

KfK 3669  
Dezember 1983

# **Zur Frage der Möglichkeit polarographischer TBP-Bestimmungen**

H. Ruf, M. Friedrich  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

1. Introduction

2. Methodology

3. Results

4. Discussion

5. Conclusion

6. References

7. Appendix

8. Acknowledgements

9. Contact Information

10. Bibliography

11. Index

12. Glossary

13. Summary



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3669

PWA 78/83

Zur Frage der Möglichkeit  
polarographischer TBP-Bestimmungen

H. Ruf und M. Friedrich

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Es werden das polarographische Verhalten von Tri-n-butyl-phosphat (TBP) in salpetersauren Lösungen im allgemeinen, und seine Wirkung auf die polarographische Stufenhöhe des Urans im besonderen betrachtet. Nach einer kurzen Wiedergabe der diesbezüglichen Literaturberichte werden Ergebnisse eigener Untersuchungen zu diesem Thema vorgestellt. Versuche der indirekten polarographischen Bestimmung von TBP über seine die polarographische Stufenhöhe des Urans verringernde Wirkung brachten keinen Erfolg, was in Anbetracht bekannter Gegebenheiten nicht überrascht.

## About the Question of the Possibility of Polarographic Determinations of TBP

### Summary

The polarographic behavior of tri-n-butylphosphate (TBP) in nitric acid media in general and its influence on the height of the polarographic wave of uranium in particular are discussed. After the presentation of a short review of the literature concerning this subject, results of own investigations in this field are presented. Trials undertaken with the aim of indirect polarographic determinations of TBP by means of its diminishing effect on the polarographic wave of uranium were without success, which, in view of known facts, is not surprising.

Die Kenntnis des Gehaltes an Tri-n-butylphosphat (TBP) in wässrigen Re-processing-Lösungen, in welchen das Extraktionsmittel nur sehr wenig löslich ist (in  $\text{HNO}_3$  max. ca.  $1,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/L; /2/), kann von besonderer Bedeutung sein. Dies z. B. infolge des ab einer gewissen TBP-Konzentration bestehenden erhöhten Explosionsrisikos in den Verdampfer-Anlagen. Die Polarographie als Bestimmungsmethode wäre hierbei aufgrund der Einfachheit ihrer Bewerkstelligung, außerdem wegen ihrer Eignung für die In-Line-Kontrolle an einer Wiederaufarbeitungseinrichtung nicht uninteressant. Eine Betrachtung des polarographischen Verhaltens von TBP im Hinblick auf die Frage nach seiner analytischen Erfassbarkeit in salpetersauren Lösungen, um welche es sich bei den Prozeßlösungen ja handelt, erscheint daher angebracht.

Schon seit langem ist bekannt, daß TBP - wie nahezu alle Phosphorsäureester - an der Quecksilbertropfenelektrode zwar nicht reduziert wird, jedoch mit einem kathodischen Adsorptionspeak dennoch ein polarographisches Signal liefert /1/.

Bezüglich des Zustandekommens des polarographischen Adsorptionssignals mag der Hinweis genügen, daß allgemein durch die Adsorption organischer Molekel an der Oberfläche des Quecksilbertropfens die Dielektrizitätskonstante der elektrochemischen Doppelschicht unter Vergrößerung des Ladungsabstands abnimmt. Aufgrund der sich hierbei ergebenden Kapazitätserniedrigung der Doppelschicht tritt beim betreffenden Adsorptionspotential eine Änderung des Kapazitätsstromes ein, was sich bei der Derivativpolarographie durch das Auftreten eines Peaks bemerkbar macht. Auf dem umgekehrten Vorgang beruht die Entstehung des Desorptionspeaks, der gewöhnlich bei einem wesentlich anderen Potential liegt.

Zwar schrieb man den durch das TBP erzeugten polarographischen Peak zunächst der reduzierbaren  $\text{HNO}_3$ -Komponente eines Komplexes mit diesem Ester zu, erkannte aber bald, daß die Adsorption des Letzteren eine beherrschende Rolle spielt und auch das beobachtete Signal verursacht. Schon die unsymmetrische Form des wechselstrompolarographischen Peaks weist darauf hin /2/. Im übrigen ist die bei Anwesenheit von TBP ebenso eintretende charakteristische Verschiebung der Elektrokapillarkurve für Quecksilber /3, 4/ ein Kennzeichen für das Adsorptionsgeschehen.

Zu einer analytischen Bestimmung hat man nun die registrierten polarographischen Sorptionssignale unseres Wissens nicht genutzt. Dazu sind diese für den betrachteten Stoff auch zu wenig spezifisch; denn eine große Zahl anderer organischer Verbindungen zeigt bei der Polarographie praktisch die gleiche Wirkung. Außerdem hängt das Stromsignal sowohl hinsichtlich seiner Potentiallage als auch seiner Intensität beträchtlich von Schwankungen in der Lösungszusammensetzung ab /2/, so daß vergleichbare Meßresultate nicht ohne weiteres zu erzielen sind.

Daß selbst im Falle minimaler Beimengungen von TBP sein Adsorptionsvermögen sich bei polarographischen Bestimmungen anderer Substanzen auf die Elektrovorgänge auswirkt, liegt auf der Hand. Den beispielsweise bei der polarographischen Thallium-Bestimmung auftretenden Inhibitionseffekt des TBP /5/ erklärte man mit chemischen Wechselwirkungen zwischen den Metallkomplexen und den adsorbierten Phosphorsäureester-Molekülen, wobei die Adsorptionsschicht infolge einer Koordinationssubstitution /6/ der andiffundierenden komplexierten oder solvatisierten Depolarisatorspezies nur verzögert überwunden wird. Mit im Prinzip gleichen Vorgängen deutete man die durch das TBP hervorgerufene Deformierung von Polarogrammen des Urans in salpetersauren Lösungen, durch welche die Bestimmung des Metalls empfindlich gestört sein kann /7, 8, 9/.

