

# UNTERSUCHUNG DER SPEKTROPHOTOMETRISCHEN U(VI)-BESTIMMUNG IN GEGENWART VON CHROMAZUROL S UND CETYLPYRIDINIUMBROMID

V. MALANÍK und M. MALÁT

*Institut für analytische Chemie,  
Karlsuniversität, 128 40 Prag 2*

Eingegangen am 26. September 1974

Es wurde die spektrophotometrische Bestimmung des sechswertigen Urans (0,2–1,35 p.p.m.) unter Verwendung von Chromazurol S und Cetylpyridiniumbromid ausgearbeitet. Die beschriebene Methode wurde mit vorangehender Uranseparation mittels Ionenaustauschers kombiniert.

Chromazurol S diente zur photometrischen Bestimmung einer Reihe von Metallen<sup>1</sup>, allerdings am häufigsten von Aluminium und Beryllium. In den letzten Jahren erwies es sich als vorteilhaft, einige photometrischen Bestimmungen durch Zugabe beispielsweise von Gelatine<sup>2–6</sup>, Cetyltrimethylammoniumbromid<sup>7–9</sup>, Zephyramin<sup>10–12</sup>, Carbäthoxypentadecyltrimethylammoniumbromid (Septonex)<sup>13</sup>, Hydroxydodecyltrimethylammoniumbromid<sup>14</sup> und Polyvinylalkohol<sup>15</sup> empfindlicher zu gestalten. Für die beschriebene Uranbestimmung mit Chromazurol S wurde das auch für die Empfindlichkeitserhöhung der Bestimmung von Be (zit.<sup>16</sup>), Al (zit.<sup>17</sup>), Rh (zit.<sup>18</sup>), Th und Cr (zit.<sup>19</sup>) geeignete Cetylpyridiniumbromid gewählt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparate und Chemikalien

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Spektrophotometers „Uvispek“ (Rank Precision Industries, England) oder des Zeiss-Apparates „Spekol“ in Küvetten mit einem Innendurchmesser von 1,00 cm durchgeführt. Die Lösungsazidität wurde mit Hilfe des pH-Meters „PHM 22“ (Radiometer, Kopenhagen) gemessen.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung dienten  $10^{-3}$  M Lösungen von Uranylacetat, Chromazurol S (CAS, Merck) und Cetylpyridiniumbromid (CPB, Lachema). Zur Einstellung des geforderten pH-Wertes kam ein Acetatpuffer zur Anwendung. Die Ionenstärke wurde mittels einer Lösung von 2M-KNO<sub>3</sub> oder eines Gemisches von 1M-HCl und 1M-NH<sub>3</sub> eingestellt. Das aus natürlichem Material stammende Uran wurde mittels des Ionenaustauschers Amberlite IRA 400 mit einer Körnung von 100–200 Siebmaschen separiert. Bei den übrigen Chemikalien handelte es sich um analysenreine Präparate.

## ERGEBNISSE

*Untersuchung der U(VI)-Reaktion mit CAS und CPB*

Die Lösung von CAS (siehe<sup>20</sup>) wird beim pH-Wert von 4,75 orangegelb gefärbt und die Färbung ändert sich auch nach Zugabe der Lösung von sechswertigem Uran nicht, so daß beide Lösungen ein vollkommen übereinstimmendes Absorptionsspektrum aufweisen (Abb. 1, Kurve 1). Das Spektrum von CAS ändert sich jedoch in Gegenwart von CPB, wobei sich das Absorptionsmaximum nach den kürzeren Wellenlängen hin verschiebt (Kurve 2), und nach Einstellung der Ionenstärke der Lösung ( $I\ 0,14$ ) färbt sich die Lösung rot mit einem Maximum bei 520 nm (Kurve 3). Die Lösung enthält U(VI) und CAS und zeigt, ebenfalls auf die Ionenstärke 0,14 eingestellt, in Gegenwart von CPB eine markante Verschiebung des Absorptionsmaximums nach den längeren Wellenlängen hin und gleichzeitig auch eine hohe Absorbanz (Kurve 4). Der gebildete Komplex hat zwei Absorptionsmaxima, das erste höhere bei 625 nm ( $\epsilon\ 72000$ ), das zweite niedrigere bei 660 nm ( $\epsilon_{660}\ 58\ 500$ ). Diese Tatsache steht in Widerspruch zur Feststellung von Leong<sup>21</sup>, der nur ein Absorptionsmaximum bei 625 nm anführt.

