

BEITRAG ZUR SPEKTROPHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG VON URAN NEBEN THORIUM

Z.ŠULCEK, V.SIXTA und M.YUSAF

Geologisches Zentralinstitut, 170 00 Prag 7

Eingegangen am 10. November 1972

Es wurde eine Methode zur direkten spektrophotometrischen Uranbestimmung mit Arsenazo III als Reagens in Gegenwart von Thoriumionen im Überschuß ausgearbeitet. Die Th^{4+} -Reaktion mit dem Farbstoff wird durch Zugabe von Triäthylentetramin-N,N,N',N'',N''',N''''-hexaessigsäure im Medium von 0,6M-NaCl und 0,5M Chloressigsäurepuffer vom pH 2,1 maskiert. Unter diesen Bedingungen kann Uran in Gegenwart eines zweitausendfachen Thoriumüberschusses bestimmt werden.

Beim Arsenazo III (im weiteren AZO) handelt es sich um ein hochempfindliches Reagens für die spektrophotometrische Bestimmung einer Reihe von Elementen einschließlich U(IV), U(VI), Th(IV), Zr(IV), der seltenen Erden u. s. w. Für U(VI)- und Th^{4+} -Ionen ist es in der Jetztzeit als empfindlichstes Reagens überhaupt, das deren Bestimmung schon in Mikrogrammengen ermöglicht, zu werten. Als Bedingung für eine erfolgreiche Nutzung der hochempfindlichen Farb-reaktion ist jedoch die Ausarbeitung selektiver, die Bestimmung der einzelnen angeführten Ionen ermöglichender Verfahren, und zwar in Gegenwart anderer, mit dem Farbstoff gleichfalls reagierender Ionen anzusehen.

UO_2^{2+} - und Th^{4+} -Ionen bilden schon im starksauren Medium von Salpeter- und Perchlorsäure mit AZO Komplexe¹⁻³; in 3-8M-HCl entstehen, da UO_2^{2+} -Ionen durch Chloridliganden wirksam maskiert werden, lediglich Farbkomplexe des Thoriums. Damit ist die Möglichkeit der Thoriumbestimmung neben einem kleinen Überschuß an Uran gegeben; im starksauren Medium wurde jedoch kein Reagens zur selektiven Th^{4+} -Maskierung gefunden. Zur Bestimmung von Uran neben Thorium wurde daher ein schwachsaures gepuffertes Medium¹ vorgeschlagen, in dem kleine Th^{4+} -Mengen (ungefähr das Zweifache) mittels ÄDTE- und Fluoridionenzugabe maskiert werden können. Der Nachteil dieser Maskiermittel beruht einerseits auf der geringen Wirksamkeit, andererseits auf dem markanten und dabei undefinierbaren Depressionseinfluß auf die Intensität der Uranfarbreaktion.

Aus dem hochselektiven Maskiereffekt des TTHA (Triäthylentetramin-N,N,N',N'',N''',N''''-hexaessigsäure) ergibt sich bei der Sorption an Silicagel⁴ auch die Möglichkeit ihrer Verwendung zur Th^{4+} -Maskierung bei der photometrischen U(VI)-Bestimmung mit AZO. Durch vorläufige Orientierungsversuche wurde zwar diese Voraussetzung bestätigt, wobei jedoch durch sie auf die Existenz weiterer Einflüsse, die auf die zu messende Färbung der Lösung störend einwirken, hingewiesen wurde. Es mußte daher das gesamte Verfahren einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Apparats „Unicam SP 800“ mit automatischer Registrierung des Spektrums in 40 mm-Küvetten durchgeführt. Zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration diente das pH-Meter PHM-26 mit Glas-Kalomelektrodensystem. Die 0,01M Uranyl- und Thoriumionenstammllösungen wurden aus analysereinen Nitraten vorbereitet und mittels HCl auf die Konzentration von 0,01M angesäuert. Die 0,1M Triäthylentetramin-N,N',N'',N''',N''',N'''-hexaessigsäure (0,1M) wurde durch Lösen von 49,447 g freie Säure (Fluka) unter Zugabe von 22 ml 14M-NH₄OH und Auffüllen auf 1000 ml mit destilliertem Wasser hergestellt. Beim Arsenazo III handelte es sich um ein handelsübliches, nach Savvin¹ gereinigtes Präparat (Lachema, Brno). Es gelangte eine 0,25%ige Lösung in 0,01M-NaOH zur Anwendung. Alle übrigen Chemikalien wiesen eine maximal erreichbare Reinheit auf.

