

## Hochselektive spektralphotometrische Spurenbestimmung von Uran(VI) mit Arsenazo III nach Extraktionstrennung

R. Keil

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, CH-5303 Würenlingen, Schweiz

### Highly Selective Spectrophotometric Trace Determination of Uranium(VI) by Arsenazo III, following Purification and Concentration by Extraction

**Summary.** A simple and versatile spectrophotometric method for the determination of uranium down to the  $\mu\text{g}$  range was worked out. About 60 cations and 20 anions were found not to cause interferences in a wide concentration range.  $\text{U}^{6+}$  is extracted with triphenylarsine oxide in chloroform, back-extracted with 5.5 M perchloric acid containing oxalic acid and converted to the arsenazo III-complex. The concentration step involved allows the spectrophotometric determination of 0.01  $\mu\text{g}$  of uranium in 200 ml of original solution at 655 nm. A standard deviation of  $\pm 1\%$  can be achieved and it is possible to analyse about 4 solutions per hour.

**Zusammenfassung.** Es wurde eine einfache, vielseitig anwendbare spektralphotometrische Uranbestimmung für  $\text{U}^{6+}$ -Mengen bis in den ng-Bereich ausgearbeitet, bei der über 60 Kationen und etwa 20 Anionen in weiten Grenzen nicht stören. Das mit Triphenylarsinoxid in  $\text{CHCl}_3$  aus der zu untersuchenden Lösung extrahierte Uran wird mit oxalsäurehaltiger 5,5 M  $\text{HClO}_4$  zurückextrahiert und in den Arsenazo III-Komplex überführt. Die mit diesem Schritt verbundene Aufkonzentrierung erlaubt noch bis zu 0,01  $\mu\text{g}$  Uran in 200 ml Ausgangslösung spektralphotometrisch bei 655 nm zu bestimmen. Im günstigsten Arbeitsbereich beträgt die relative Standardabweichung  $\pm 1\%$ . 4 Probelösungen können in 1 h analysiert werden.

**Key words:** Best. von Uran; Spektralphotometrie; Spuren, Extraktion mit Triphenylarsinoxid in Chloroform

Arsenazo III ist eines der empfindlichsten Reagentien sowohl für  $\text{U}^{4+}$  als auch für  $\text{U}^{6+}$ . Einen Überblick über die diesbezüglichen Publikationen wird in [8] gegeben. Arsenazo III bildet mit  $\text{U}^{4+}$  einen Komplex, welcher eine etwas niedrigere Nachweisgrenze aufweist ( $\epsilon_{655\text{nm}} = 127000$  [8]) als der Komplex mit  $\text{U}^{6+}$  ( $\epsilon_{655\text{nm}} = 71000$  [7]), ist aber weniger stabil und erfordert einen zeitraubenden Reduktionsschritt. Eine Untersuchung zur Bestimmung des  $\text{U}^{6+}$  in stark  $\text{HClO}_4$ -saurer Lösung haben Motojima u. a. [7] durchgeführt. Diese wurde auch als Grundlage zur Endbestimmung der von uns ausgearbeiteten Methode benutzt, da die Empfindlichkeit unter diesen Bedingungen besonders hoch ist. Da eine Reihe anderer Elemente ebenfalls mit Arsenazo III reagieren [8], im  $\text{HClO}_4$ -Milieu insbesondere Th, Zr, Hf und Seltene Erden, muß ein Abtrennungsschritt erfolgen. Solche Schritte sind auch in [6–8] angegeben, doch ist die nachstehend beschriebene Extraktionsabtrennung bezüglich Schnelligkeit, Selektivität und Aufkonzentrierungsvermögen in Gegenwart kleinster Uranmengen diesen Methoden überlegen.

### Uran-Extraktionstrennung bzw. -Aufkonzentrierung

Die bereits von Pietsch u. Nagl [9] und Keil [1, 2, 4, 5] für andere Uranbestimmungsmethoden sehr erfolgreich angewandte Extraktionsmethode mit Triphenylarsinoxid in Chloroform wurde für die Uranbestimmung mit Arsenazo III modifiziert. Die Extraktion in die organische Phase verläuft prinzipiell wie früher beschrieben, doch wurden hier auch Versuche mit größeren Ausgangs-Probevolumen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß es möglich ist, aus 200 ml Probelösung noch Uranmengen bis zu 10 ng auf 7 ml organische Phase zu konzentrieren.

