulfonsäure besaß dabei die Aufgabe, anwesende Salpetrige Säure abzufangen, die ansonsten eine Reoxidation des durch Fe(II) gebildeten Pu(III) zu Pu(IV) bewirkte. Als nachteilig machte sich jedoch später die Anwesenheit des Reduktionsmittels im Plutonium-Reinigungszyklus bemerkbar, die letztendlich nicht verhindert werden konnte. Dort bewirkte die chemische und radiolytische Zersetzung der Amidosulfonsäure die Bildung stark korrosiver Schwefelsäure. Gleichzeitig führte die Verwendung des Fe(II)-Salzes zu einer Vergrößerung des radioaktiven Abfallvolumens. Aus diesem Grund wurde das Eisen(II)-Sulfamat in neueren Verfahren durch Hydrazinnitrat ersetzt, dessen Wirkungsweise bereits oben diskutiert wurde.

Im Gegensatz zu den anderen bislang getesteten Reagenzien ließ die Amidosulfonsäure keine nachträgliche Veränderung des Np(V)-Anteil erkennen. Daher wurde zunächst ihre Verwendung bei der extraktiven Analyse von Oxidationsstufengemischen in Erwägung gezogen. Als problematisch erwies sich jedoch die Bildung stabiler Np-SO₄²⁻-Komplexe, die eine Veränderung des Extraktionsverhaltens der einzelnen Kationen bewirkte [98]. Diese ebenfalls literaturbekannte Eigenschaft machte die weitere Verwendung des Scavengers zur Behandlung nitrathaltiger Neptunium-Lösungen unmöglich.

8.2.5 Stabilisierungsversuche in Gegenwart von Ammoniumnitrit

Entgegen den bislang getesteten Stabilisierungsreagenzien basierte die Verwendung von Ammoniumnitrit auf der Idee einer Erhöhung des HNO_2 -Gehalts und der damit verbundenen Np(VI)/Np(V) -Gleichgewichtsverschiebung. Wie die Versuchsergebnisse belegen (Abbildung 50), konnte dieses Ziel jedoch nur in 1M HNO_3 erreicht werden. Bei höherer Säurestärke wurde dagegen ein Rückgang der Np(V) -Fraktion verzeichnet.

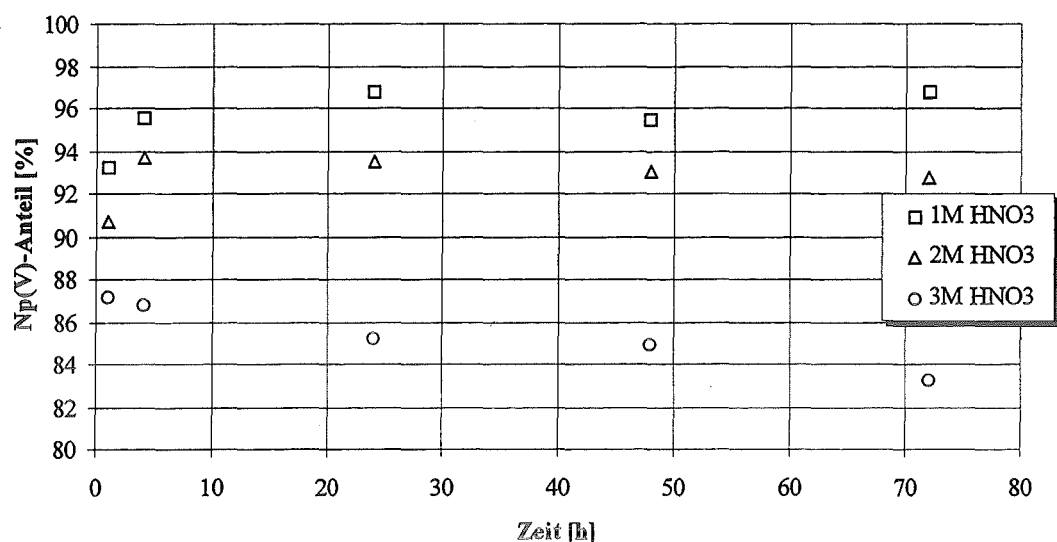


Abb.50: Valenzstabilisierung von Np(V) mittels Ammoniumnitrit (0,01M) in 1M, 2M und 3M HNO_3

Dieses Ergebnis stand in Einklang mit den zuvor beschriebenen Untersuchungen zur Valenzkomproportionierung von Neptunium. Auch dort wurde trotz steigender HNO_2 -Konzentrationen eine Abnahme des Np(V) -Anteils mit zunehmender Acidität der Lösung registriert. Eine wirkungsvolle Stabilisierung oder gar Anreicherung der fünfwertigen Valenzstufe schien, wie bereits oben angedeutet, nur durch den Zusatz größerer Mengen Nitrit-haltiger Salze möglich. Die damit verbundene Vergrößerung des radioaktiven Abfallmenge schloß eine solche Vorgehensweise jedoch aus.

8.3 Vergleich der Stabilisierungseigenschaften der getesteten Reagenzien

Mit Ausnahme des Ammoniumnitrits basierte die Wirkung der getesteten Reagenzien ausschließlich auf einer reduktiven Zerstörung der das Neptunium-Redoxgleichgewicht bestimmenden Salpetrigen Säure. Harnstoff und Hydrazin zeigten dabei zusätzlich einen reduzierenden Einfluß auf Np(VI) , der zu einer Anreicherung der Np(V) -Fraktion in der salpetersauren Lösung führte. Die gemessenen Reduktionsraten waren jedoch relativ gering. Sie hingen zudem von der Temperatur des Reaktionsmediums ab. Bei Raumtemperatur (ca. 20°C - 25°C) wurde in Abwesenheit eines Katalysators keine oder nur eine sehr geringe Umwandlung von Np(VI) zu Np(V) unter Verwendung eines Harnstoff-Hydrazin-Gemisches beobachtet. Auch

bei höheren Temperaturen verlief die Umsetzung relativ langsam. Die Verfolgung über einen längeren Versuchszeitraum schien weiterhin auf die Einstellung eines neuen Valenzgleichgewichts zu deuten. Eine quantitative Np(VI)-Reduktion gelang nicht.

Als besonders stabil erwiesen sich alle Neptunium-Oxidationsstufen in Gegenwart von Amidosulfonsäure. Das Stabilisierungsreagenz ließ keinerlei Einfluß auf die Redoxchemie des Aktinids erkennen. Die Reduktion der Salpetrigen Säure führte jedoch zur unerwünschten Freisetzung von Schwefelsäure. Die starke Komplexbildung der Neptunium-Kationen durch Sulfat ließ eine Veränderung ihrer Extraktionseigenschaften erwarten.