#### Einfluß des TBP auf den Diffusionsstrom des Urans.

Zu den Auswirkungen des TBP auf die Eigenschaften des Uranylions zählt insbesondere die starke Einbuße, welche die Höhe seiner polarographischen Stufe erleidet /8, 9/. Daher der Gedanke an den Versuch einer indirekten TBP-Bestimmung über die Erniedrigung des Urandiffusionsstromes. Verwirklichen läßt sich dies jedoch vorneweg nicht, ohne die durch Veränderungen der TBP-Konzentration ausgelöste Verschiebung des Halbstufenpotentials des Urans /4/ zu berücksichtigen. Nicht nur dieser Umstand, sondern auch der ferner festgestellte, nicht näher beschriebene Einfluß der Salpetersäurekonzentration selbst auf das Signal /4/ lassen hierbei gewiß nur eine aufwendige Einhaltung der erforderlichen identischen Versuchsbedingungen erwarten.

Indes sprechen gegen das zur Prüfung anstehende Konzept gewichtigere andere Gegebenheiten. Nämlich laut älteren Mitteilungen /9/, in welchen der genannte Effekt des Esters auf das Uransignal hervorgehoben wird, verringern bereits TBP-Konzentrationen von weniger als  $3,7 \cdot 10^{-4}$  M/L den Diffusionsstrom des Urans in salpetersauren Lösungen beinahe konstant um immerhin ca. 57 %. Auch bei TBP-

Konzentrationen von  $3,7 \cdot 10^{-4}$  bis  $3,7 \cdot 10^{-3}$  M/L ist den Ausführungen gemäß nicht einmal eine annähernd proportionale Signalverminderung zu erkennen. Es scheint also, daß der Inhibitionseffekt des TBP von allgemeinerer Art ist - die erwähnte Wirkung auch auf das Verhalten des Thalliums bei der Polarographie stützt diese Annahme - , jedenfalls nicht von einer solchen, die bei einfacher Abhängigkeit von der TBP-Menge eine - wie man sich erhoffte - mit letzterer kontrollierbare spezifische Schwächung des Uransignals ermöglicht.

Die TBP-bedingten Anomalien an der Quecksilberelektrode haben unter Zuhilfenahme u. a. der cyclischen Voltammetrie Wojdecka-Semkow und Sobkowska /10/ besonders eingehend an perchlorsauren Uranlösungen studiert. Ohne den Unterschied zu den im vorliegenden Rahmen freilich mehr interessierenden salpetersauren Lösungen zu verkennen, darf man in diesen wohl im wesentlichen ein gleiches Verhalten des TBP vermuten. Danach beruhen die von letzterem auf die Elektrodenreaktionen ausgehenden Einflüsse zusammengefaßt auf folgenden Phänomenen:

Der entscheidende Vorgang bleibt die Belegung der Metalloberfläche mit TBP aufgrund der ausgeprägten Adsorptionstendenz dieses Stoffes. Je nach TBP-Konzentration hat man mit partieller oder kompletter Beschichtung der Hg-Tropfenoberfläche zu rechnen. Unterhalb einer gewissen TBP-Konzentration (ca.  $8 \cdot 10^{-5}$  M/L) spielt die Besetzung noch keine gravierende Rolle. Das polarographische Signal des Urans ist in diesem Falle das in betreffendem Elektrolyten übliche. Bei merklicher partieller Belegung finden die Reaktionen des Urans an zwei verschieden gearteten, nämlich an freien sowie an TBP-besetzten Stellen der Elektrodenoberfläche statt. Wahrscheinlich erklärt dies die dabei beobachtete Aufspaltung des Uran-Signals, da die Elektroreduktion des Depolarisators infolge der okkupationsbedingten Behinderung nach obiger Erläuterung bei einem anderen Potential vor sich geht als im Falle ungehinderter Zutrittsmöglichkeit. Daß die Aufspaltung des polarographischen Peaks bei partieller TBP-Belegung eine Verminderung der ursprünglichen Signalthöhe mit sich bringt, ergibt sich aus diesen Vorstellungen zwanglos. Eine TBP-Konzentration, die nun vollständige Elektrodenbedeckung garantiert, bewirkt wie im Falle der Nichtbedeckung wiederum ein ungeteiltes Signal, welches aber um eine beachtliche Potentialspanne - in perchlorsauren Lösungen ca. 0,15 V - in die elektronegative Richtung verschoben ist.

Was die betrachtete Verminderung des Uran-Signals durch das TBP betrifft, so findet sich in erwähntem Bericht /10/ diese Erscheinung zwar bestätigt. In Übereinstimmung mit Befunden an salpetersauren Lösungen /9/ fällt aber der Diffusionsstrom des Urans auch hier bereits unterhalb  $3 \cdot 10^{-4}$  M TBP/L zunächst extrem steil ab, wobei sich ein in grober Näherung linearer Abfall nur auf einen wohl selten vorliegenden, infolge enger Begrenzung auch nicht leicht zu verifizierenden TBP-Konzentrationsbereich erstreckt. Hinzu kommt, daß bei noch höher steigender TBP-Konzentration (ab etwa  $3 \cdot 10^{-4}$  M/L) das weitere Absinken des Diffusionsstromes für die benötigte Empfindlichkeit einer brauchbaren Analysenmethode viel zu langsam verläuft. Einen zufriedenstellenden Erfolg verspricht somit der Versuch einer analytischen Nutzung des Effektes im erwähnten Sinne allem Anschein nach nicht.

#### Eigene Beobachtungen bezüglich des polarographischen Verhaltens des TBP.

Ohne das Verhalten des TBP bei der Polarographie selbst in Augenschein genommen zu haben, sollten die unternommenen Erkundungen nicht abgeschlossen werden. Gemäß dem Zweck der vorliegenden Arbeit beschränkten sich unsere Experimente auf Untersuchungen von salpetersauren Lösungen, wobei das Interesse vorwiegend den lösungsmittel- und TBP-konzentrationsabhängigen Veränderungen der Polarogramme in Ab- und Anwesenheit von Uranylionen galt.