Durch die Rückextraktion mit 5,5 M  $\text{HClO}_4$  kann diese Uranmenge noch weiter bis auf 1 ml hinunter

konzentriert und spektralphotometrisch ausgemessen werden. Die Nachweisgrenze wird damit natürlich wesentlich erniedrigt. Da das Arbeiten mit größeren Volumen etwas handlicher ist, wurde die Haupt-Arbeitsvorschrift für 5 ml  $\text{HClO}_4$ -Lösung beschrieben. Aber auch mit dem 1 ml-Volumen werden gute Genauigkeiten erreicht. Die Rückextraktion verläuft sehr schnell. Nach 15 s Schütteln ist das gesamte Uran in der wäßrigen Perchlorsäure, zur Sicherheit wird aber 1 min rückextrahiert. Der Oxalsäurezusatz zur  $\text{HClO}_4$  ist zur Maskierung von evtl. vorhandenem Zr und Hf erforderlich.

## Experimentelles

### Apparatives

Es wurde ein Zeiss-Spektralphotometer PMQ III verwendet. Für die 5 ml-Lösung die nach Durchführung der Arbeitsvorschrift zur Verfügung stehen, werden übliche Küvetten mit 20 mm Schichtdicke und 10 mm Breite verwendet. Für die 1 ml-Proben sind dagegen spezielle Mikro-Küvetten mit 20 mm Schichtdicke, 2 mm innerer Breite und 40 mm innerer Höhe (Hellma Nr. 115) geeignet. Um bei diesen engen, nur 2 mm breiten Küvetten Lichtreflexionen an den Seitenwänden zu vermeiden, muß der Lichtstrahl durch eine 2–3 mm vor der Küvette angebrachten Spaltblende von etwa 0,2 mm (Photometerzubehör) ausgeblendet werden.

### Standardlösung

1,1793 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit 5 ml konz.  $\text{HNO}_3$  unter Erwärmen lösen und auf 1000 ml verdünnen = 1 mg U/ml. Der Gehalt kann mit der von Keil [2] beschriebenen Methode durch komplexometrische Titration auf einfache Weise kontrolliert werden.

### Reagentien

Triphenylarsinoxid: 1 g des Reagens in 100 ml  $\text{CHCl}_3$  lösen. EDTA-Lösung: 25 g Ethylendiamintetraessigsäure, Na-Salz in  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und auf 500 ml verdünnen.  $\text{NaNO}_3$  p.a.: fest.  $\text{HClO}_4$ -Rückextraktionslösung: 7 g Oxalsäure in 80 ml  $\text{H}_2\text{O}$  lösen und mit konz.  $\text{HClO}_4$  auf 200 ml auffüllen. Arsenazo III-Reagens: 0,200%ige wäßrige Lösung.

### Arbeitsvorschrift

50 ml mineralisaure Probelösung, die bis zu 20  $\mu\text{g U}^{6+}$  enthält, in ein Becherglas pipettieren. 10 ml EDTA und 7 g  $\text{NaNO}_3$  zugeben und lösen. Nun wird der pH-Wert mit 2 N  $\text{HNO}_3$  bzw. 2 N  $\text{NaOH}$  auf pH  $2,5 \pm 0,3$  eingestellt (pH-Meter). Diese Lösung in einen Scheidetrichter spülen, höchstens auf 60 ml verdünnen, sonst entsprechend mehr  $\text{NaNO}_3$  zugeben. Mit einer 10-ml-Stabpipette genau 6,25 ml Triphenylarsinoxid-Reagens zugeben und 1,5 min lang schütteln. Die organische Phase wird durch ein kleines Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589<sup>1</sup>,  $\varnothing$  5,5 cm) in ein Reagensglas filtriert. Vom Filtrat werden 5,00 ml abpipettiert und in ein mit Drehverschluß (Teflondichtung) schließbares 10 ml-Sovirel-Reagensglas (Gesamtinhalt mindestens 11–12 ml) gebracht. Genau 5 ml der  $\text{HClO}_4$ -Rückextraktionslösung zugeben, gut verschließen und 1 min schütteln. Zum Trennen der Phasen mindestens 5 min stehen lassen. Mit einer Mikropipette (z.B. Eppendorf) genau 0,2 ml Arsenazo III-Reagens zugeben. Zum Mischen mit einem dünnen Glasstab