ERGEBNISSE

Bei allen Versuchen wurde folgender Vorgang eingehalten: Der pipettierten Mengen einer mit konz. HCl angesäuerten (0–4 ml) Lösung von U(VI) (0–119 µg) und Th⁴⁺ (0–23 mg) wurden 0,1M-TTHA-Lösung (0–10 ml), 10 ml 2,5M Monochloressigsäure zugegeben und das pH wurde mittels 5M Alkalihydroxid auf den erforderlichen Wert eingestellt. Die Lösungen wurden in einen 50 ml-Meßkolben gefüllt und temperiert, worauf nach Zugabe einer 0,25%igen AZO-Lösung (0,2–0,5 ml) bis zur Marke aufgefüllt wurden. Sofort nach dem Durchmischen (bzw. im angegebenen Zeitintervall) wurde die Extinktionskurve im Bereich von 600–700 nm gegen eine, kein UO₂²⁺ enthaltende Lösung von gleicher Zusammensetzung registriert². Es wurden die Maxima der Absorbanz bei 670 nm ausgewertet.

Die Versuchsergebnisse der Überprüfung der einzelnen Einflüsse bei der Bestimmung des U(VI) als solchen können in folgende Punkte zusammengefaßt werden: 1. Die Färbung ist von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig und seine Intensität sinkt mit wachsendem pH-Wert rapid ab; im pH-Bereich von 2–3 beträgt das Absinken bis 60%. Die Bestimmung erfordert also eine möglichst präzise Einstellung des pH-Wertes ($\pm 0,05$ Einheiten). Die Abhängigkeit ist in Gegenwart und Abwesenheit von TTHA annähernd die gleiche. 2. Die Intensität der Färbung sinkt wiederum unabhängig von der Gegenwart des TTHA mit wachsender Ionenstärke der Lösung (Abb. 1). Die Ionenstärke wurde mit verschiedenen Konzentrationen der Alkali-metallchloride eingestellt, die durch Neutralisierung der Chlorwasserstoffsäure mittels des entsprechenden Hydroxids entstanden. Für alle untersuchten Alkalim-talle weist das Absinken ungefähr den gleichen Charakter auf, bei niedrigerer Ionen-stärke ist es schärfer. Das relativ geringste Absinken kann beim Natrium- und Lithi-umchlorid beobachtet werden; im weiteren diente NaOH zur pH-Einstellung. 3. Die Abhängigkeit der Färbungsintensität von der TTHA-Konzentration ist in Abb. 2 bei verschiedener Ionenstärke und verschiedener AZO-Menge veranschaulicht. Interessant ist das rapide, besonders bei niedrigerer AZO-Konzentration und höherer Ionenstärke markante Anwachsen der Färbungsintensität gegenüber TTHA nicht enthaltenden Lösungen. Im Konzentrationsbereich von 0,002–0,02M-TTHA erfolgt wieder ein mäßiges Absinken, das jedoch bei 0,6 und 0,5 ml AZO-Menge (Kurve 4)

vernachlässigbar ist. Diese Abhängigkeit verläuft im pH-Bereich von 1,8–2,2 analog. Als Ergebnis dieser Versuchsserie ist also die Feststellung zu werten, daß zur Erreichung einer stabilen und hochempfindlichen Bestimmung im Medium mit höherer Ionenstärke (I 0,6) bei möglichst niedrigem pH-Wert in Gegenwart von TTHA, dessen Konzentration im ziemlich weiten Bereich nicht entscheidend ist, gearbeitet werden muß.

