

**Bestimmung von Verteilungsverhältnissen von Uran(IV)
mit Hilfe der Extraktionschromatographie
in dem System: unverdünntes Tri-n-butylphosphat
und wäßrige Salpetersäure*, ****

Von

Erich R. Schmid

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. August 1970)

U(IV)-Verteilungsverhältnisse, $D_{U(IV)}$, für das System wäßr. HNO_3 /unverd. Tri-n-butylphosphat (TBP) wurden mit Hilfe extraktionschromatographischer Kolonnen bestimmt. Der U(VI)—U(IV)-Trennfaktor β (definiert als das Verhältnis der Verteilungsverhältnisse D , $\beta = \frac{D_{U(VI)}}{D_{U(IV)}}$) wurden experimentell aus den Retentionsvolumina bestimmt. Aus den (der Literatur entnommenen) U(VI)-Verteilungsverhältnissen wurden die Uran(IV)-Verteilungsverhältnisse berechnet.

Die so erhaltenen $D_{U(IV)}$ -Werte stimmten mit den bereits früher aus Schüttelversuchen erhaltenen gut überein, ihre Reproduzierbarkeit war sogar besser. Die Stabilität des U(IV) in den extraktionschromatographischen Säulen ist gut. In den seltenen Fällen, in denen U(IV) während des Versuchs zu U(VI) oxidiert wurde, konnte dies sofort am Aussehen der Elutionskurve durch die Schwanzbildung der U(IV)-zacke erkannt werden. Solange die U(IV)-Elutionszacke noch deutlich sichtbar war, konnten selbst diese Versuche ausgewertet werden, was bei Schüttelversuchen im Scheidetrichter nicht möglich war.

Determination of the Distribution Ratios of Uran(VI) by Means of Extraction Chromatography in the System: Undiluted Tri-n-butyl Phosphate—Aqueous Nitric Acid,

The distribution ratio of U(IV), $D_{U(IV)}$, between undiluted tri-n-butyl phosphate and aqueous nitric acid has been determined by means of extraction chromatographic columns. The separation factor, β , of U(VI) and U(IV) (defined as the ratio of the distribution ratios, D , $\beta = \frac{D_{U(VI)}}{D_{U(IV)}}$) was obtained experimen-

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Teile dieser Arbeit wurden auf dem „VI. Internationalen Symposium für Mikrochemie“ 1970 in Graz vorgetragen.

tally via the retention volumes. $D_{U(VI)}$ is known from the literature and $D_{U(IV)}$ was calculated. The $D_{U(IV)}$ -values agree with those obtained by batch experiments, the reproducibility was even better. The stability of U(IV) in the chromatographic columns is good. In the very rare cases, in which U(IV) was oxidized to U(VI) during the experiment, this can be recognized from the shape of the elution curve, because the U(IV) peak shows a tailing. As long as the U(IV) peak is visible, even these experiments can be evaluated which was not possible in batch experiments.

In einer früheren Abhandlung¹ wurde die Uran(IV)-Verteilung zwischen wäßriger Salpetersäure und unverdünntem Tri-n-butylphosphat (*TBP*) durch Schüttelversuche im Scheidetrichter bestimmt. Bei diesen Versuchen wurden gelegentlich streuende Werte erhalten. Die Entscheidung, ob das Uran(IV) während des Extraktionsvorganges stabil geblieben oder ob es nicht mehr oder weniger zu Uran(VI) aufoxydiert worden sei, konnte erst durch mehrfache Wiederholung des Versuchs getroffen werden. Andererseits wurde beobachtet, daß Uran(IV) und Uran(VI) in extraktionschromatographischen Säulen mit *TBP* als stationärer und Salpetersäure als beweglicher Phase gute Stabilität besitzen². Da nun nach der chromatographischen Theorie³⁻⁵ ein fundamentaler Zusammenhang zwischen dem Verteilungsverhältnis und dem Retentionsvolumen besteht, können chromatographische Methoden unter bestimmten Bedingungen für die Ermittlung von Verteilungsverhältnissen herangezogen werden. In dieser Arbeit wird über die Bestimmung des Uran(IV)-verteilungsverhältnisses im System *TBP* und Salpetersäure mit Hilfe der Extraktionschromatographie berichtet.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Stammlösungen und die Spezifikationen der verwendeten Chemikalien wurden bereits in früheren Arbeiten^{1, 2} beschrieben.

Als chromatographische Säule diente ein Glasrohr von 4 mm Innendurchmesser, das oben erweitert und unten zu einer Kapillare verjüngt war (Abb. 1). Die Säulenfüllung bestand aus 250 mg *TBP*, die, wie in² beschrieben, auf 500 mg „Voltaf“ (Polytrifluoromonochloroäthylen) aufgebracht worden waren. Das freie Kolonnenvolumen wurde durch Wägung und/oder mit ¹³⁷Cs bestimmt.

