

# Anwendung der CE-ICP-MS zur Redoxspeziation von Neptunium bei der Sorption an Opalinuston\*

N. Stöbener, S. Amayri, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Das Isotop  $^{237}\text{Np}$  ( $t_{1/2} = 2,14 \times 10^6$  a) dominiert gemeinsam mit  $^{239, 242}\text{Pu}$  und  $^{99}\text{Tc}$  langfristig die Radiotoxizität von abgebranntem Kernbrennstoff. Für Sicherheitsanalysen potentieller Endlagerstandorte ist ein detailliertes Verständnis des geochemischen Verhaltens von  $^{237}\text{Np}$  im betrachteten Wirtsgestein daher unabdingbar. Das Migrationsverhalten von Np hängt wesentlich von der vorliegenden Redoxspeziation ab: Np(V) besitzt eine hohe Löslichkeit im Wässrigen und geringe Sorption an Mineralien, während Np(IV) stark an Oberflächen sorbiert wird und eine geringe Löslichkeit besitzt.

Zur Identifikation der bei der Wechselwirkung mit Tongestein in Lösung auftretenden Redoxspezies wurde eine Online-Kopplung von Kapillarelektrophorese und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma genutzt (CE-ICP-MS). Mit dieser Methode ist der Nachweis der beiden Redoxspezies bis zu Np-Konzentrationen von  $< 10^{-9}$  mol L $^{-1}$  möglich.

Für ein Sorptionsexperiment wurden drei Suspensionen aus je 0,53 g anaerobem Opalinuston-Pulver (Bohrkern BHE-242) in 35 mL synthetischem Porenwasser (pH 7,6) unter Ausschluss von Sauerstoff hergestellt. Der Opalinuston, der in der Schweiz als mögliches Wirtsgestein für ein Endlager diskutiert wird, dient als Referenzmaterial für natürliches Tongestein. Zur Vorkonditionierung wurden die Suspensionen drei Tage lang geschüttelt, anschließend wurden zu zwei Suspensionen Np(V) bzw. Np(V) und FeCl $_2$  zugesetzt. Die Np-Konzentration lag in beiden Fällen bei  $5 \times 10^{-7}$  mol L $^{-1}$ , die Fe $^{2+}$ -Konzentration bei  $5 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ . Die dritte Suspension, die kein Np enthielt, diente als Vergleichsprobe. Während der Kontaktzeit von drei Tagen wurden alle Suspensionen geschüttelt. Der pH-Wert der Suspensionen wurde regelmäßig kontrolliert und ggf. mit verdünnter HCl bzw. NaOH korrigiert (Zielbereich:  $7,6 \pm 0,05$ ). Nach drei Tagen wurde das Redoxpotential der Suspensionen gemessen (Werte s. Tab. 1) und der Ton abzentrifugiert (1 h bei 81.769 g).

Das Ausmaß der Sorption in den Suspensionen 1 und 2 erfolgte durch Bestimmung des in Lösung verbliebenen Np mit ICP-MS (Werte s. Tab. 1). Als Vergleichsprobe wurde der Überstand der dritten Suspension mit einer bekannten Menge  $^{237}\text{Np}$  versetzt.

	Suspension 1 (kein Fe $^{2+}$ -Zusatz)	Suspension 2 (Fe $^{2+}$ -Zusatz)
E $_h$ (SHE)	190 mV	7 mV
Sorption	31 %	> 99 %

Tab. 1: Redoxpotentiale und Ausmaß der Sorption

Zur Herstellung einer für die CE-ICP-MS geeigneten Probe wurden 4 mL aus dem Überstand von Suspension 1 entnommen, mit 220  $\mu\text{L}$  konz. Essigsäure versetzt und der pH-Wert mit 1 M HClO $_4$  auf 2 eingestellt. Die Trennung der Np-Spezies erfolgte dann auf einer 73,5 cm langen Kapillare bei einer Spannung von 25 kV und einem Druck von 60 mbar. Als Hintergrundelektrolyt diente 1 M Essigsäure. Das Elektropherogramm (ohne Abbildung) zeigte nur die Anwesenheit von Np(V).

Um auch Aussagen über die sorbierten Spezies zu ermöglichen, wurde das Np teilweise wieder vom Ton desorbiert. Hierzu wurde je eine Portion der aus Suspension 1 und 2 abzentrifugierten Tone 24 h in 1 M HClO $_4$  geschüttelt. Anschließend wurde der Ton aus beiden Proben wieder abzentrifugiert und 2 mL der jeweiligen Überstände mit 110  $\mu\text{L}$  konz. Essigsäure versetzt. Der pH-Wert der so erhaltenen Proben wurde mit NaOH auf 2 erhöht. Die Bestimmung der Redoxspeziation erfolgte dann analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise. Die erhaltenen Elektropherogramme sind in Abb. 1 gezeigt.

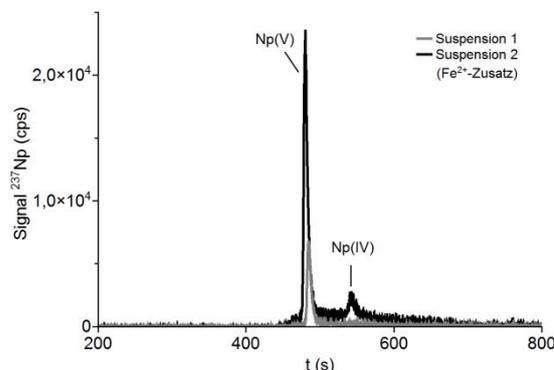


Abb. 1: Elektropherogramme von Np nach Desorption des Elements vom Ton.

Während bei der Probe zu Suspension 1 erneut nur Np(V) nachgewiesen wird, kann in der Desorptionsprobe zu Suspension 2 neben Np(V) auch Np(IV) identifiziert werden. Durch den Zusatz von Fe $^{2+}$  ist es also zur Reduktion von Np(V) gekommen. Dies erklärt die nahezu quantitative Sorption von Np unter reduzierenden Bedingungen.

**Danksagung:** Diese Arbeit wurde unterstützt durch die DFG (GRK 826) und das BMWi (Vertrag 02E10981).

## Literatur

\* N. Stöbener et al., Anal. Bioanal. Chem., 404, 2143 (2012).