Die schlechtesten Stabilisierungsergebnisse wurden bei der Verwendung von Ammoniumnitrit erzielt. Insbesondere bei höheren Säurekonzentrationen war eine deutliche Abnahme des Np(V)-Anteils zu beobachten, wie man ihn zuvor schon bei den Komproportionierungsversuchen mit NO festgestellt hatte.

Aufgrund der experimentellen Befunde erschien Harnstoff als das geeignetste Mittel, um eine gegebene Np(V)-Konzentration über einen möglichst langen Zeitraum zu konservieren oder zu steigern. Sein Redoxverhalten erlaubte einerseits seinen Einsatz zur Stabilisierung von Neptunium-Proben während der extraktiven Trennung (quantitative Oxidationsstufenanalyse) sowie der Herstellung definierter Neptunium-Standards, andererseits schien sein relativ schwaches Reduktionsvermögen gegenüber Np(VI) für eine Anreicherung von fünfwertigem Neptunium bei der Np(V)-Valenzeinstellung ausnützlich zu sein. Dies konnte in den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen experimentell belegt werden.

8.4 Np(V)-Stabilisierung nach erfolgter Valenzeinstellung

Ziel der Versuche war es, die oben diskutierte Reduktionskraft von Harnstoff und Hydrazin gegenüber Np(VI) zu einer Steigerung der bei der Valenzkomproportionierung erzielten Np(V)-Konversionsraten einzusetzen. Zu diesem Zweck wurde analog dem in Kap. 7.3 beschriebenen Verfahren in einer salpetersauren Vorlage ein Np(V)-Überschuß durch die Erhöhung der HNO_2 -Konzentration erzeugt. Anschließend wurden zwei Proben des Reaktionsgemisches mit Harnstoff bzw. einem Harnstoff-Hydrazin-Gemisch versetzt und die Entwicklung der Oxidationsstufenzusammensetzung über einen Zeitraum von zwei Tagen beobachtet. Aufgrund der bereits bekannten Temperaturabhängigkeit des Reduktionsvermögens von Harnstoff wurden die Experimente bei drei verschiedenen Temperaturen (20°C, 30°C, 40°C) wiederholt (Tabelle 21). Dies führte dazu, daß der maximal zu erzielende HNO_2 -Gehalt der Vorlage schwankte ($[\text{HNO}_2]$ -Anstieg mit sinkender Reaktionstemperatur - siehe Kap. 7.2.2). Daraus resultierte ein jeweils unterschiedlicher Np(V)-Anteil zum Zeitpunkt der Stabilisatorzugabe.

Tab.21: Np(V)-Anreicherung durch Stabilisatorzusatz nach erfolgter Valenzumwandlung bei 20°C, 30°C und 40°C

T=20°C				
Zeit [h]	CO(NH ₂) ₂		CO(NH ₂) ₂ /N ₂ H ₄	
	Np(V) [%]	Np(IV+VI) [%]	Np(V) [%]	Np(IV+VI) [%]
0	94,2	5,8	94,2	5,8
1	93,8	6,2	93,7	6,3
24	93,6	6,4	94,0	6,0
48	92,1	7,9	92,5	7,5
T=30°C				
0	93,4	6,6	93,4	6,6
1	93,8	6,2	94,8	5,2
24	95,0	5,0	98,3	1,7
T=40°C				
0	91,0	9,0	91,0	9,0
1	94,4	5,6	90,7	9,3
24	95,1	4,9	92,2	7,8
48	97,0	3,0	94,9	5,1

In Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Ergebnissen wurde erneut eine Anreicherung der Np(V)-Fraktion nach dem Zusatz des HNO₂-Scavengers beobachtet. Dabei zeigte sich die schon diskutierte Temperaturabhängigkeit der Np(VI)-Reduktion. Während bei erhöhter Reaktionstemperatur ein Anstieg des Np(V)-Gehalts gemessen wurde, blieb dieser bei dem ohne Wärmezufuhr durchgeführten Teilversuch aus. (Die festzustellende, geringfügige Abnahme des prozentualen Np(V)-Anteils lag im Schwankungsbereich der Meßwerte.) Eine vergleichende Auswertung der registrierten Reduktionsraten im Bezug auf die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Stabilisatorlösungen war aufgrund der geringen Anzahl von Meßwerten nicht möglich. Aus dem gleichen Grund erschien es schwierig, die bei 30°C und 40°C bestimmten Umwandlungsraten miteinander zu vergleichen. Aufgrund der signifikanten Zunahme der Np(V)-Fraktion bei erhöhter Reaktionstemperatur kann man jedoch von einer möglichen Steigerung der Konversionsraten durch die Zugabe des Stabilisierungsreagenzes ausgehen. Die Verwendung der Reduktionsmittel zur quantitativen Umwandlung von Np(VI) zu Np(V) anstelle von HNO₂ erscheint allerdings im Hinblick auf die geringen Ausbeuten sowie die relativ langsame Reaktionskinetik zwecklos.

9 Zusammenfassung

Die Grundlage der Untersuchungen zum redoxchemischen Verhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe bildete die Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur quantitativen Bestimmung der Neptunium-Valenzverteilung in salpetersauren Lösungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein extraktives und zwei chromatographische Verfahren miteinander verglichen. Als zuverlässig (reproduzierbar) und schnell durchführbare Trennmethode erwies sich dabei die Extraktionsanalyse. In zwei voneinander unabhängigen Schritten wurden der Np(IV)- sowie der Np(V)-Gehalt einer wäßrigen Probe durch Ausschütteln mit Thenoyltrifluoraceton/Xylol bzw. Trioktylphosphinoxid/Xylol bestimmt. Aus den Ergebnissen der beiden Teilanalysen konnte anschließend der Np(VI)-Anteil des Oxidationsstufengemisches berechnet werden.

Gute Trennleistungen wurden auch mit Hilfe eines extraktionschromatographischen Verfahrens erzielt. Die kommerziell vertriebenen Säulenmaterialien TEVA- und U/TEVA-Spec wurden zur Abtrennung von vier- bzw. fünfwertigem Neptunium aus nitrathaltigen, wäßrigen Lösungen eingesetzt. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Komplexierungsverhaltens der einzelnen Kationen auf der stationären Phase war die beobachtete Trennung der einzelnen Wertigkeitsstufen quantitativ. Gegen den Einsatz als analytisches Routineverfahren sprachen jedoch die relativ geringen Wiederfindungsraten bei mehrmaligem Säuleneinsatz sowie die zeitaufwendige Säulenpräparation bzw. Trennung.