Die Uranelution und die Auswertung der Versuche

Die Säule wurde vor der Uranelution zunächst mit HNO₃ der gewünschten Konzentration gewaschen, dann das Probealiquot ($\leq 20 \mu\text{l}$) mit ungefähr

¹ E. R. Schmid, Mh. Chem. **101**, 1330 (1970).

² E. R. Schmid, Mikrochim. Acta **1970**, 301.

³ A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

⁴ J. N. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1583 (1940).

⁵ D. DeVault, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 352 (1943).

gleichen Uran(VI)- und Uran(IV)-Mengen ($\leq 0,5$ mg) aufgegeben und mit HNO_3 eluiert. Während der Elution wurden die Tropfen, deren Volumen aus gesonderten Versuchen bekannt war, gezählt und in Fraktionen aufgefangen. Die Urankonzentration darin wurde bei Versuchen mit ^{233}U auf Grund der α -Aktivität, bei Versuchen mit Natururan spektralphotometrisch bestimmt.

Die Auswertung der Versuche geschah nach Gl. (1), die auf Grund chromatographischer Theorie³⁻⁵ den Zusammenhang zwischen dem Retentionsvolumen V_R und dem Verteilungsverhältnis D beschreibt:

$$V_R = D \cdot V_{\text{stat}} + V_0 \quad \text{oder} \quad D = \frac{V_R - V_0}{V_{\text{stat}}} \quad (1)$$

V_R ist jenes Volumen der beweglichen Phase, das vom Moment der Aufgabe der zu eluierenden Species bis zum Austreten des Maximums der Elutionszacke aus der Kolonne durch diese geflossen ist. V_0 bedeutet das freie Kolonnenvolumen, V_{stat} das Volumen der stationären TBP-Phase; D ist definiert als

$$D = \frac{\text{Konzentration d. Species i. d. stationären Phase}}{\text{Konzentration d. Species i. d. beweglichen Phase}} \quad (2)$$

Graphisch sind die Verhältnisse an Hand einer Elutionskurve in Abb. 2 dargestellt.

Cs wird nicht zurückgehalten ($V_{R,\text{Cs}} = V_0$); U(IV) ist weniger gut extrahierbar als U(VI) und tritt daher früher aus der Kolonne aus als jenes.

Uran(IV)-Verteilungsverhältnisse können nach Gl. (1) berechnet werden. Allerdings wurden besser reproduzierbare Werte über den U(VI)—U(IV)-Trennkoeffizienten β erhalten, der als der Quotient der Verteilungsverhältnisse definiert ist [Gl. (3)]. In dieser Arbeit wurde β bestimmt, die Uran(VI)-Verteilungsverhältnisse der Literatur entnommen^{6,7} und die Uran(IV)-Verteilungsverhältnisse nach Gl. (3) berechnet.

$$\beta_{\text{U(VI)/U(IV)}} = \frac{D_{\text{U(VI)}}}{D_{\text{U(IV)}}} = \frac{V_{R, \text{U(VI)}} - V_0}{V_{R, \text{U(IV)}} - V_0} \quad (3)$$

Die Resultate sind in Abb. 3 wiedergegeben. Das Uran(IV)-Verteilungsverhältnis ist in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Zusätzlich sind zum Vergleich Werte eingetragen, die in einer früheren Arbeit¹ aus Schüttelversuchen erhalten wurden. Die wiedergegebenen Werte liegen alle ähnlich. Bei den aus Schüttelversuchen erhaltenen Daten war jedoch insofern mehr experimenteller Aufwand nötig, als das U(IV) nicht bei allen Versuchen während der

⁶ H. Eschrich, P. Hansen und H. Heylen, Eurochemic Technical Report Nr. ETR-231 (1968).

⁷ H. Eschrich, F. Kenis und E. Schmid, Eurochemic Technical Report Nr. ETR-247 (1969).

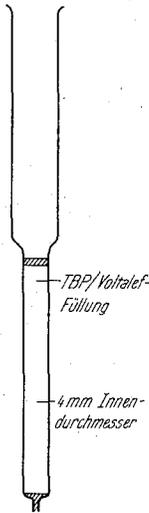


Abb. 1. Chromatogr. Säule

Extraktion stabil geblieben, sondern teilweise zu U(VI) aufoxydiert worden war. Erst durch mehrfache Wiederholung der Versuche konnte Klarheit geschaffen werden. Wesentlich günstiger verliefen die extrak-

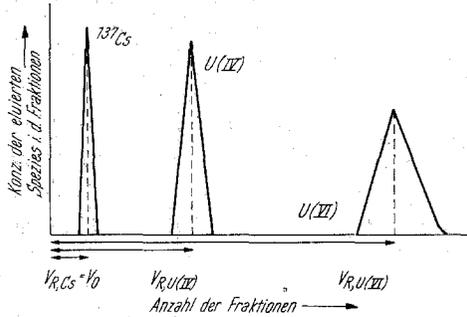


Abb. 2. Elutionskurve von ¹³⁷Cs, U(IV) und U(VI)