Bei den Versuchen gelangten aliquote Teile von TBP-gesättigten salpetersauren Lösungen zum Einsatz, die durch langzeitiges Schütteln der Letzteren mit dem durch alkalisches Waschen und Vakuumdestillation <sup>+)</sup>  gereinigten Ester hergestellt worden waren. Aufgrund publizierter Löslichkeitsdaten des TBP (Sättigungskonzentration:  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M/L in Salpetersäure /2, 9/), die eine grobe Abschätzung seines Gehaltes in den Extrakten erlauben, wurde auf eine gesonderte Gehaltsbestimmung verzichtet; schienen uns doch in erster Linie aus TBP-Aufstockungen und Alterieren der Lösungszusammensetzung resultierende Veränderungen der Polarogramme interessant.

Wie die in Fig. 1 ersichtlichen DP-Polarogramme zeigen, haben Veränderungen der Salpetersäurekonzentration zumindest in dem für die Praxis relevanten Bereich erhebliche Verschiebungen der TBP-Adsorptionsspeaks zur Folge. Von diesen ist auch die Peakhöhe trotz identischer TBP-Mengen merklich betroffen (Fig. 2 a). Die Diagrammaufzeichnungen stellen die in /4/ nur angedeuteten Einflüsse der Salpetersäure auf die Polarogramme von TBP- und U(VI)-haltigen Lösungen detaillierter heraus.

<sup>+)</sup>  Herrn E. Niekusch (IRCH) danken wir für die freundlicherweise besorgte Vakuumdestillation des TBP

In Fig. 2 sind die aus Fig. 1 hervorgehenden Peaklagen in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration dargestellt. Auch die mit Variieren der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration einhergehende Veränderung des Halbstufenpotentials des Urans (ohne TBP), die wir gleichfalls verfolgten, ist hier aufgetragen. Wie man sieht, verschieben sich mit steigender Salpetersäurekonzentration die Signallagen des TBP und Urans zunächst beide in negative Potentialrichtung. Während diese Tendenz für TBP anhält, tritt bezüglich der Verlagerung des Uransignals bei etwa 1,25 M  $\text{HNO}_3/\text{L}$  eine unverkennbare Umkehrung ein.

Die Feststellungen gelten auch, wenn die genannten Stoffe in der Lösung simultan vertreten sind. Dies bestätigt Fig. 3. Erwartungsgemäß (nach Fig. 2) erscheinen in ausreichend stark salpetersauren Lösungen die polarographischen Signale von TBP und Uran (VI) klar voneinander getrennt (Polarogramm A). Je mehr sich aber die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration dem Wert von 1 M/L nähert, desto enger rücken die Signale zusammen und bilden u. U. einen einzigen, infolge der Addition der polarographischen Ströme entsprechend erhöhten Peak (D).

Interessanterweise bringt allein die Erhöhung der TBP-Konzentration in uranfreien Lösungen konstanter  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (jedenfalls bei 1,5 M  $\text{HNO}_3/\text{L}$ ) schon eine respektable Verschiebung der Adsorptionspeaklage mit sich. Man erkennt dies an den in Fig. 4 gezeigten Polarogrammen, die sich mittels der Methode nach Kalousek (K4) ergeben, welche für oberflächenaktive Substanzen bekanntlich besonders empfindlich ist.

Eine nennenswerte Herabsetzung des Urandiffusionsstromes in salpetersaurer Lösung vermochten wir im Bereich kleinerer TBP-Konzentrationen selbst bei TBP-Mengen, welche deutliche Adsorptionssignale liefern, auch mittels der Kalousek-Polarographie nicht nachzuweisen. Ist jedoch der Grundelektrolyt mit TBP gesättigt, wobei die TBP-Konzentration etwa  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M/L beträgt, so verschwindet der in Fig. 5, Polarogramm A zu sehende Peak des Urans nach unserem Ergebnis völlig (Polarogramm B) und der Adsorptionspeak (B) des TBP erscheint -nunmehr versehen mit zwei scharfen Spitzen- bei  $-0,024$  V (vs. Ag/AgCl). Die signifikante Aufspaltung des TBP-Signals bei Sättigungskonzentration ist im übrigen noch markanter ausgeprägt, wenn Uran nicht zugegen ist (Fig. 5, Polarogramm C). Der ursprünglich vorhandene Uran-Peak ist auch dann als solcher nicht mehr sichtbar, wenn im Grundelektrolyt bloß die Hälfte der der Sättigung entsprechenden TBP-Menge vorliegt (Polarogramm D). Die beachtenswerte Erhöhung des hierbei registrierten, ins Negative verschobenen Peaks resultiert vermutlich aus der Summierung des Adsorptionspeaks und des sich aus

der Verdrängung infolge der Verminderung der TBP-Konzentration wieder etwas heraushebenden - aber kaschierten - Uran-Peaks. Noch stärker macht sich dieses Phänomen bei einer weiteren Halbierung der TBP-Konzentration bemerkbar (ca.  $3 \cdot 10^{-4}$  M/L). Wie Fig. 6 erkennen läßt, erscheint der aufgrund der Konzentrationserniedrigung noch mehr in negative Potentialrichtung verlagerte Peak erneut vergrößert. Hier scheint der wieder hervorgetretene Uran-Peak zusammen mit dem Adsorptionspeak ein gemeinsames Signal entsprechender Dimensionierung zu bilden (Die Polarogramme in Fig. 5 sind gegenüber dem in Fig. 6 0,45-fach verkleinert gezeichnet). Die Signalverlagerung des TBP rührt in diesem Fall - im Gegensatz zur  $\text{HNO}_3$ -konzentrationsbedingten Verschiebung (siehe Fig. 3) - von der Veränderung der Eigenkonzentration her.