Unter so umgrenzten Bedingungen wurde desweiteren die Wirksamkeit der Th^{4+} -Maskierung überprüft. Wie festgestellt wurde, ist im gegebenen pH-Bereich die Stabilität des Komplexes von Thoriumionen mit TTHA nicht genügend hoch, um die Reaktion des hohen Thoriumüberschusses mit dem Farbstoff zu verhindern; ebenso wurde festgestellt, daß jedoch durch die Gegenwart von TTHA das Entstehen der Farbverbindung des Th^{4+} so weit verlangsamt wird, daß beim Messen augenblicklich nach der Farbstoffzugabe U(VI)-Mikrogrammengen neben tausendfachem Thoriumüberschuß mit Erfolg bestimmt werden konnten.

In Abb. 3 wird die Zeitabhängigkeit der Färbungsintensität der Lösung in Abwesenheit von UO_2^{2+} bei verschiedener TTHA-Konzentration und verschiedenem pH-Wert veranschaulicht. Wie aus der Abhängigkeit hervorgeht, ist die Th^{4+} -

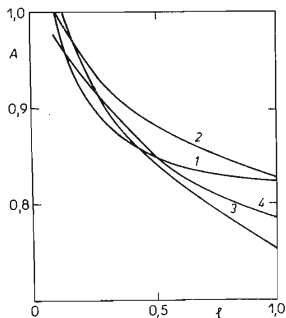


ABB. 1

Einfluß der Ionenstärke auf die Färbungsintensität des Komplexes von Uranylionen mit AZO

Kurve 1 Li^+ , 2 Na^+ , 3 K^+ , 4 NH_4^+ . Gegeben 50 μg U; Volumen 50 ml; pH 2,0.

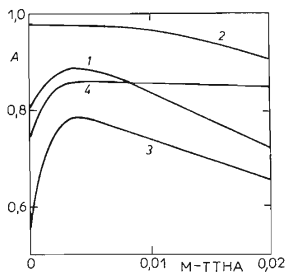


ABB. 2

Abhängigkeit der Färbungsintensität des U(VI)-AZO-Komplexes von der TTHA-Konzentration bei verschiedener Ionenstärke

Kurve 1 I 0,1; 0,2 ml AZO; 2 I 0,1; 0,5 ml AZO; 3 I 0,6; 0,2 ml AZO; 4 I 0,6; 0,5 ml AZO. Gegeben 50 μg U, Volumen 50 ml; pH 2,0.

Maskierung bei höherem pH-Wert wirkungsvoller. Da dieses Erfordernis mit dem für die Durchsetzung der maximalen Färbungsintensität des U(VI)-Komplexes in Widerspruch steht, wurde für die weitere Arbeit der pH-Wert 2,1 gewählt. Zur

TABELLE I
Uranbestimmung bei Thoriumüberschuß

Gegeben µg U(VI)	Gefunden % U in Gegenwart von Th ⁴⁺				
	0,23 mg	0,58 mg	2,3 mg	5,8 mg	23,2 mg
11,9	—	—	—	123,0 ^a 97,1 ^b	104,0 ^b 100,0 ^c
23,8	103,4 94,8 ^b	106,5 96,5 ^b	105,0 107,0 ^b	96,3 ^a 101,2 ^b	105,2 ^b 103,6 ^c
47,6	101,6 101,6 ^b	102,3 96,9 ^b	102,3 104,8 ^b	95,3 ^a 104,5 ^b	106,5 ^b 101,8 ^c
71,4	97,6 101,5 ^b	98,1 99,0 ^b	96,4 100,5 ^b	97,4 ^a 102,1 ^b	105,8 ^b 102,8 ^c
95,2	94,5 100,8 ^b	97,5 100,0 ^b	97,8 100,8 ^b	99,7 ^a 97,4 ^b	100,9 ^b 100,0 ^c
119,0	100,0 99,1 ^b	97,2 99,7 ^b	98,0 99,5 ^b	103,6 ^a 99,8 ^b	101,5 ^b 102,3 ^c

Medium 0,004M-TTHA pH 2,1; ^a 0,008M-TTHA, ^b 0,02M-TTHA, ^c pH 2,2; 0,02M-TTHA.