Die Absorbanz des gefärbten Komplexes ändert sich in pH-Grenzen von 4,1–5,5 nicht. Für die weitere Arbeit wurde der pH-Wert von 4,7 gewählt (Abb. 2, Kurve 1).

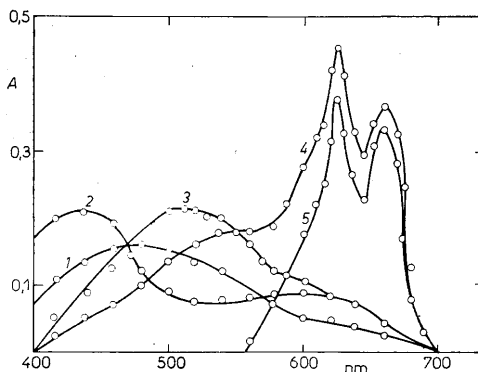
Wie die Messung der Absorbanzabhängigkeit von der CAS-Konzentration zeigt, ist der vierfache Überschuß des Reagens gegenüber der Urankonzentration maximal und gerade noch entsprechend (Kurve 2). Bei höherem CAS-Überschuß wird die zu messende Lösung trüb, weshalb bei allen weiteren Versuchen mit einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-5}\text{M}$  CAS gearbeitet wurde.

Die CPB-Konzentration gilt für die untersuchten Reaktionen prinzipiell. Wie die Kurve 3 in Abb. 2 zeigt, erweist sich der Wert  $1,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$  bereits als optimal, im weiteren Teil der Arbeit wurde die Konzentration  $1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$  herangezogen. Der An-

ABB. 1

Absorbanzkurven des Komplexes und seiner Komponenten

Kurve 1 U(VI) + CAS, 2 CAS + CPB,  
3 CAS + CPB, 4 U(VI) + CAS + CPB,  
5 Differenzkurve 4–3.  $c_{\text{CAS}} = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$ ,  
 $c_{\text{U(VI)}} = 5 \cdot 10^{-6}\text{M}$ ,  $c_{\text{CPB}} = 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  
 $I\ 0,14$  (Kurve 3 und 4), pH 4,75.



fangsverlauf dieser Abhängigkeit weist auf die Möglichkeit der PCB-Bestimmung bei Konzentrationsbedingungen von U(VI) und CAS bis zur Konzentration von ungefähr  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  CPB hin.

Der Farbkomplex färbt sich bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) während ungefähr 15 Minuten zufriedenstellend, die Durchführung der eigentlichen Messung wird nach 20–30 Minuten empfohlen. Sowohl die Absorbanzabhängigkeiten von der CAS- und CPB-Konzentration, sowie die Temperatur- und Zeitabhängigkeiten der Komplexfärbung stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von Leong. Es wurde auch der Einfluß der Ionenstärke der Lösung untersucht, wobei gefunden wurde, daß sich der Absorbanzwert in Grenzen von  $I = 0,1 - 0,4$  nicht ändert; alle beobachteten Abhängigkeiten wurden aus praktischen Gründen beim Wert von  $I = 0,14$  gemessen. Der dekadische Molabsorptionskoeffizient des Komplexes sinkt mit steigender Ionenstärke. Das Verhältnis U(VI) : CAS im Komplex wurde mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen sowie der Molar- und Neigungsverhältnisse untersucht, wobei kein einheitliches Verhältnis gefunden wurde<sup>22</sup>; in allen Fällen handelte es sich um ein zwei- bis dreifaches Verhältnis von CAS : U(VI). Wurden diese Versuche mit vollkommen reinem, mittels präparativer Papierchromatographie hergestelltem CAS durchgeführt<sup>23</sup>, wurde bei allen Methoden das Verhältnis 1 : 1 gefunden<sup>24</sup>.