Keine vollständige Isolierung von Neptunium-Valenzstufen gelang mittels des getesteten HPLC-Systems, bei dem ein handelsüblicher Kationenaustauscher die stationäre - und eine α -Hydroxyisobuttersäure-Lösung die mobile Phase darstellten. Schwierigkeiten ergaben sich insbesondere durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen fünf- und sechswertigem Neptunium, die eine Trennung der beiden Valenzstufen unmöglich machte. Das negative Resultat stand im Widerspruch zu literaturbekannten Ergebnissen, die mit einem ähnlichen System erzielt worden waren.

Das Redoxverhalten von Neptunium in salpetersaurer Lösung wurde in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsparameter theoretisch und experimentell untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse ließen Rückschlüsse auf das sich im Head-End der Wiederaufarbeitungsanlage einstellende Oxidationsstufengleichgewicht zu.

Demnach ist von einer schnellen Oxidation des während des Reaktoreinsatzes entstehenden NpO_2 zum fünf- bzw. sechswertigen Neptonylkation auszugehen. Das Verhältnis der drei Valenzstufen in der Brennstofflösung wird durch zwei Redoxmechanismen bestimmt. Eine geringere Bedeutung ist dabei der Np(V)-Disproportionierung beizumessen, die verstärkt in Lösungen mit einem hohen Säuregehalt auftritt. In salpetersauren Medien geringerer Konzentration wird die Valenzverteilung dagegen durch ein Redoxgleichgewicht zwischen Np(V) und Np(VI) festgelegt. Dieses Gleichgewicht wird durch die Säurestärke, die Reaktionstemperatur und den Gehalt an Salpetriger Säure beeinflusst. Eine genaue Aussage über die zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Brennstofflösung vorliegende Neptunium-Valenzverteilung kann

daher nur in Kenntnis der jeweils vorherrschenden Verfahrensparameter gemacht werden. Folgende Abhängigkeiten sind jedoch offensichtlich:

- Der Np(VI)-Gehalt steigt mit zunehmender Wärmezufuhr.
- Der Np(VI)-Anteil nimmt mit wachsender Säurestärke zu.
- Eine Steigerung der HNO_2 -Konzentration führt kurzfristig zu einem starken Anstieg der Np(V)-Fraktion. Langfristig bewirkt sie jedoch deren oxidative Zersetzung.
- Unter Berücksichtigung der Kinetik des Redoxmechanismus läßt sich folgende Rangfolge für die Auswirkung einer Parameterverschiebung auf das Neptunium-Valenzgleichgewicht postulieren:

$$[\text{HNO}_2] > \text{Temperatur} > \text{Säurekonzentration}$$

Für die Neptunium-Oxidationsstufenzusammensetzung in der salpetersauren Brennstofflösung am Ende des Head-Ends gilt ferner:

- Gegen Ende der Brennstoffauflösung ist von einem deutlichen Np(V)-Überschuß ($\geq 80 \%$) auszugehen.
- Der Np(IV)-Gehalt wird durch die Anwesenheit von Fe(III) und Pu(IV) im Brennstoff minimiert.
- Beide Metallkationen bewirken eine deutliche Komproportionierung der Neptunium-Valenzen.

Auf der Grundlage der zuvor untersuchten Abhängigkeiten des Neptunium-Redoxgleichgewichts wurde ein Verfahren entwickelt, das eine Vereinheitlichung des Extraktionsverhaltens des Aktinids im ersten Extraktionszyklus des Wiederaufbereitungsverfahrens ermöglichen soll. Das Ziel war es, durch eine vollständige Valenzkomproportionierung zu Np(V) das Transuranelement quantitativ in die Spaltproduktlösung zu dirigieren. Das dabei angewendete Verfahren basierte auf der in Gegenwart hoher HNO_2 -Konzentrationen zu beobachtenden Np(VI)-Reduktion. Durch die Einleitung von Stickoxid in salpetersaure Lösungen wurden kurzfristig größere Mengen Salpetriger Säure erzeugt. Die daraufhin einsetzende Umwandlung der Neptunium-Valenzen erfolgte spontan. Die unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gemessenen Konversionsraten lagen jedoch deutlich unter den zuvor rechnerisch bestimmten Werten, was auf die bei den Rechnungen angenommenen Näherungen zurückzuführen war. Ein maximaler Np(V)-Anteil von ca. 94 % wurde in 1M HNO_3 erreicht. Die bei höheren Säurekonzentrationen erzielten Umwandlungsraten fielen deutlich ab. Der Versuch, die Ausbeuten durch eine Senkung der Reaktionstemperatur zu steigern, scheiterte. Durch den Einsatz eines Scavengers versuchte man die sehr schnelle Np(VI)-Reduktion infolge der HNO_2 -Entwicklung zu verzögern, um die Gleichgewichtseinstellung experimentell verfolgen zu können. Dies gelang jedoch nur bei niedrigen Reaktionstemperaturen.

Um Np(V) nach der Valenzeinstellung in der Brennstofflösung stabilisieren zu können, muß der Einfluß der Salpetrigen Säure langfristig ausgeschlossen werden. Aufgrund ihres ambivalenten Charakters würde sie ansonsten eine Reoxidation der fünfwertigen Valenzstufe bewirken. Auf dem Hintergrund dieser Überlegungen wurden verschiedene Reagenzien getestet, deren Reduktionsvermögen gegenüber HNO_2 teilweise bereits bekannt war. Gute Stabilisierungseigenschaften wiesen dabei Harnstoff, Hydrazin und Amidosulfonsäure auf. Letztere führte jedoch bei ihrer chemischen Zersetzung zur Bildung von Schwefelsäure. Die freien Sulfationen komplexierten die Neptunium-Kationen und bedingten so eine Veränderung ihrer Extraktionseigenschaften. Dies machte den weiteren Einsatz der Amidosulfonsäure zur Behandlung Neptunium-haltiger, salpetersaurer Lösungen unmöglich.

Die Gegenwart größerer Mengen Hydrazin ließ eine bereits bekannte Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III) in der Brennstofflösung erwarten. Aufgrund der schwachen Komplexierbarkeit der dreiwertigen Oxidationsstufe würde dies zu einer deutlichen Verschlechterung der Plutonium-Abtrennraten im Wiederaufbereitungsverfahren führen, weshalb von einer weiteren Verwendung des Hydrazins (zumindest in größeren Mengen) ebenfalls abgesehen werden sollte.