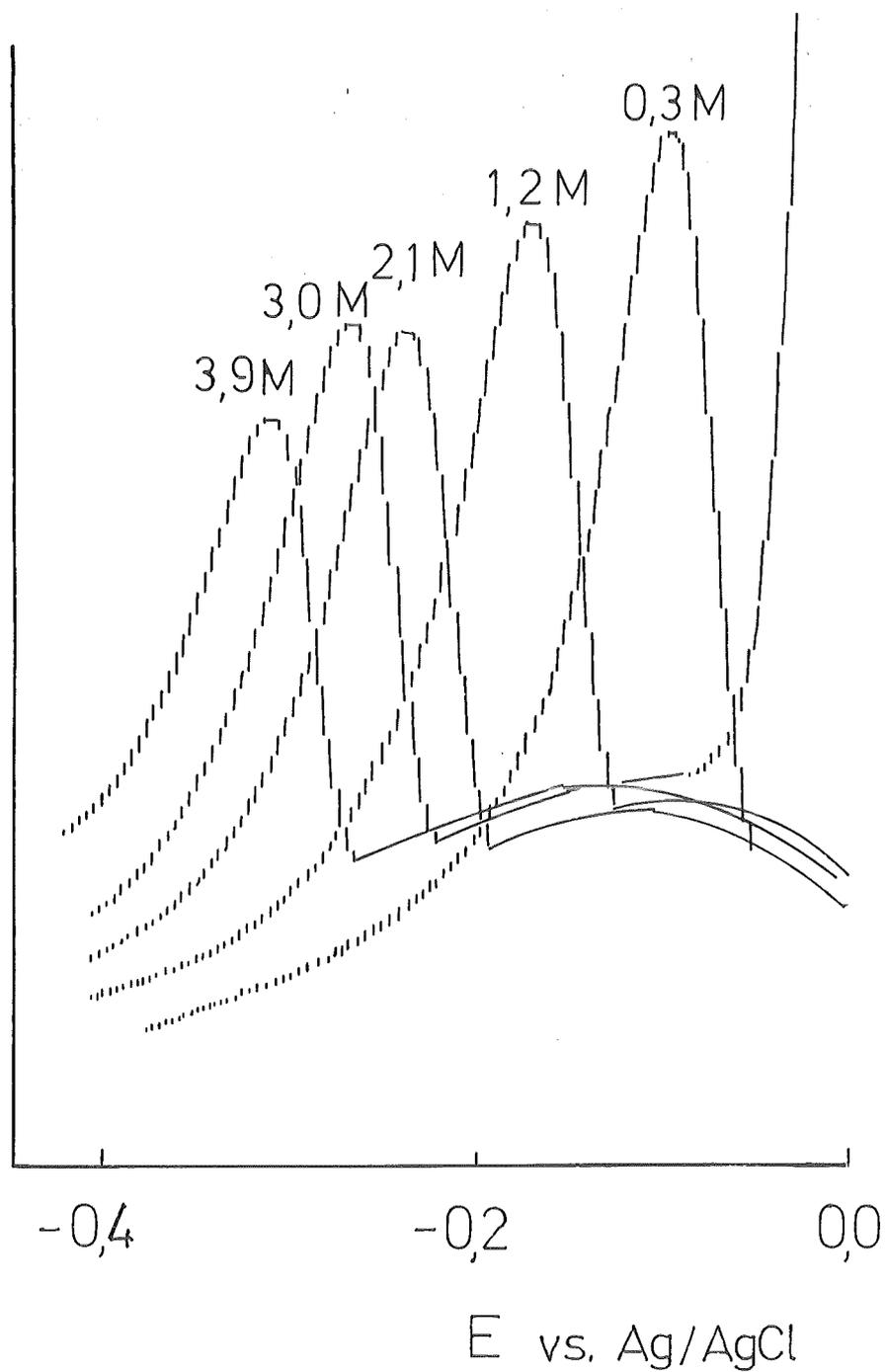
#### Ergebnis der Untersuchungen.

Das bei der Polarographie des TBP auftretende Adsorptionssignal, welches für diesen Stoff keineswegs spezifisch ist, unterliegt hinsichtlich seiner Größe und Lage mannigfaltigen Einflüssen. In Übereinstimmung mit publizierten Befunden zeigt sich ein stark inhibierender Effekt des TBP auf das polarographische Signal des Urans. Die vermindernde Wirkung auf dieses ist aber nicht eine lineare Funktion der TBP-Konzentration. Vielmehr setzt sie fast abrupt ein und zwar - nach unseren Beobachtungen - erst bei TBP-Konzentrationen der Größenordnung des halben Sättigungswertes (ca.  $7 \cdot 10^{-4}$  M/L).