### Uranbestimmung

Zur eigentlichen Uranbestimmung wurde die Funktionsabhängigkeit der Lösungsabsorbanz von der steigenden Urankonzentration untersucht. Es wurde gefunden, daß das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von  $0,2 - 1,35 \mu\text{g/ml}$  Lösung erfüllt ist. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt  $\pm 1\%$ .

Die U(VI)-Reaktion mit CAS und CPB ist nicht selektiv und die Bestimmung wird von einer Reihe von Elementen gestört, und zwar von Al, Be, Th, Fe(III), Ga(III)

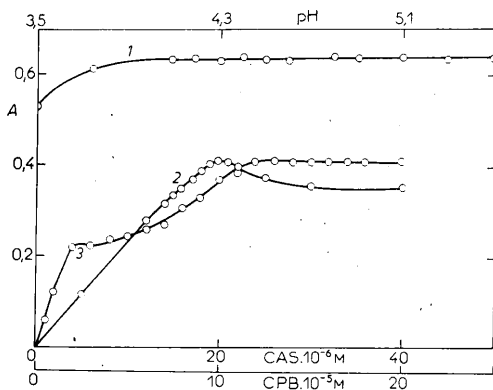


ABB. 2

Abhängigkeit der Komplexbildung vom pH-Wert und der CAS- und CPB-Konzentration

Kurve 1  $c_{\text{CAS}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $c_{\text{U(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $c_{\text{CPB}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; 2  $c_{\text{CPB}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; 3  $c_{\text{CAS}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ; 2 und 3  $c_{\text{U(VI)}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ; pH 4,7,  $I = 0,14$ , gemessen gegen die Blindlösung. Sämtliche Messungen wurden bei der Wellenlänge 625 nm durchgeführt.

und Cu im Verhältnis 1 : 1, von Rh und La beim über 1 : 25 liegenden Verhältnis. Die Bestimmung ist durchführbar in Gegenwart von überschüssigen In und Mn(II) 150 : 1 und in Gegenwart von Co, Ni, Pb, Cd, Ag, Ca, Sn, Ba, Mg, Tl, K, Li, Na, Mo(VI) und Cr(III) (nur bis 20°C) 1000 : 1. Im gleichen Überschuß stört auch die Gegenwart von Ascorbin- und Weinsäure nicht. Im hundertfachen Überschuß können auch  $F^-$ ,  $SCN^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  und Äthylendiamintetraessigsäure zugegen sein. Vollständig stören  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , Zitronen- und Oxalsäure. Diese Angaben stimmen mit denen von Leong fast überein.

Mit Rücksicht auf den störenden Einfluß einer Reihe von Elementen und auf die Tatsache, daß die U(VI)-Reaktion mit CAS und CPB im mäßig sauren Medium verläuft, wurde für die vorangehende Separation des Urans ein solcher Vorgang gesucht, bei dem die Lösung der Probe nach der Trennung weder ein übermäßiges Volumen aufweist, noch merklich sauer ist und die eine leicht durchführbare Modifikation für die erforderlichen Reaktionsbedingungen gestattet. Von den untersuchten Möglichkeiten für den gegebenen Fall erwies sich schließlich die Trennung des U(VI) mittels des Ionenaustauschers Amberlite IRA 400 nach Fischer und Kunin<sup>25</sup> als entsprechend. Beim pH-Wert von 1,5 ( $H_2SO_4$ ) werden mit dem Ionenaustauscher in Sulfatform die Anionenkomplexe  $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$  und  $[UO_2 \cdot (SO_4)_3]^{4-}$  quantitativ sorbiert; gleichzeitig werden auch Molybdate und Wolframate sorbiert, der Störeinfluß des Fe(III),  $VO_3^-$  und  $Cr_2O_7^{2-}$  wird mittels Durchperlens der Probe mit gasförmigem Schwefeldioxid beseitigt; die reduzierten Formen werden bereits nicht mehr sorbiert. Zur Elution des Urans aus der Austauschersäule genügt dann bereits 1M Chlorwasserstoffsäure, so daß die Lösungsreaktion leicht eingestellt werden kann.