Die beste Stabilisierung von fünfwertigem Neptunium wurde mit Harnstoff erreicht. Bei niedrigen Umgebungstemperaturen ($\leq 20^\circ\text{C}$) konservierte er die Valenzstufenverteilung einer gegebenen Neptunium-Probe über längere Zeiträume. Unter Wärmezufuhr zeigte er dagegen ein schwaches Reduktionsvermögen gegenüber Np(VI), das langfristig zu einer Anreicherung von Np(V) in den Reaktionsgemischen führte. Diese Eigenschaft konnte mit Erfolg zur Steigerung der bei der Np(V)-Valenzeinstellung erzielten Konversionsraten eingesetzt werden. Die Zunahme der Np(V)-Fraktion betrug dabei bis zu 6 %.

10 Ausblick

Die bei der Valenzkomproportionierung von Neptunium erzielten Resultate blieben bislang hinter den erwarteten Umwandlungsraten zurück. Dabei ist jedoch die relativ große Schwankungsbreite der Ergebnisse aufgrund der Meßungenauigkeit des analytischen Verfahrens zur Bestimmung der Neptunium-Valenzverteilung zu berücksichtigen. Aus diesem Grund ist für die zukünftige Bearbeitung des Themas die Anwendung einer Meßmethode ratsam, die mit einem geringeren Fehler behaftet ist. Dabei bietet sich eine photometrische Bestimmung der Neptunium-Valenzen im nahen Infrarot-Bereich an, die bereits in verschiedenen Artikeln beschrieben wurde [60, 67]. Sie vermeidet eine zeitaufwendige und u. U. verlustreiche Trennung der Oxidationsstufen, da sie deren parallele quantitative Analyse ermöglicht. Die ursprünglich relativ hohen Nachweisgrenzen dieses Verfahrens (10^{-4}M) konnten inzwischen auf 10^{-6}M bis 10^{-7}M gesenkt werden [37]. Daher erscheint sein Einsatz auch für Untersuchungen im Labormaßstab möglich.

Aufgrund der unter Variation verschiedener Verfahrensparameter gemessenen Konversionsraten ist eine quantitative Umwandlung der Neptunium-Valenzen mit Hilfe der verwendeten Methode der NO-induzierten HNO_2 -Erzeugung zumindest fraglich. Eine Steigerung der Np(V)-Ausbeuten könnte durch eine Vergrößerung des $[\text{HNO}_2]/[\text{HNO}_3]$ -Verhältnisses zum Zeitpunkt der Np(VI)-Reduktion erreicht werden. Dies scheitert jedoch, wie oben beschrieben, an verschiedenen Randbedingungen der chemischen Trennung (siehe z.B. Pu-Polymerisierung bei geringer Säurestärke). Daher ist eine Zunahme der Konversionsraten vermutlich nur über den Einsatz Nitrit-haltiger Salze möglich. Eine solche Verfahrensführung hat sich bereits in einem technischen Verfahren bewährt [76]. Dabei muß allerdings eine Volumenvergrößerung der radioaktiven Abfallmengen in Kauf genommen werden.

Vielversprechend war das beobachtete Anwachsen der Np(V)-Anteile nach der Valenzeinstellung unter dem Einfluß von Harnstoff. Obwohl die durchgeführten Versuche eine relativ geringe Reduktionskraft des Scavengers gegenüber Np(VI) offenbarten, scheint eine weitere Untersuchung dieses Effekts mit dem Ziel seiner Optimierung sinnvoll. Ein wesentlicher Punkt dieser Betrachtungen muß vor allem die Selektivität der Np(VI)-Reduktion im Hinblick auf eine mögliche nachhaltige Beeinflussung des Plutonium-Redoxgleichgewichts sein.

Als Alternative zur betrachteten Strategie der Neptunium-Dirigierung in den Spaltproduktstrom kommt nur eine quantitative Koextraktion des Elements mit Uran und Plutonium im ersten Extraktionszyklus des Wiederaufbereitungsverfahrens in Frage. Doch auch eine solche Prozeßführung wird mit dem Problem der Neptunium-Trennung von den PUREX-Produktströmen konfrontiert, will sie eine hohe Reinheit der aufgearbeiteten Brennstoffe garantieren bzw. das Transuranelement einer möglichen Transmutation zuführen. Eine quantitative Oxidation der Neptunium-Valenzen erscheint außerdem auch nicht ohne den Einsatz zusätzlicher Oxidationsmittel möglich zu sein, die wiederum eine verstärkte Korrosion der Anlagenteile, eine vermehrte RuO_4 -Bildung und eine Erhöhung der Salzfracht der Brennstofflösung be-

fürchten lassen. Die im Rahmen der Arbeit beschriebenen literaturbekannten Versuche einer photochemischen Valenzeinstellung zeigten zwar sehr gute Erfolge bei der Np(VI)-Erzeugung, sie beeinflussten jedoch nachhaltig das Plutonium-Redoxgleichgewicht und lassen daher eine Verschlechterung der Plutonium-Abtrennraten bei der Wiederaufarbeitung erwarten. Weiterhin scheint ihr Einsatz in der Praxis mit einem erheblichen verfahrenstechnischen Aufwand verbunden zu sein.