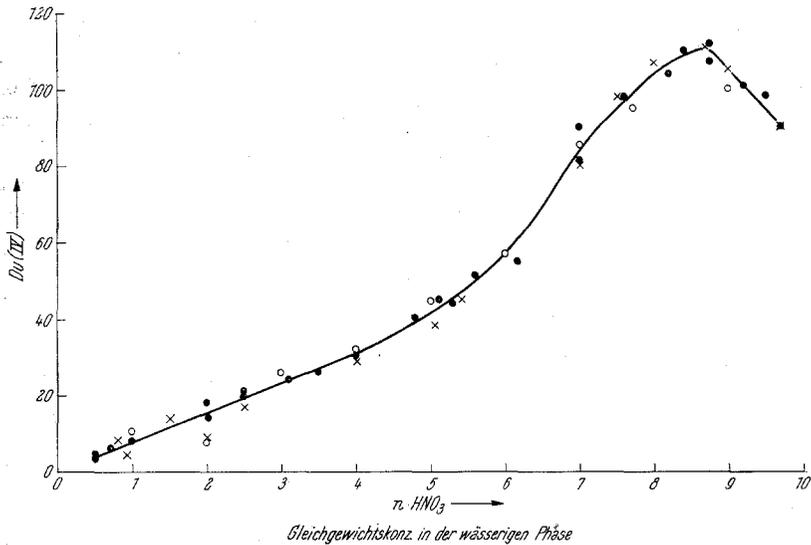


Abb. 3. $D_{U(IV)}$ zwischen unverdünntem TBP und wässriger Salpetersäure

- D aus Kolonnenversuchen nach $\beta = \frac{D_{U(VI)}}{D_{U(IV)}}$ (diese Arbeit)
- × D aus Schüttelversuchen mit Natururan (2,7 g/l (Anfangskonz.) (1)
- D aus Schüttelversuchen mit ²³³Uran (4,2 mg/l (Anfangskonz.) (1)

tionschromatographischen Versuche. Die Stabilität des U(IV) in den chromatographischen Kolonnen war gut. In den ganz seltenen Fällen, in denen U(IV) zu U(VI) oxydiert wurde, konnte dies am Aussehen der Elutionskurve sofort erkannt werden. Die U(IV)-Elutionszacke zeigte in

diesen Fällen eine Schwanzbildung, da sich aus U(IV) das besser extrahierbare U(VI) bildete, das stärker an der chromatographischen Säule zurückgehalten wurde. Solange aber das Maximum der Uran(IV)-Elutionszacke deutlich zu erkennen war, konnte selbst in diesen Fällen $V_{R, U(IV)}$ bestimmt und die Versuche ausgewertet werden.

Leider ergaben die direkten Berechnungen nach Gl. (1) nicht immer gut reproduzierbare Ergebnisse. Mögliche Ursachen für die Streuung sind die Ungenauigkeit in der Messung von $(V_R - V_0)$, die Schwankungen von D und der Dichte des *TBP* mit der Temperatur und vor allem das Volumen der stationären Phase: Die für die Elution verwendeten Salpetersäurelösungen wurden nicht mit *TBP* vorgesättigt, da bei längerem Kontakt Zersetzungsprodukte entstehen, von denen einige die Stabilität des U(IV) ungünstig beeinflussen. Wenn nun größere, mit *TBP* nicht gesättigte Salpetersäuremengen durch die chromatographische Säule fließen, verarmt diese an *TBP*. Das Volumen der stationären Phase wird geringer, was wieder nach Gl. (1) Rückwirkungen auf die Bestimmung von D hat. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn mehrere Elutionen mit ein und derselben Kolonnenfüllung ausgeführt werden. Wesentlich besser reproduzierbare U(IV)-Verteilungsverhältnisse wurden über den U(IV)-Trennkoeffizienten nach Gl. (3) erhalten. Das Volumen der stationären Phase tritt in Gl. (3) gar nicht mehr auf. Von etwaigen systematischen Fehlern bei der Bestimmung von V_0 , $V_{R, U(VI)}$ und $V_{R, U(IV)}$ kann man annehmen, daß sie in den meisten Fällen in derselben Richtung liegen — z. B. mangelhafte Genauigkeit bei der Bestimmung der Tropfengröße — und einander dann bei der Bildung des Verhältnisses teilweise kompensieren.

Während der Drucklegung dieser Arbeit, deren Manuskript für einen Vortrag beim 6. Intern. Symposium für Mikrochemie (Graz, September 1970) bereits im Mai 1970 als Preprint abgegeben worden war, wurde uns von der Fa. Eurochemie ein Report (ETR-249) zugesandt, der ein ähnliches Problem behandelt.