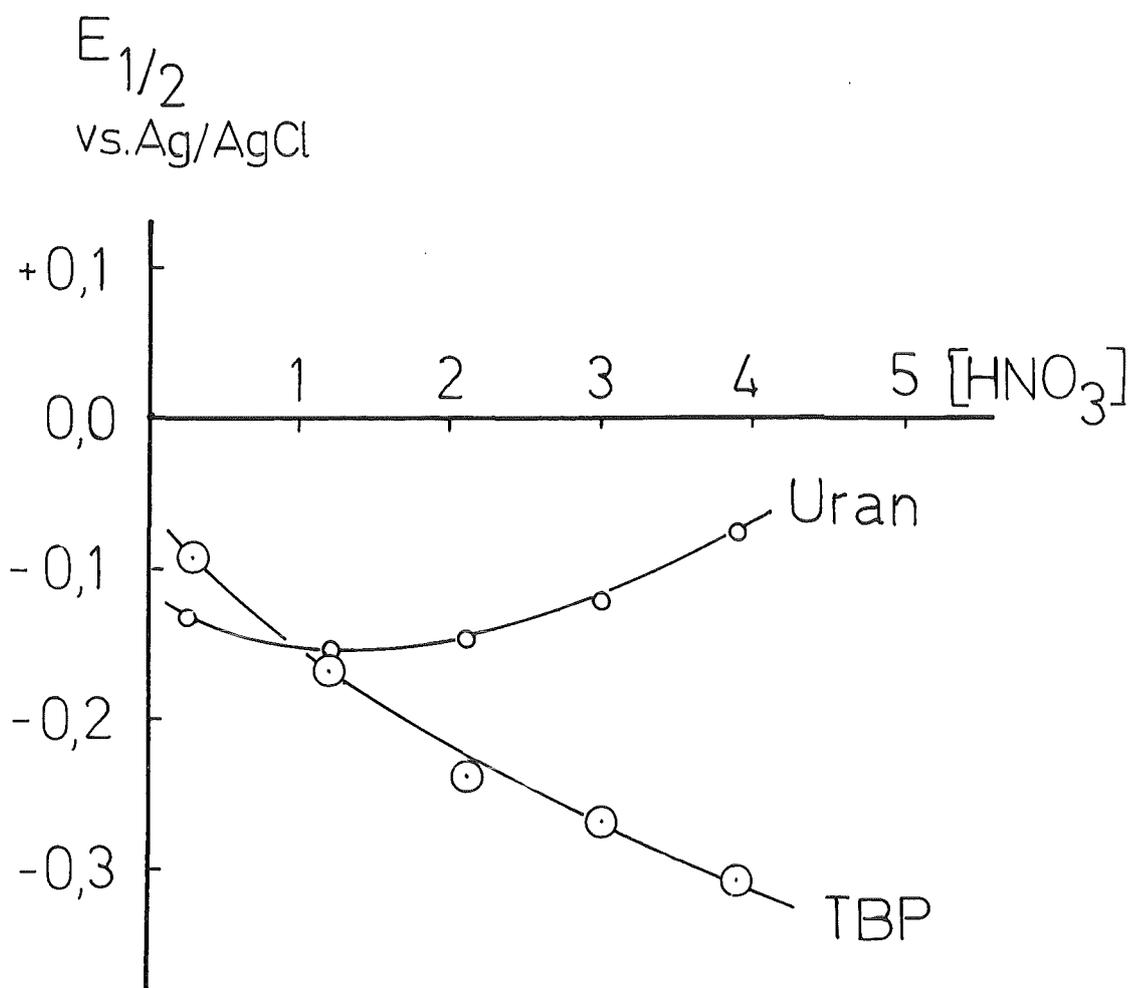
Die Möglichkeit einer unkomplizierten, indirekten, empfindlichen und selektiven Bestimmung des TBP in salpetersauren Lösungen über die Schwächung der polarographischen Stufenhöhe des Urans existiert demnach nicht.

Literatur

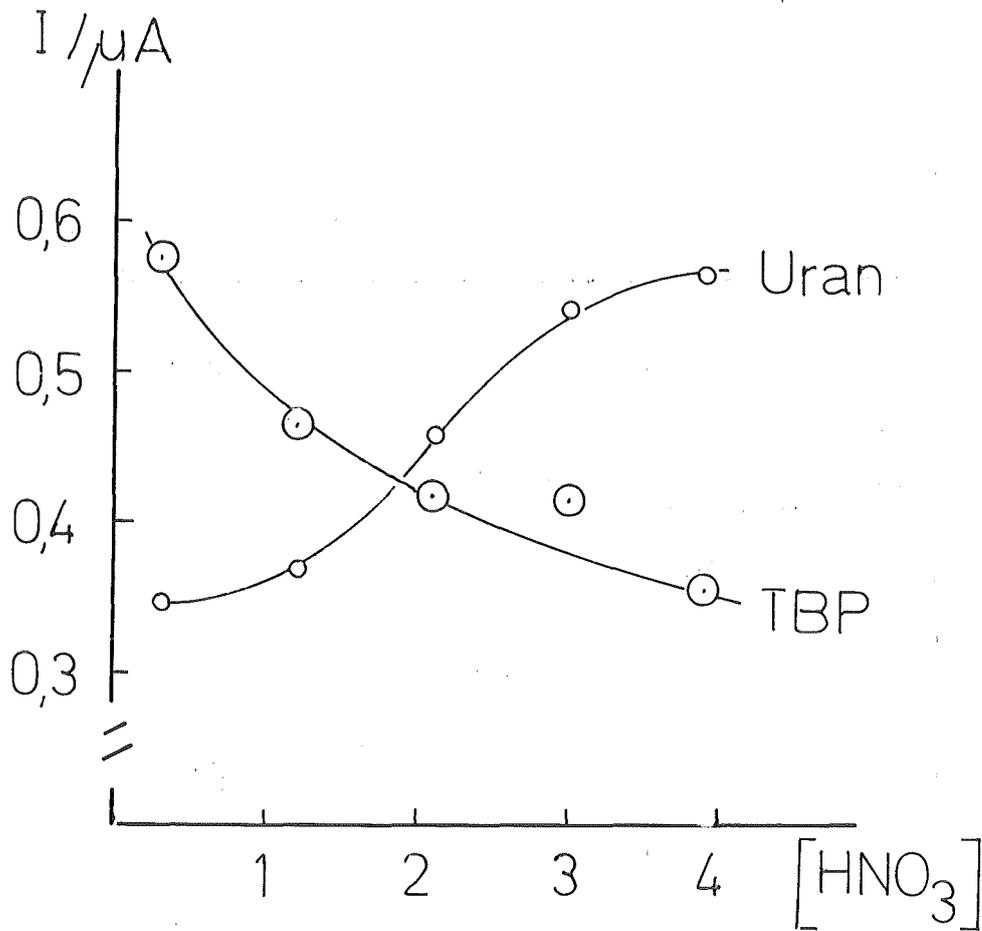
- 1) P. Nangniot; Anal. Chim. Acta, 31, 166 (1964)
- 2) R. E. Hamm; HW-45513 (1956)
- 3) C. E. Michelson, K. Koyama; HW-42637 (1956)
- 4) P. N. Palei et al.; J. Anal. Chem. USSR.; 23, 1192 (1968)
- 5) H. Sohr, Kh. Lohs, B. Mothes; Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin; 8, (9) 668 - 675 (1966)
- 6) H. Sohr, L. Liebetrau; Z. anal. Chem.; 219, 409 - 412 (1966)
- 7) G. I. Alkire, K. Koyama, K. I. Hahn, C. E. Michelson; Anal. Chem.; 30, (12) 1912 - 1915 (1958)
- 8) D. Thiele, G. Baumgärtel; KFK 869 (1969); EUR 4156 D
- 9) R. C. Propst; DP-572 (1961)
- 10) K. Wojdecka-Semkow, A. Sobkowska; INR-1813/VIII/C/B (1979)



**Fig. 1** Potentiallagen der DP-polarographischen Signale von TBP konstanter Konzentration ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$  M/L) bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen.