11 Literatur

- [1] 'Energy of Tomorrows's World', Studie des Weltenergiesrates (WEC) (1993).
- [2] Deutsches Atomforum e.V., 'Zahlen und Fakten zur Kernenergie', Inforum Verlag Bonn, 8. aktualisierte Auflage (1995).
- [3] A. Voß, 'Klimaverträgliche Energieversorgung - Wege aus der Gefahr' in 'Fortschritte in der Energietechnik', Monographie des Forschungszentrums Jülich, Bd. 8, 53-64, Jülich (1993).
- [4] M. Steinberg, G. Wotzak, B. Manowitz, Brookhaven National Laboratory, BNL-8558, Upton; NY, USA (1958).
- [5] E. Merz, 'Waste Partitioning and Transmutation as a Means Towards Long-Term Risk Reduction', Jül-Bericht 2818, (1993).
- [6] G. Baumgärtel, R. Kroebel, 'Nukleare Entsorgungskonzepte - Ein internationaler Vergleich', Energiewirtschaftliche Tagesfragen, 37. Jhrg., Heft 5 (1987).
- [7] Gesetz über die friedliche Verwendung der Kernenergie und den Schutz gegen ihre Gefahren (Atomgesetz) vom 23.12.1959 (BGBl. I S. 814) in der Fassung vom 15.07.1985 (BGBl. I S. 1565) (BGBl. III 751-1), zuletzt geändert durch Art. 4 des Gesetzes zur Sicherung des Einsatzes von Steinkohle in der Verstromung und zur Änderung des Stromeinspeisungsgesetzes v. 19.07.1994 (BGBl. I S. 1618, 1622).
- [8] H.P. Dyck, 'Konzeption von Zwischenlagern für abgebrannte Brennelemente' in 'Entsorgung von Kernkraftwerken', Verlag TÜV Rheinland, SS. 57-71 (1981).
- [9] K. Janberg, 'Dry Spent Fuel Storage in Germany Status in 1994 and Prospects', Proceedings of an International Symposium on Safety and Engineering Aspects of Spent Fuel Storage, 10-14 Oct. 1994, IAEA Vienna (1995).
- [10] E. Smailos, 'Untersuchungen zur Eignung keramischer Behälter als Korrosionsschutz für hochradioaktive Abfallprodukte bei der Endlagerung in Steinsalzformationen', KfK-4244 (1987).
- [11] W. Schwarzkopf, 'In-Situ Corrosion Studies on Selected High-Level Waste Packaging Materials under Simulated Disposal Conditions in Rock Salt Formations', KfK-4324 (1988).

- [12] W. Schwarzkopf, 'In-Situ Corrosion Studies on Cast Steel for a High-Level Waste Packaging in a Rock Salt Repository', Materials Research Society Symp. Proc. 127, 411 (1989).
- [13] E. Merz, 'Brennstoffkreislauf von Kernkraftwerken', KFA Jülich, Interner Bericht 484 (1984).
- [14] International Commission on Radiological Protection, 'Annual Limits on Intake of Radionuclides by Workers Based on the 1990 Recommendations', ICRP Publication 61, Annals of the ICRP, Vol. 21, No. 4 (1991).
- [15] P.-W. Phlippen, atomwirtschaft 40 (6), 384 (1995).
- [16] L.H. Baetsle, 'Role and Influence of Partitioning and Transmutation on the Management of Nuclear Waste Streams', OECD-NDC report, August 1992.
- [17] C.D. Bowman, E.D. Arthur, S. Schriber in 'Proceedings of Specialist's Meeting on Accelerator-Driven Transmutation Technology and other Applications', Stockholm (1991).
- [18] C.D. Bowman, E.D. Arthur, 'Nuclear Energy Generation and Waste Transmutation using an Accelerator-Driven Intense Thermal Neutron Source', Los Alamos National Laboratory, Nucl. Inst. Meth. A 320, 336 (1992).
- [19] S. Matsuura, P.A. Landeyro, K. Abrahams, H. Gruppelaar, D.H. Rief, J.P. Grouiller, C. Artiori, H. Yoshida, S. Itakura, 'Overview of Physic Aspects of Different Transmutation Concepts', Report: NEA/NSC/DOC (94) 11, OECD (1994).
- [20] Z. Kolarik, 'Separation of Actinids and Long-Lived Fission Products from High-Level Wastes (A Review)', Report KfK-4945 (1991).
- [21] E. Merz, 'Wiederaufarbeitung von Kernbrenn- und Brutstoffen', KFA Jülich, Interner Bericht 418 (1977).
- [22] G. Baumgärtel, K.-L. Huppert, E. Merz, 'Brennstoff aus der Asche', Verlag W. Giradet, Essen (1984).
- [23] C. Keller, H. Möllinger, 'Entsorgung der Kernkraftwerke - Umweltaspekte und wirtschaftliche Bedeutung', Kernbrennstoffkreislauf Band II, Hüthig Verlag Heidelberg (1978).

- [24] J.C. Warf, USAEC-Reports CC-2402 (1945) und ISC-8 (1947), J. Am. Chem. Soc. **71**, 3257 (1949).
- [25] J.E. Flemming, H. Lynton, Chem. and Ind. **1960**, 1415.
- [26] E. Madic (CEA) - pers. Mitteilung anlässlich eines Besuchs im franz. Kernforschungszentrum 'Fontenay aux Roses', Paris im Mai 1994.
- [27] H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger, 'Elektrolytische Verfahren im PUREX-Prozeß', KfK-2082 (1974).
- [28] S. Gahlert, 'Pulvertechnologische Verglasung von simuliertem HAW', KfK-4361 (1988).
- [29] J.A. Fahey, 'Neptunium', Chapt. 6 in J.J. Katz, T. Seaborg, 'The Chemistry of the Actinide Elements', 2nd ed., Chapman and Hall Ltd. (1986).
- [30] E. Mc Millan, P. Abelson, Phys. Rev. **57**, 1185 (1940).
- [31] A. Chesne, Ind. At. **10** (7/8), 71 (1966).
- [32] C. Keller, 'The Chemistry of the Transuranium Elements', Verlag Chemie, Weinheim (1971).
- [33] W.W. Schulz, G.E. Benedict, 'Neptunium-237: Production and Recovery', AEC Critical Review Series, TID-25955, Oak Ridge, Tenn. (1972).
- [34] S.K. Patil, V.V. Ramakrishn, G.V.N. Avadhany, M.V. Ramaniah, 'Process Chemistry of Neptunium. Oxidation of Neptunium (IV) by Plutonium (IV)', Proc. Chem. Symp. **2**, 275 (1972).
- [35] A. Ekstrom, A. Mc Laren, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2015 (1972).
- [36] 'Feasibility of Separation and Utilisation of Ruthenium, Rhodium and Palladium from High Level Wastes', IAEA Technical Reports Series Vol. **0308**, Wien (1989).
- [37] R. Gauthier, V. Ilmstädter, K.H. Lieser, Radiochimica Acta **33**, 35 (1983).
- [38] U. Wenzel, H.-J. Riedel, 6. Int. Symp. Microchem., **E**, 271 (1970).