rühren, nicht schütteln, da sich sonst störende Chloroformtröpfchen in der  $\text{HClO}_4$ -Arsenazo III-Lösung bilden. Von der  $\text{HClO}_4$ -Arsenazo III-Lösung werden mit einer Pipette etwa 4 ml abgesaugt und in eine 2 cm-Küvette gebracht. Die Messung mit dem Spektralphotometer erfolgt bei 655 nm gegenüber einer Lösung mit 5 ml  $\text{HClO}_4$ -Rückextraktionslösung, welcher 0,2 ml Arsenazo III zugegeben wurde. Diese Vergleichslösung kann etwa 1 Tag lang benutzt werden. Der Uran-Arsenazo III-Komplex ist mindestens 1 h stabil. Ein Reagentienblindwert muß, da er gegenüber der Vergleichslösung leicht negativ ist ( $\sim \text{Ext.} -0,004$ ), zu den Meßwerten dazugezählt werden.

### Anwendung größerer Probevolumen

Anstatt 50 ml Probelösung können auch größere Probevolumen verwendet werden. Mengen bis zu 200 ml wurden bei uns getestet. Dabei muß entsprechend mehr  $\text{NaNO}_3$ -Aussalzmittel zugegeben werden. Auch sollte bei 70–200 ml Lösung mit 7,00 ml Triphenylarsinoxidreagens anstatt 6,25 ml extrahiert werden, damit die nach Arbeitsvorschrift erforderlichen 5 ml organischer Lösung für die Rückextraktion zur Verfügung stehen.

### Rückextraktion des U in 1 ml $\text{HClO}_4$

Noch 5mal kleinere Uranmengen können mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wenn das Rückextrahieren aus der organischen Phase mit 1 ml  $\text{HClO}_4$ -Rückextraktionslösung anstatt mit 5 ml erfolgt. Vom Arsenazo III-Reagens werden in diesem Fall 0,050 ml zugegeben. Zur Messung solch kleiner Volumen müssen die unter Apparatives erwähnten Mikroküvetten verwendet werden.

Eichungen werden für die 5 ml-Endlösung von 0–20  $\mu\text{g U}$  durchgeführt, mit der 1 ml-Endlösung von 0–4  $\mu\text{g U}$ . Für jedes Anfangs-Probevolumen ( $\pm 10$  ml) sollte eine spezielle Eichkurve aufgenommen werden. Die Eichungen sind bis in hohe Extinktionsbereiche (Ext. 1.900) linear.

*Extinktionskoeffizient.* Mit der angegebenen Arbeitsvorschrift beträgt der molare dekadische Extinktionskoeffizient  $\epsilon = 73000$ . Wird die zur Maskierung von kleineren Mengen Zr und Hf notwendige Oxalsäure in der Rückextraktionslösung weggelassen, so erhöht sich  $\epsilon$  auf 77000.

*Die Nachweisgrenze* beträgt bei Benutzung der Vorschrift mit 1 ml Endlösung 0,01  $\mu\text{g U}$ , entsprechend einer Extinktion von  $\sim 0,005$ . Diese Menge Uran, gelöst in 200 ml (z.B. Quellwasser- oder Meerwasserprobe), entspricht einem Gehalt von 0,05 ppb als untere Nachweisgrenze.

*Die relative Standardabweichung* beträgt im günstigsten Arbeitsbereich (Ext.  $> 0,200$ )  $\pm 1\%$ .

### Einfluß von Fremdionen (Tabelle 1 und 2)

Die Fremdionen wurden in Form löslicher Salze (pro analysi-Qualität) einzeln zu 0 und 2,5  $\mu\text{g U}$  gegeben und nach der beschriebenen Arbeitsvorschrift bestimmt.