### Separation

Die Uran enthaltende Lösung der Probe wird 5 Minuten mit Schwefeldioxid durchperlt, worauf sie nach Einstellung der Azidität mittels verdünnter Schwefelsäure auf den pH-Wert von 1,5 eine 12 cm lange Austauscherkolonne mit einem Innendurchmesser von 0,7 cm (Durchfluß 2,5 ml/min) durchläuft; die Kolonne wird sukzessive mit 100 ml 0,03M- $H_2SO_4$  und 100 ml redestilliertem Wasser gewaschen. Die Uran-elution wird mit 1M-HCl in einen 50 ml-Meßkolben durchgeführt (Lösung A). Weitere 50 ml 1M-HCl, die die Kolonne durchliefen, dienen als Blindlösung (Lösung B).

### Bestimmung

2,5 ml Lösung A (max. 60  $\mu g$  U) werden mit 2,0 ml  $1 \cdot 10^{-3}M$  CAS versetzt und die Lösung wird mit 1M- $NH_3$  neutralisiert, bis die violettrote Tönung in Gelb übergeht (Farbumschlag des CAS), worauf nach Zugabe von 10 ml Acetattuffer und 0,75 ml  $1 \cdot 10^{-2}M$  CPB mit redestilliertem Wasser auf ein Volumen von 50,0 ml aufgefüllt wird. Nach 30 Minuten wird die Lösung bei 625 nm gegen die auf gleiche Weise eingestellte Lösung B gemessen.

Für die Eichkurve wird die maximal 60 µg U(VI) enthaltende Lösung auf den pH-Wert von 4–5 eingestellt, worauf man nach Zugabe von 2,0 ml CAS-Lösung ( $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) auf gleiche Weise wie oben angeführt, fortfährt.

Das Verfahren diene praktisch zur Uranbestimmung in einer Grundwasserprobe, wobei ein Gehalt von 0,214 mg/l gefunden wurde. Mit Rücksicht auf die sehr schwere Zugänglichkeit von Uran enthaltendem Wasser wurde nur eine Bestimmung durchgeführt. Die an einem anderen Arbeitsplatz mit Arsenazo III durchgeführte Analyse der Probe gab den Wert 0,244 mg/l. Die oben beschriebene Methode weist auf eine neue Möglichkeit der Uranbestimmung und deren praktische Nutzenanwendung hin.

#### LITERATUR

1. Malát M.: *Absorpční anorganická fotometrie*. Academia, Prag 1973.
2. Malát M.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 187, 404 (1962).
3. Malát M.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 201, 262 (1964).
4. Malát M., Zelinka J.: *Mikrochim. Acta* 1966, 228.
5. Malát M., Hrachovcová M.: *diese Zeitschrift* 29, 1503 (1964).
6. Suk V., Němcová I., Malát M.: *diese Zeitschrift* 30, 2538 (1965).
7. Bailey B. W., Chester J. E., Dagnall E. M., West T. S.: *Talanta* 15, 1359 (1968).
8. Chester J. E., Dagnall R. M., West T. S.: *Talanta* 17, 13 (1970).
9. Shijo Y., Takeuchi T.: *Japan Analyst* 17, 61, 323, 1519 (1968).
10. Horiuchi Y., Nishida H.: *Japan Analyst* 17, 756, 1325, 1486 (1968).
11. Horiuchi Y., Nishida H.: *Japan Analyst* 18, 180, 694, 850 (1969).
12. Ozava T.: *Japan Analyst* 18, 745 (1969).
13. Suk V., Jaroš M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
14. Shijo Y., Takeuchi T.: *Japan Analyst* 17, 1192 (1968).
15. Škrdlík M., Havel J., Sommer L.: *Chem. Listy* 63, 939 (1968).
16. Pavlík P., Ditz J., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
17. Moravcová A., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
18. Duchková H., Čermáková L., Malát M.: *Anal. Lett.* 8, 115 (1975).
19. Valchová D., Holeček O., Malát M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
20. Malát M.: *Anal. Chim. Acta* 25, 289 (1961).
21. Leong C. L.: *Anal. Chem.* 45, 201 (1973).
22. Malaník V.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1971.
23. Malaník V., Malát M.: *Anal. Chim. Acta* 76, 464 (1975).
24. Malaník V.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1973.
25. Fisher S., Kunin R.: *Anal. Chem.* 45, 400 (1957).

Übersetzt von K. Grundfest.