- [39] GMELIN HANDBUCH der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 21, 'Transurane' Teil D2, Springer Verlag (1975).
- [40] J.O. Liljenzin, J. Stary, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1357 (1970).
- [41] H. Irving, D.N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 321 (1961).
- [42] F.L. Moore, ORNL-961 (1956).
- [43] F.L. Moore, Anal. Chem. **29**, 941 (1957).
- [44] I.P. Alimarin, Y.A. Zolotov, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 691 (1963).
- [45] Jian-Yu He, Persönliche Mitteilung anlässlich eines Forschungsaufenthalts im Forschungszentrum Jülich 1993 - 1994.
- [46] P. Filß, R. Enge, 'Alpha-Spektrometrische Bestimmung geringer Aktivitäten von Th, U, Pu mit Halbleiter und Gitterionisationskammer' in 'Fortschritte im Strahlenschutz FS-94-71-T', Jahrestagung Karlsruhe, Mai 1994.
- [47] O.G. Koch, G.A. Koch-Dedic, Handbuch der Spurenanalyse, Springer-Verlag (1974).
- [48] G.R. Choppin, A. Saito, Radiochimica Acta **35**, 149 (1984).
- [49] J. Weiß, 'Ionenchromatographie', 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1991).
- [50] H. Eschrich, Z. Anal. Chem **226**, 100 (1967).
- [51] V.N. Ushatskii, L.D. Preobrazhenskaya, M.G. Omel'chenko, Radiokhimiya **14**, 892 (1972).
- [52] D.N. Cvjeticanin, M.M. Vucetic, Journal of Chromatography **103**, 305 (1975).
- [53] A.D. Site, C. Testa, Anal. Chim. Acta **72** (1), 155 (1974).
- [54] Eichrom Industries INC, 'Analytical Products Description', (1995).
- [55] J.C. Harduin, 'A New Method for the Determination of Actinides in Faecal Samples', Eichrom European Users Group Meetings, Marne la Vallee, France 9th February 1995.

- [56] H. Heimbach, R. Odoj, H.-J. Steinmetz, 'Rapid Chemical Procedures for Radioanalytical Waste Control (LAW and MAW)', Waste Management 1994, Proceed. of WM Symposia, Tucson 1994.
- [57] H. Bokelund, C. Apostolidis, J.-P. Glatz, J. Nucl. Mat. **166**, 181 (1989).
- [58] W. Boetsch, Diplomarbeit, Universität Bonn (1993).
- [59] M. Lochny, bislang unveröffentlichte Arbeiten zur HPLC-gestützten Aktiniden/Lanthaniden-Trennung, Forschungszentrum Jülich 1995.
- [60] C. Apostolidis, H. Bokelund, M. Ougier, A. Moens, Inorg. Chim. Acta **140**, 253 (1987).
- [61] 'Actinide Separation by High Pressure Cation Exchange - The Neptunium Case', Institute for Transuranium Elements Karlsruhe, Annual Report, EUR 13915 EN (1990).
- [62] S. Ahrland, 'Solution Chemistry and Kinetics of Ionic Reactions', Chapt. 21 in J.J. Katz, T. Seaborg, 'The Chemistry of the Actinide Elements', 2nd ed., Chapman and Hall Ltd. (1986).
- [63] S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, 'The Theory of Rate Processes', Mc Graw Hill Co., New York 1941.
- [64] A.A. Frolov, N.N. Andreichuk, K.V. Rotmanov, A.S. Komilov, V.V. Kopilov, L.M. Frolova, V.Y. Vasil'ev, Radiokhimiya **33**, 104 (1991), English Translation.
- [65] T.H. Sidall, E.K. Dukes, J. Am. Chem. Soc. **81**, 790 (1959).
- [66] D. Gourisse, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 831 (1971).
- [67] B. Guillaume, F. Wehrey, Radiochimica Acta **46**, 95 (1989).
- [68] O. Tochiyama, Y. Nakamura, Y. Katayama, Y. Inoue, J. Nucl. Sci. Tech. **32**; 50 (1995).
- [69] V.M. Vdovenko, 'Chemistry of Uranium and Transuranium Elements', Academy of Science USSR, Moskau 1960, English Translation AEC-tr-6421.
- [70] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, 'Standard Potentials in Aqueous Solution', IUPAC, Marcell Dekker New York 1985.
- [71] H. Esure, D. Gourisse, J. Lucas, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 1871 (1971).

- [72] O.L. Keller, *Radiochimica Acta* **25**, 211 (1978).
- [73] M.V. Ramaniah, S.K. Patil, V.V. Ramakrishna, *Journal of Radioanalytical Chemistry* **8**, 223 (1971).
- [74] M.A. Mair, D.J. Savage, P.C. Prentice, 'The Use of Neptunium-239 to Assess Neptunium Distribution throughout a Nuclear Fuel Reprocessing Plant', Dounreay Report 1989.
- [75] V.A. Drake, *Nucl. Energy* **26**, 256 (1987).
- [76] G.W. Parker, D.W. Lantz, W.J. Martin, G.E. Creetz, ORNL-Report-2171.
- [77] W. Bähr, KfK-797 (1968).
- [78] P.G.T. Fogg, W. Gerrard, 'Solubility of Gases in Liquids', John Wiley & Sons, (1991).
- [79] A.F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, 'Lehrbuch der anorganischen Chemie', 100. Auflage, Walter de Gruyter-Verlag (1985).
- [80] A. Kobashi, G.R. Choppin, *Radiochimica Acta* **43**, 211 (1988).
- [81] I.V. Shilin, T.A. Rumyantseva, A.V. Belyaiv, *Radiokhimiya* **17** (5), 706 (1975).
- [82] J.C. Sullivan, W. Brown, K. Nash, M. Thompson, *Radiochimica Acta* **30**, 45 (1982).
- [83] T. Okada, Y. Kihara, A. Todokoro, T. Nakamura, K. Yoneda, *Jap. Pat.* 06.194.496.
- [84] R.E. Isaacson, B.F. Judson, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* **3**, 296 (1975).
- [85] T. Fukasawa, T. Ikeda, F. Kawamura, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 73 (1991).
- [86] Y. Wada, K. Morimoto, *Radiochimica Acta* **72**, 195 (1996).
- [87] Y. Wada, K. Wada, *J. Nucl. Sci. Tech.* **31**, 700 (1994).
- [88] Y. Wada, K. Morimoto, T. Goibuchi, *J. Nucl. Sci. Tech.* **32**, 1018 (1995).
- [89] H. Ohabe, 'Photochemistry of Small Molecules', John Wiley & Sons Inc., New York (1978).