Bei einigen Kationen ist es möglich, die jetzt schon beträchtlichen, zulässigen Mengen weiter zu erhöhen,

**Tabelle 1.** Zulässige Mengen an Kationen in der Ausgangslösung, ausgetestet neben jeweils 0 und 2,5 µg U<sup>6+</sup>

Zugesetzte Kationen	Zulässige Mengen
Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Th <sup>4+</sup>	mindestens 1 g 2 mg bzw. 300 mg <sup>a</sup>
Bi <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup>	250 mg
Be <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , In <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , alle Lanthaniden <sup>3+</sup>	150 mg
Ag <sup>+</sup> , As <sup>3+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ge <sup>4+</sup> , Ir <sup>4+</sup> , Pd <sup>4+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Re <sup>4+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Se <sup>6+</sup> (SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Y <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	100 mg
Ga <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	80 mg
Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	70 mg
Sc <sup>3+</sup> , V <sup>5+</sup>	60 mg
Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Si (SiO <sub>3</sub> )	50 mg
Al <sup>3+</sup>	35 mg
Fe <sup>2+</sup>	1 mg bzw. 50 mg <sup>b</sup>
Hf <sup>4+</sup>	10 mg bzw. 50 mg <sup>c</sup>
Ti <sup>4+</sup>	5 mg bzw. 50 mg <sup>c</sup>
Zr <sup>4+</sup>	3 mg bzw. 50 mg <sup>c</sup>
Mo <sup>6+</sup> (MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	1 mg bzw. 20 mg <sup>d</sup>
As <sup>5+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Te <sup>6+</sup> (TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	10 mg
W (WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	5 mg
Nb <sup>5+</sup>	mindestens 5 mg

<sup>a</sup> Bei mehr als 2 mg Th muß der organische Extrakt mit 50 ml 10 % NaNO<sub>3</sub> und 0,5% EDTA enthaltender Waschlösung, mit HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert von 2,5 eingestellt, gewaschen werden.

2–50 mg Th: 1mal waschen, über 50 mg Th: 2mal waschen  
<sup>b</sup> Wenn das Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> oxydiert wird, sind 50 mg zulässig, z. B.: pH 1–2 einstellen, KMnO<sub>4</sub> zugeben bis rot, Überschub KMnO<sub>4</sub> durch tröpfchenweise Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entfärben

<sup>c</sup> Bei Zusatz von äquivalenten Mengen Weinsäure (bis 150 mg) sind je 50 mg Hf<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> oder Zr<sup>4+</sup> zulässig

<sup>d</sup> Durch Reduktion des Mo<sup>6+</sup> mit 0,2 g Ascorbinsäure (bei pH 2,5) kann die Anwesenheit des Molybdäns auf 20 mg erhöht werden

wenn mehr EDTA zugegeben wird, was vor allem bei den größeren Probenvolumen praktisch möglich ist. Da Th ebenfalls einen sehr empfindlichen Arsenazo III-Komplex ergibt [3], müssen die kleinen, in den organischen Extrakt mitgerissenen Spuren durch Waschen mit 10%iger NaNO<sub>3</sub>-Lösung (pH 2,5) entfernt werden. Ebenfalls empfindlich mit Arsenazo III reagierende mitgerissene Zr- und Hf-Spuren werden durch die der HClO<sub>4</sub>-Rückextraktionslösung zugefügten Oxalsäure maskiert.

Die Anwesenheit von mehr als 0,5 g Sulfat ist zulässig, wenn auf spezielle Eichungen mit gleich viel Sulfat bezogen wird. So beträgt die Extinktion in Gegenwart von 1 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> noch 93%, bei 2 g SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 88% und bei 3 g 80% des ursprünglichen Wertes. Auf ähnliche Weise können die meisten anderen begrenzt zulässigen Anionenmengen vergrößert werden. Am besten wendet man in solchen Fällen die sog. »Additionsmethode« an, bei der auf die Extinktion einer künstlich zur Probe gegebenen Uranmenge bezogen wird. Erwähnenswert ist weiter, daß jetzt gegenüber

**Tabelle 2.** Zulässige Mengen an Anionen in der Ausgangslösung, ausgetestet neben jeweils 0 und 2,5 µg U

Zugesetzte Anionen	Zulässige Mengen
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Ascorbinsäure, Citro- nensäure, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Alkohol	mindestens 1 g
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5 g bzw. bis mindestens 3 g <sup>a</sup>
Weinsäure	0,5 g
Acetat	0,2 g
J <sup>-</sup>	0,1 g
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30 mg bzw. 120 mg <sup>b</sup>
F <sup>-</sup>	0,3 mg bzw. 75 mg <sup>b</sup>
Oxalsäure	1 mg bzw. 40 mg <sup>b</sup>
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>2</sub> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	siehe bei Kationen