**Fig. 2** Abhängigkeit der Lagen der DP-polarographischen Signale von TBP und Uran-VI konstanter Konzentrationen von der Salpetersäurekonzentration.  $[U(VI)] = 4,2 \cdot 10^{-5}$  M/L.  $[TBP] \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$  M/L.

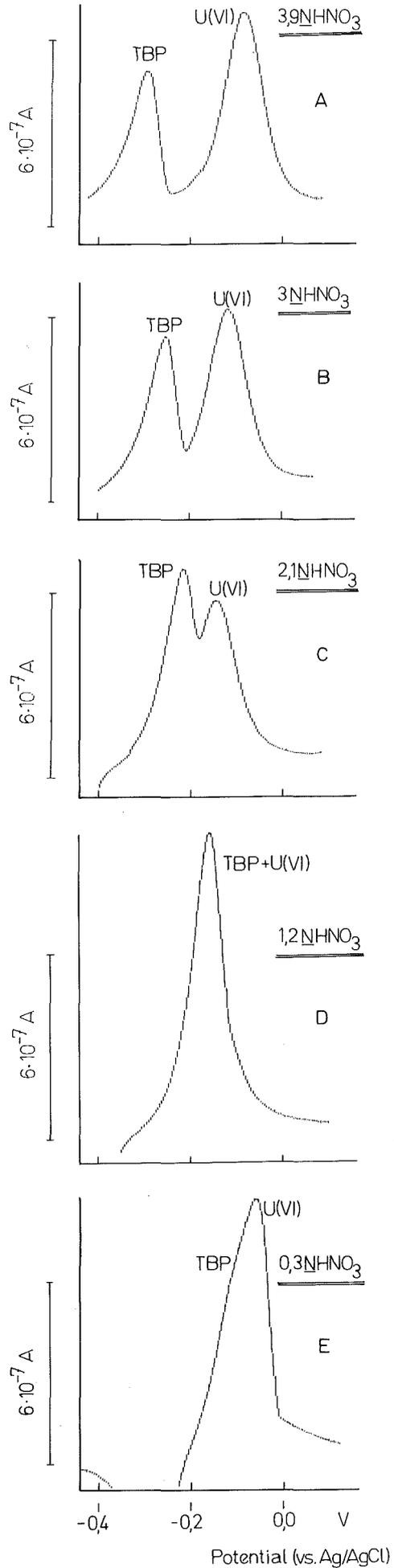


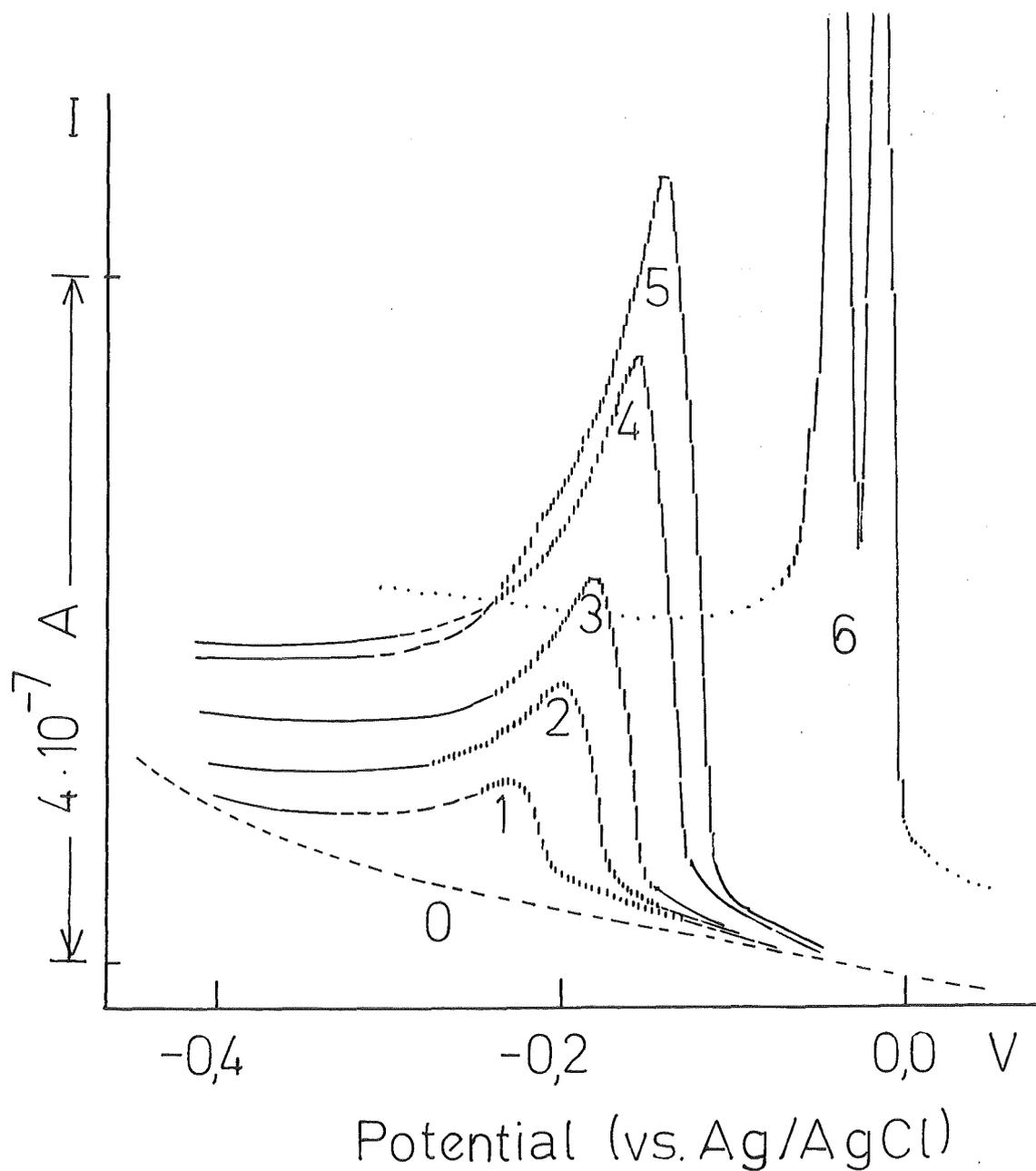
**Fig. 2 a** Abhängigkeit der DP-polarographischen  
Signalhöhen jeweils reiner Lösungen von TBP und Uran  
konstanter Konzentrationen von der Salpetersäurekon-  
zentration.  $[\text{U(VI)}] = 4,2 \cdot 10^{-5}$  M/L;  $[\text{TBP}] \sim 1,5 \cdot 10^{-4}$  M/L.