- [90] G. Uchiyama, S. Hotoku, S. Fujine, M. Maeda, JAERI-Report 93-198 (1993).
- [91] G. Uchiyama, S. Hotoku, S. Fujine, M. Maeda, Nucl. Tech. **102**, 341 (1993).
- [92] G. Uchiyama, S. Hotoku, S. Fujine, M. Maeda, Solv. Extr. **1990**, Pt. A..
- [93] H. Metivier, R. Guillaumont, Radiochem. Radioanal. Lett. **10**, 27 (1972).
- [94] V.L. Schuelein, 'Parameters for Plutonium Polymer Formation in Nitric Acid', Report ARH-SA-233, Hanford (1975).
- [95] A.A. Nemodruk, E.V. Bevrogoва, S.A. Ivanov, Y.P. Novikov, Zh. Anal. Khim. **27** (12), 2414 (1972).
- [96] H.A. El-Naggar, D. Gourisse, M.S. Masoud, Radiochimica Acta **31**, 51 (1981).
- [97] A.K. Polunin, V.I. Marchenko, V.S. Koltunov, A.Y. Kupeman, Radioisotopy **29** (1-2), 248 (1988).
- [98] J.C. Sullivan, J.C. Hindman, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5931 (1954).

Anhang

Fehlerbetrachtung

Die Aktivitätsmessungen nach den extraktiven Trennungen von Oxidationsstufengemischen wurden sowohl mit Hilfe einer α -Zählkammer als auch mittels Liquid-Scintillation Counting durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen efficiency beider Geräte (siehe 4.5) wurde die Fehlerrechnung für beide Meßmethoden getrennt durchgeführt.

I. Messungen am LSC

Die folgenden systematischen Fehler bei der Oxidationsstufentrennung und der Probennahme für die LSC-Proben wurden gemacht bzw. wurden angenommen:

- 1) Extraktionsanalyse:
 - Volumenfehler bei der Zusammenstellung der org. bzw. wäßr. Matrix
 - Volumenfehler bei der Probennahme
 - Schwankungen im Verteilungskoeffizienten durch unterschiedliche Extraktionszeiten
 - Fehler bei der Phasentrennung

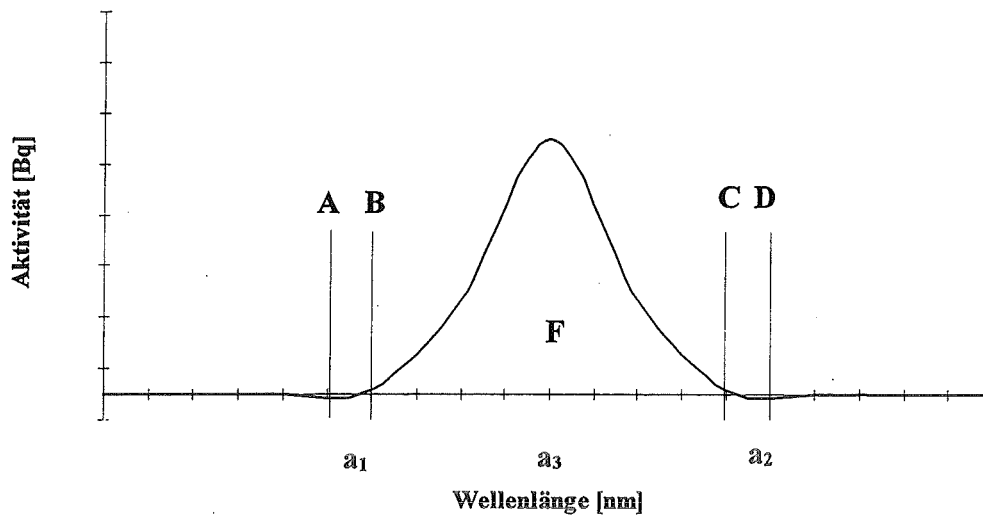
Da die einzelnen Fehler absolut nicht erfaßbar waren, wurde konservativ für die Extraktionsanalyse ein konstanter relativer Fehler von $dE = 3 \%$ angenommen.

- 2) Probennahme:
 - Volumenfehler bei der Entnahme der aktiven Proben für die LSC-Vials (100 μ l)

Laut Angaben des Pipettenherstellers beträgt der relative Fehler bei der Probennahme mit einer 100 μ l-Pipette 0,6 % für wäßrige und 1,2 % für organische Lösungen (= dP)

3) LSC-Spektrenausswertung:

typisches LSC-Spektrum:



Die Auswertung der LSC-Spektren erfolgte mit Hilfe der folgenden Gleichung:

$$F = \left[\frac{a_1 + a_2}{10} * [C - B] \right] * (-1) + a_3 \quad (56)$$

Der absolute Fehler ΔF für die Fläche F berechnet sich durch die Bildung des totalen Differentials von F in Abhängigkeit der Parameter a_1 , a_2 , a_3 , C und B . Dazu werden die Fehler Δa_1 , Δa_2 , Δa_3 , ΔB und ΔC abgeschätzt. Somit ergibt sich für ΔF :

$$\Delta F = \frac{[B - C]}{10} * \Delta a_1 + \frac{[B - C]}{10} * \Delta a_2 + \Delta a_3 + \frac{a_1 + a_2}{10} * \Delta B - \frac{[a_1 + a_2]}{10} * \Delta C \quad (57)$$

Die systematischen Fehler während der Extraktionsanalyse dE und bei der Probenentnahme dP haben zwar auf die Lage des Spektrums (Festlegung der Punkte A , B , C und D) keinen Einfluß, müssen jedoch bei der Berechnung der Zählraten für die Flächen a_1 , a_2 und a_3 mit berücksichtigt werden. Nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung ergibt sich somit der absolute Fehler für Δa_1 , Δa_2 und Δa_3 zu:

$$\Delta a_i = \sqrt{(a_i * dE)^2 + (a_i * dP)^2 + da_i^2} \quad (58)$$

da_i beschreibt dabei die relative Veränderung der Zählrate für die Fläche a_i je nach Wahl der Grenzen A , B , C und D . Diese sind i.w. vom jeweiligen Spektrum und somit von der Zusam-

mensetzung der jeweils gemessenen Phase abhängig. Empirisch wurden die folgenden Werte ermittelt:

	org. TTA-Phase	wäbr. TTA-Phase	org. TOPO-Phase	wäbr. TOPO-Phase
da ₁	0,8	0,2	0,8	0,1
da ₂	0,2	0,2	0,3	0,1
da ₃	12	2	8	2

ΔB und ΔC wurden in Abhängigkeit von der Vorgehensweise bei der Spektrenauswertung für alle Phasen mit $\Delta B = \Delta C = 5$ angenommen. Die absoluten Maximalfehler bei der Ermittlung der Zählraten für die einzelnen Phasen ergeben sich durch Kombination der Gleichungen 57 und 58 sowie durch Einsetzen der entsprechenden Werte aus obiger Tabelle.