<sup>a</sup> Bitte Text beachten bei Einfluß von Fremdionen

<sup>b</sup> Nach Maskieren mit 30 mg Al sind 120 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 75 mg F<sup>-</sup> und 40 mg Oxalsäure zulässig

**Tabelle 3.** Vergleich der beschriebenen spektralphotometrischen U-Bestimmung mit der polarographischen Methode [4]

Probe	Spektral- photometrisch	Polaro- graphisch
Natürliche Wasserproben		
EIR-Wasser	0,7 ppb U	0,5 ppb U
Furka F 26	115,0 ppb U	118,0 ppb U
Furka 6590	5,0 ppb U	5,8 ppb U
Furka 5000	13,2 ppb U	13,1 ppb U
Ap. n.	22,2 ppb U	22,1 ppb U
Ap. c.	48,7 ppb U	49,2 ppb U
Granite		
Standardgranit 3	508 ppm U	508 ppm U
Standardgranit 104	107 ppm U	104 ppm U
Furka Granit 1180	13,8 ppm U	13,3 ppm U
Furka Granit 2950	5,08 ppm U	5,14 ppm U
Salzsaure Lösungen aus Granit-Leach- versuchen		
Probe 3	1,35 µg U/ml	1,35 µg U/ml
Probe 4	2,43 µg U/ml	2,44 µg U/ml

den früheren Publikationen [1, 2, 4, 5] mehr PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und F<sup>-</sup> anwesend sein dürfen. Dies ist indirekt der erhöhten Zugabe von EDTA zu verdanken, weil dadurch u. a. Kationen auch mehr Al<sup>3+</sup> zugesetzt werden darf, welches die erwähnten Anionen maskiert. Die F<sup>-</sup>-Markierung ist besonders wertvoll, weil nach Gesteinsaufschlüssen, bei welchen meistens auch HF eingesetzt werden muß, das durch Eindampfen und Abrauchen mit HClO<sub>4</sub> selten vollständig entfernbare F<sup>-</sup> unschädlich gemacht werden kann.

### Diskussion, Anwendung

Die Vorteile der hier ausgearbeiteten Uranspurenbestimmung liegen in der großen Selektivität, der guten Genauigkeit und dem relativ geringen Zeitaufwand. So können z.B. 6 Uranlösungen in 1,5 h analysiert werden. Wird die beschriebene Methode mit 1 ml Endlösung benützt, so ist sie der polarographischen Methode [4] bezüglich Nachweisgrenze praktisch ebenbürtig. Da aber die Endlösung bei dieser polarographischen Bestimmung für 10 ml ausgearbeitet wurde, könnte dort durch Volumenverminderung auf z.B. 1 ml eine weitere Erniedrigung der Nachweisgrenze um etwa einen Faktor 7 erzielt werden. Die große Selektivität der bereits beschriebenen Extraktionstrennungen mit Tryphenylarsinoxid in  $\text{CHCl}_3$  [1, 2, 4, 5] konnte für manche Ionen noch etwas gesteigert werden. Die Möglichkeit der raschen Aufkonzentrierung von 200 ml auf 1 ml ist vor allem für Wasserproben interessant. Mehrere Uran-Analysen von verschiedenen Quellwässern und Graniten, welche mit der bewährten polarographischen Me-

thode verglichen wurden, bestätigten die gute Eignung. Einzelne Beispiele davon zeigt Tabelle 3.

Für die Überprüfung des Manuskriptes möchte ich den Herren Dr. P. Baertschi und O. Antonsen herzlich danken.

### Literatur

1. Keil, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **244**, 165 (1969)
2. Keil, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **283**, 357 (1977)
3. Keil, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **286**, 54 (1977)
4. Keil, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **292**, 13 (1978)
5. Keil, R.: Fresenius Z. Anal. Chem. **297**, 44 (1979)
6. Korkisch, J., Hecht, F.: Handbuch der Analytischen Chemie, Herausg. W. Fresenius, Bd. VIb  $\beta$ , Uran, S. 176. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1972
7. Motojima, K., Yamamoto, T., Kato, Y.: Japan Analyst (Bunseki Kagaku) **18**, 208 (1969)
8. Pérez Bustamante, J. A., Palomares Delgado, F.: Analyst **96**, 407 (1971)
9. Pietsch, R., Nagl, G.: Fresenius Z. Anal. Chem. **208**, 328 (1965)

*Eingegangen am 28. April 1979*