Fig. 3

Höhen und Lagen der DP-polarographischen Signale von gleichzeitig vorliegendem Uran (VI) und TBP konstanter Konzentrationen an der DME in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration.

$\text{U(VI)} = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ M/L}$   
 $\text{TBP} = \sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$





**Fig. 4** Abhängigkeit von Höhe und Lage der Kalousek-polarographischen (K4) Signale des TBP in 1,5 N HNO<sub>3</sub> von der herrschenden TBP-Konzentration.

- 0: Grundlinie; 1: [TBP]~ $3,3 \cdot 10^{-5}$  M/L; 2: [TBP]~ $6,3 \cdot 10^{-5}$  M/L;
- 3: [TBP]~ $9,3 \cdot 10^{-5}$  M/L; 4: [TBP]~ $1,5 \cdot 10^{-4}$  M/L;
- 5: [TBP]~ $2,1 \cdot 10^{-4}$  M/L; 6: [TBP]~ $1,5 \cdot 10^{-3}$  M/L.

Zu Fig. 5:

Kalousek-Polarogramme (K4) von reinem Uran (A), reinem TBP (C) und Uran-TBP-Gemischen (B u. D) in 1,5 N HNO<sub>3</sub> an der DME. Potentialbezugssystem ist Ag/AgCl.

A: [U(VI)] =  $1,68 \cdot 10^{-4}$  M/L

B: U(VI) ( $1,68 \cdot 10^{-4}$  M/L) + TBP ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  M/L)

C: TBP ( $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  M/L)

D: U(VI) ( $1,68 \cdot 10^{-4}$  M/L) + TBP ( $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  M/L)

In den Diagrammen B u. D ist das Polarogramm A zum Vergleich punktiert eingezeichnet.