4) Berechnung der prozentualen Oxidationsstufenverteilung:

Bezeichnet man die Zählraten für die einzelnen Phasen der Extraktionsanalyse mit T (org. TTA-Phase), TA (wäbr. TTA-Phase), O (org. TOPO-Phase) und A (wäbr. TOPO-Phase), dann berechnet sich die prozentuale Oxidationsstufenverteilung wie folgt:

$$Np(IV) = \frac{T}{T + TA} * 100\% \quad Np(V) = \frac{A}{O + A} * 100\% \quad Np(VI) = 100\% - Np(IV) - Np(V)$$

Der absolute Maximalfehler ergibt sich erneut durch die Berechnung des totalen Differentials:

$$\Delta Np(IV) = \frac{100 * (T + TA) - T}{(T + TA)^2} * \Delta T - \frac{100 * T}{(T + TA)^2} * \Delta TA \quad (59)$$

$$\Delta Np(V) = \frac{100 * (A + O) - A}{(A + O)^2} * \Delta A - \frac{100 * A}{(A + O)^2} * \Delta O \quad (60)$$

$$\Delta Np(VI) = \Delta Np(IV) + \Delta Np(V) \quad (61)$$

Für die Flächenzählraten sowie für die Abweichungen der Zählraten werden die nach Punkt 3) ermittelten Werte eingesetzt.

Resultat:

Der Fehler bei der Ermittlung der Oxidationsstufenzusammensetzung ist unabhängig von der jeweiligen Zählrate bzw. dem prozentualen Anteil der einzelnen Valenzstufe. Daher werden für die anzugebenden mittleren Fehler der gemessenen Oxidationsstufenanteile **konstante** Werte angegeben.

[Np(IV)]	[Np(V)]	[Np(VI)]
± 2,55 %	± 0,43 %	± 2,8 %

II. Messungen am α -Zähler

1) Extraktionsanalyse:

Die Abweichungen entsprechen dem bereits für die LSC-Messung abgeschätzten Fehler:

$$dE = 3 \%$$

2) Probennahme:

Der maximale Fehler wird auch hier mit 1,2 % für die organische Phase und 0,6 % für die wäßrige Phase angenommen.

3) Alpha-Zähler:

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt direkt. Bei einer Meßzeit von 10 min ist eine maximale Schwankungsbreite der Meßergebnisse von $dP = 5,3 \%$ anzunehmen (Grund: geringe efficiency des Geräts). Der gemessene Untergrund beträgt im Durchschnitt 8 counts/min.

4) Probenherstellung:

Bei der Herstellung der α -Präparate (Platten) ist mit einem zusätzlichen Fehler von $dH = 2 \%$ zu rechnen.

Der Gesamtfehler für die gemessene Zählrate ergibt sich somit zu:

$$\Delta Z = \sqrt{(Z * dE)^2 + (Z * dP)^2 + (Z * dH)^2 + (Z * dZ)^2 + 8^2} \quad (62)$$

Die Berechnung der prozentualen Oxidationsstufenverteilung erfolgt erneut nach den Gleichungen 58 - 60. Dabei sind die Abweichungen der für die einzelnen Phasen ermittelten Zählraten ΔT , ΔTA , ΔA und ΔO durch das jeweils berechnete ΔZ zu ersetzen.

Resultat:

Aufgrund des prozentualen Fehlers dP (5,3 %) der ermittelten Zählrate, ist die Gesamtabweichung vom jeweiligen Meßergebnis abhängig. Der absolute und der relative Fehler steigen mit zunehmendem Anteil der betrachteten Valenzstufe und müssen daher für den Einzelfall berechnet werden.

Als Beispiel sind für folgende Oxidationsstufenzusammensetzung die absoluten und relativen Abweichungen dargestellt:

Np(IV)			Np(V)			Np(VI)		
Np(IV)	dNp(IV)	rel. Fehler	Np(V)	dNp(V)	rel. Fehler	Np(VI)	dNp(VI)	rel. Fehler
3,14	0,40	12,63	62,54	2,27	3,64	34,31	2,67	7,79
1,04	0,31	29,45	61,09	2,17	3,56	37,86	2,48	6,55
0,48	0,29	61,07	57,11	1,90	3,33	42,42	2,19	5,17

II. Zusammenfassung

Das LSC-Gerät stand nicht während des gesamten Arbeitszeitraums zur Verfügung. Daher wurden trotz teilweise größerer Fehler vermehrt Analysen am α -Zähler durchgeführt. Insbesondere bei Proben mit sehr geringem Np(IV)-Gehalt, erwies sich diese Methode als vorteilhaft. Das als Tochternuklid des Np-237 vorhandene Pa-233 reicherte sich nämlich in den Np(IV) Fraktionen der Extraktionsanalyse an und störte anschließend bei der LSC-Spektrenauswertung aufgrund seiner starken β -Strahlung. Diese wurde dagegen vom α -Zähler nicht erfaßt. Weiterhin machten sich starke Quench-Effekte durch die farbigen TTA-Lösungen im LSC-Spektrum bemerkbar.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die Verwendung der Aktivitäts-Bestimmungsmethoden bei den einzelnen Versuchsreihen:

LSC	α -Zähler
Valenzkomproportionierung * Analytikentwicklung	Redoxverhalten in HNO_3 Simulation der Brennstoff-Auflösung Valenzstabilisierung von Np(V) * Analytikentwicklung

* Während des Vergleichs der verschiedenen Analytikmethoden wurden Parallelbestimmungen mit LSC und α -Zähler durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung. Abweichungen ergaben sich lediglich durch die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Messung der Np(IV)-haltigen TTA-Fractionen.

Die praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Februar 1994 bis November 1996 am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik 3 des Forschungszentrums Jülich GmbH durchgeführt.

Meinem sehr geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Erich Merz, gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, viele fruchtbare Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G.E. Herberich danke ich für seinen Einsatz bei der Übernahme des Korreferats.

Meinem Betreuer, Herrn Dr. R. Odoj, sowie Herrn Dr. G. Modolo danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung während der Arbeit.

Den Professoren J. He sowie B. Tian danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der experimentellen Durchführung.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Janberg, der mir nicht nur den Weg in das Forschungszentrum Jülich eröffnete, sondern auch meine persönliche Zukunft wesentlich prägte.

Weiterhin gilt mein Dank all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Jül-3309
Dezember 1996
ISSN 0944-2952