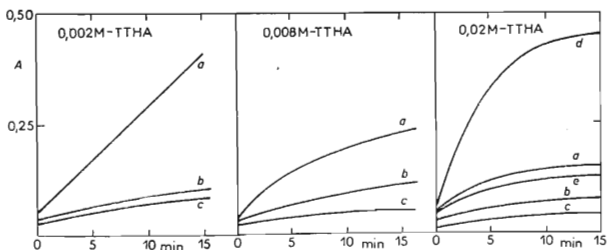


ABB. 3
Zeitverlauf der Reaktion von Th⁴⁺ mit AZO in Gegenwart von TTHA
Gegeben 5,8 mg Th⁴⁺; pH: a 1,8; b 2,0; c 2,2. Gegeben 23,2 mg Th⁴⁺; pH: d 2,0; e 2,2.
Volumen 50 ml; I 0,6.

Maskierung kann auch eine höhere TTHA-Konzentration (0,02M) dienen, da durch ihre Gegenwart die Empfindlichkeit der Uranbestimmung nicht wesentlich beeinflusst wird.

In der weiteren Phase wurde die Verwendbarkeit des neu vorgeschlagenen Verfahrens für die Uranbestimmung in Gegenwart von Thorium im Überschuß überprüft. Wie durch die in Tabelle I angeführten Werte aufgezeigt wird, können die Mikrogrammgehalte von Uran (11,9–110 µg) bestimmt werden: 1. In Gegenwart einer Thoriummenge bis 580 µg in 50 ml Lösung bereits im Medium von 0,004M-TTHA, wobei die Färbung der Lösung mindestens 10 Minuten beständig ist. 2. In Gegenwart von Thorium bis zu 2,3 mg genügt dieselbe TTHA-Konzentration, die Färbung muß jedoch unmittelbar nach Farbstoffzugabe gemessen und der Blindversuch abgelesen werden. Vorteilhafter ist die Verwendung einer höheren TTHA-Konzentration. 3. 5,8 mg Th^{4+} können bei Einhaltung der gleichen Technik bereits mit 0,008M-TTHA maskiert werden. 4. Extreme Thoriummengen von 23 mg müssen von TTHA in Konzentrationen von 0,02M maskiert werden, wobei sofort nach Zugabe des Farbstoffs gemessen und der Wert des Blindversuchs mit ungefähr der gleichen Thoriummenge ermittelt werden muß. Es ist vorteilhafter, beim pH-Wert von 2,2 zu arbeiten. Dieser Fall bedeutet bereits die direkte Bestimmung von 0,05% Uran in reinem Thorium.

Auf Grund der ermittelten Gesetzmäßigkeiten wird von uns für die Uranbestimmung in Thoriumsalzlösungen folgendes Verfahren empfohlen: Zur Lösung der mit 2 ml konz. HCl angesäuerten Probe (maximal 25 ml) in einem kleinen Becher werden (je nach dem Thoriumgehalt) 2–10 ml 0,1M-TTHA zugegeben; mittels 10 ml 2,5M Chloressigsäure und 5M-NaOH wird der pH-Wert 2,1 unter potentiometrischer Kontrolle eingestellt. Die Lösung wird in einen 50 ml-Meßkolben umgefüllt und nach Temperieren auf 25°C und Zugabe von 0,5 ml 0,25%iger AZO-Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt. Nach Durchschütteln wird die Absorbanz der Lösung in 40 mm-Küvetten bei 670 nm gegen eine nullwertige Lösung (die Färbung der weder Uran noch Thorium enthaltenden Lösung ist mehrere Stunden beständig) gemessen. Bei höherem Gehalt an Thorium muß die Absorbanz der ungefähr gleiche Menge enthaltenden Vergleichslösung ermittelt und die Korrektur durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden aus der Eichkurve bewertet, die aus den Absorbanzen der Standardlösungen mit einem Gehalt von 0–100 µg konstruiert wurde.

LITERATUR

1. Savvin S. B.: *Arsenazo III*. Atomizdat, Moskau 1966.
2. Némodruk A. A., Gluchova L. P.: *Ž. Anal. Chim.* 18, 93 (1963).
3. Motojima K., Yamamota T., Kato Y.: *Japan Analyst* 18, 208 (1969).
4. Šulcek Z., Sixta V.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.