Stromempfindlichkeit:  $4 \cdot 10^{-9}$  A/mm

$f_K = 300$  Hz

$U_{\text{Start}}: + 0,2$  V

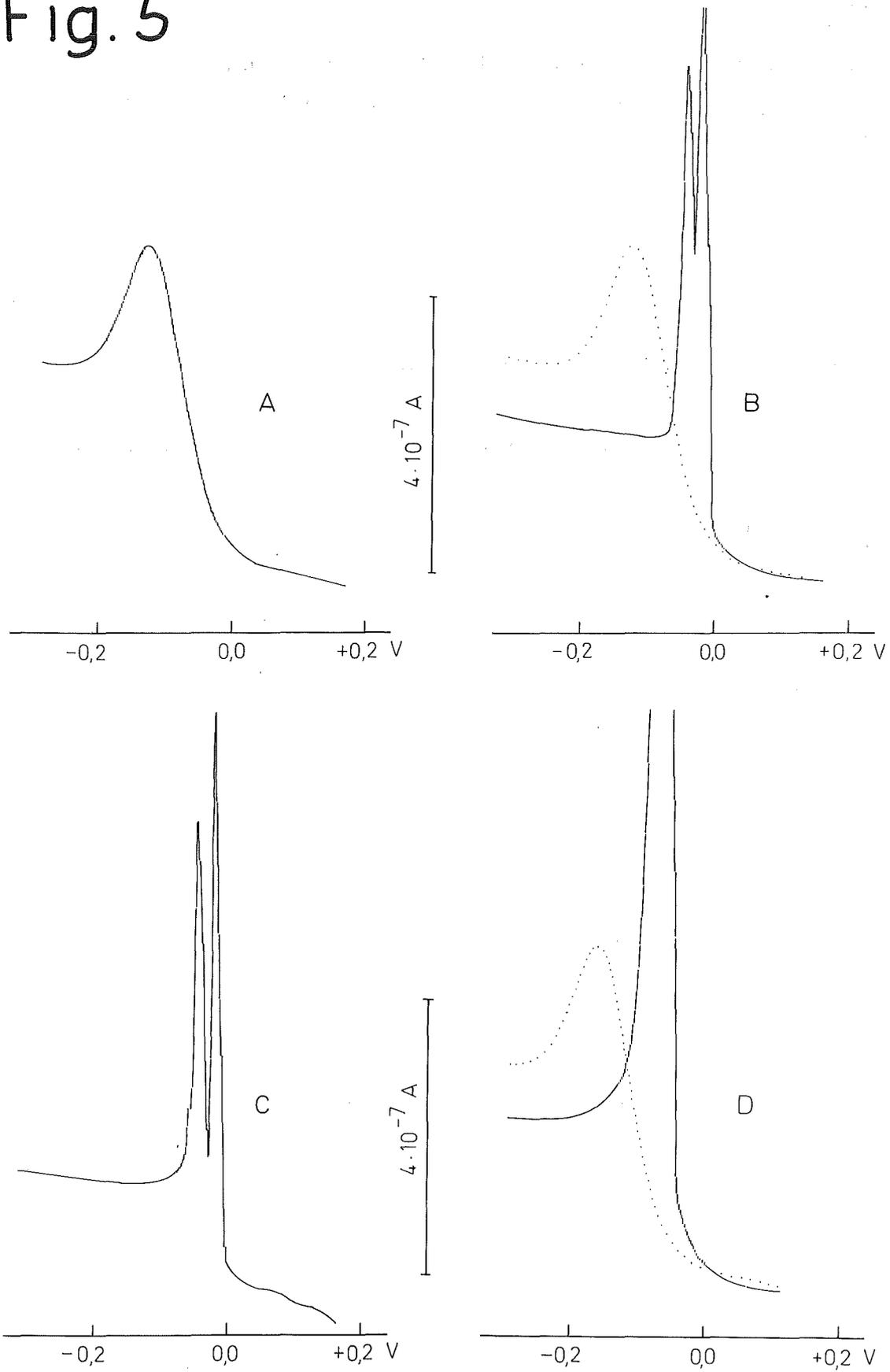
$\Delta U: - 1,0$  V

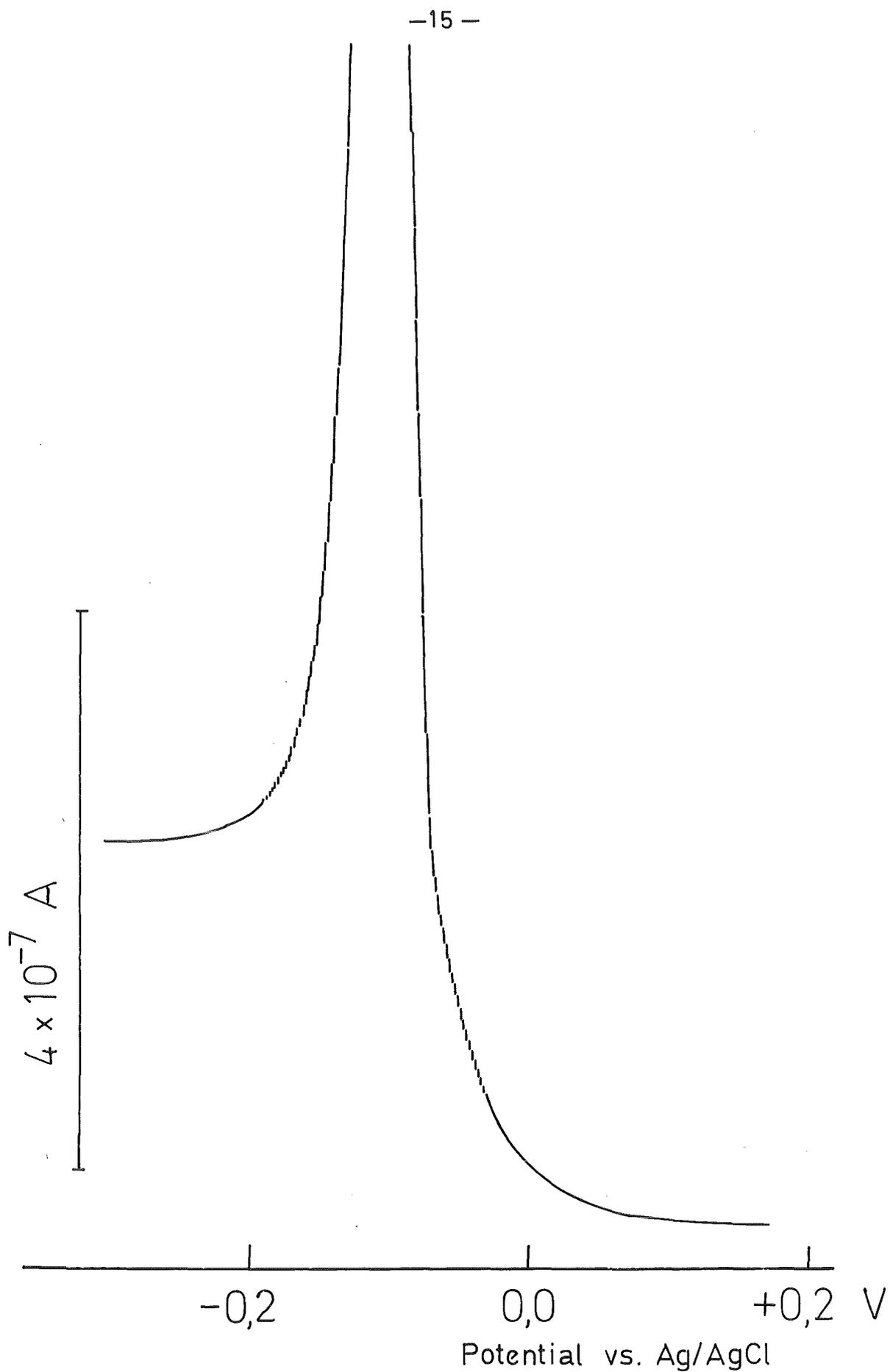
$t_{\text{drop}}: 0,4$  s

mm/drop: 0,5

Grundelektrolytvolum: 25 ml

Fig. 5





**Fig. 6** Kalousek-Polarogramm eines Uran-TBP-Gemisches in  
 1,5 N  $\text{HNO}_3$ .  $[\text{U(VI)}] = 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$ ;  $[\text{TBP}] \sim 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M/L}$ ; (übrige  
 Daten wie für Fig. 5.)