

BADANIE I OCENA PRECYZJI METODY JODOMETRYCZNEJ ORAZ WAGOWEJ OZNACZANIA URANU W MINERALACH URANOWYCH

UKD 550.84:543.242.3+543.21:546.781:549.781.7:550.93:546.815

Przy oznaczaniu wieku bezwzględnego dla chronologii geologicznej metodą ołowiovą zachodził konieczność bardzo dokładnego oznaczenia zawartości uranu w minerałach uranowych. W celu dokonania wyboru odpowiedniej metody przeprowadzono porównawcze badanie statystyczne następujących metod: jodometrycznej i wagowej z 8-hydroksychinoliną. Badania przeprowadzono na czystej smółce uranowej, zawierającej oprócz uranu: Pb, Th, Fe, Ca i nieznaczne ilości innych metali.

METODA JODOMETRYCZNA

Zastosowano wprowadzić mniej znaną metodę jodometryczną, lecz dającą bardzo ostre przejście zakończenia miareczkowania. Oparto się na metodzie podanej przez Goriusziną i Arczakową (1), polegającą na bezpośrednim strąceniu z badanego roztworu uranu w postaci arsenianu uranylowego (UO_2HAsO_4) i jodometrycznym miareczkowaniu związanego z uranem AsO_4^{3-} . Autorki zbadały warunki strącania na czystych roztworach odpowiednich soli.

Otrzymane tą metodą wyniki zawartości uranu w smółkach wykazały zbyt duży rozrzut. Duży współczynnik przeliczeniowy odpowiadający (1 ml 0,025 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2,98$ mg U powoduje, iż nieznaczne odchylenia w toku analizy wywołują znaczne różnice w wynikach. Z tego powodu na podstawie przeprowadzonych badań wprowadzono bardziej precyzyjny tok postępowania gwarantujący większą powtarzalność wyników.

1) Zamiast zalecanego przez Goriusziną i Arczakową ustalania kwasowości roztworu za pomocą papierka kongo na $\text{pH} \sim 3$, zastosowano bufor octanowy o pH 3,6.

2) Otrzymany metodą G.-A. osad UO_2HAsO_4 był bardzo drobnokrystaliczny, łatwo przechodzący przez

sączek. Wprowadzone zapoczątkowanie strącania osadu najpierw w temperaturze niskiej ($6^\circ\text{--}7^\circ$), a następnie wysokiej, daje osady zawsze grubokrystaliczne, łatwo odsączalne.

3) Miareczkowanie tiosiarczanem sodowym o tak niskiej normalności wymaga specjalnego postępowania. Najlepsze wyniki na uran otrzymano przy ustalaniu miana tiosiarczanu sodowego w warunkach podobnych do warunków miareczkowania AsO_4^{3-} związanego z UO_2^{2+} . A więc użycie takiej samej ilości dodanego kwasu solnego oraz jodku potasowego pozwala otrzymać dobre wyniki nawet w przypadku stosowania niezbyt czystych odczynników (kwasu solnego zawierającego chlor i jodku potasowego zawierającego jodanem).

4) Do odmierzenia ilości badanego roztworu z kolb miarowych zastosowano biuretę, ponieważ nawet skalibrowana z kolbą miarową pipeta nie gwarantowała potrzebnej dokładności.

Opis metody

Odczynniki:

1. Bufor octanowy ($\text{pH} = 3,6$):
/przygotowuje się wg Kalendarza Chemicznego cz. I, str. 1710 z roku 1954: 18,5 ml 0,2 m kwasu octowego i 1,5 ml 0,2 m octanu sodowego ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)/.
2. Arsenian sodowy: Na_2HAsO_4 20% roztwór wodny.
3. Jodek potasowy: KJ 30% roztwór wodny.
4. Tiosiarczan sodowy $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 0,025 n roztwór. Przygotowanie: 12,5 g tiosiarczanu sodowego rozpuszcza się w świeżo przygotowanej i ostudzonej wodzie destylowanej i rozcieńcza do kreski w kolbie miarowej o pojemności 2 litrów, następnie dodaje się 0,2 g Na_2CO_3 oraz 2 ml alkoholu amyloвого.

- Dwuchromian potasowy $K_2Cr_2O_7$ — 0,025 n roztwór. Przygotowanie: 245,2 mg dwuchromianu potasowego wysuszonego w temperaturze $130^\circ C$, rozpuszcza się w wodzie i dopełnia do 200 ml wodą destylowaną.
- Nastawianie miiana tiosiarczanu sodowego na dwuchromian potasowy. Do kolby stożkowej z dotartym korkiem o objętości 250 ml odpipetowuje się 14,00 ml 0,025 n dwuchromianu potasowego (ta ilość odpowiada 41,72 mg U). Dodaje się 10 ml jodku potasowego 30% i 60 ml kwasu solnego (1:3). Po dokładnym zmieszaniu pozostawia w ciemności na 30 minut, następnie miareczkuje roztworem tiosiarczanu sodowego ciągle mieszając, aż brunatna barwa roztworu zmieni się w żółtozieloną. Następnie dodaje się 2 ml skrobi i miareczkuje, aż do chwili przejścia barwy roztworu z niebieskiej w jasnozieloną.
- Skrobia 0,5% roztwór wodny.
- Wersenian dwusodowy — 15% roztwór wodny.
- Octan amonowy — 50% roztwór wodny.

Wykonanie oznaczenia.

Próbkę smółki uranowej w ilości 0,500 g rozpuszcza się w 10 ml kwasu azotowego (1, 4) z dodatkiem kilku kropel wody utlenionej w zlewce o objętości 250 ml i odparowuje do sucha. Po całkowitym rozłożeniu pozostałość rozpuszcza się w ok. 70 ml gorącej wody zakwaszonej kwasem azotowym. Odsąca się przez gęsty sączek do kolby miarowej o objętości 200 ml. Sączek przemywa się gorącą wodą zakwaszoną kwasem azotowym. Zawartość kolby uzupełnia się wodą do kreski. Roztwór z kolby miarowej odmierza się dokładnie za pomocą biurety, trzykrotnie po 20 ml — do zlewki o objętości 250 ml (w odmierzonej ilości zawartość uranu powinna wynosić 30–40 mg). Rozcieńcza się wodą destylowaną do 40 ml, dodaje 5 ml 15% wersenianu sodowego, 20 ml buforu octanowego i 5 ml 50% octanu amonowego. Następnie zawartość zlewki oziębia się na łaźni lodowej do temperatury $6-7^\circ$ i dodaje kroplami 10 ml 20% arsenianu sodowego stale mieszając, aż do pojawienia się pierwszych śladów osadu. Następnie zlewkę z roztworem ogrzewa do zagotowania. Po zagotowaniu przenosi się zlewkę na łaźnię wodną i na wrzącej łaźni wodnej pozostawia przez 2 godziny.

Na drugi dzień odsąca się osad przez gęsty sączek i przemywa kilkakrotnie (6–8 razy) 1% roztworem azotanu amonowego. Osad powinien być bardzo dobrze wymyty od arsenianu. Strumieniem kwasu solnego (1:3) w ilości 70 ml spłukuje się osad z sączka do zlewki, a następnie przenosi roztwór do kolby stożkowej o obj. 250 ml z doszlifowanym korkiem. Do kolby z roztworem dodaje się 10 ml 30% roztworu jodku potasowego i po upływie 30 minut (kolbę przez ten czas trzyma się w ciemności) miareczkuje tiosiarczanem sodowym w sposób podany w p. 6, jak przy ustalaniu miiana.
1 ml 0,025 n $Na_2S_2O_3 = 2,98$ mg U.

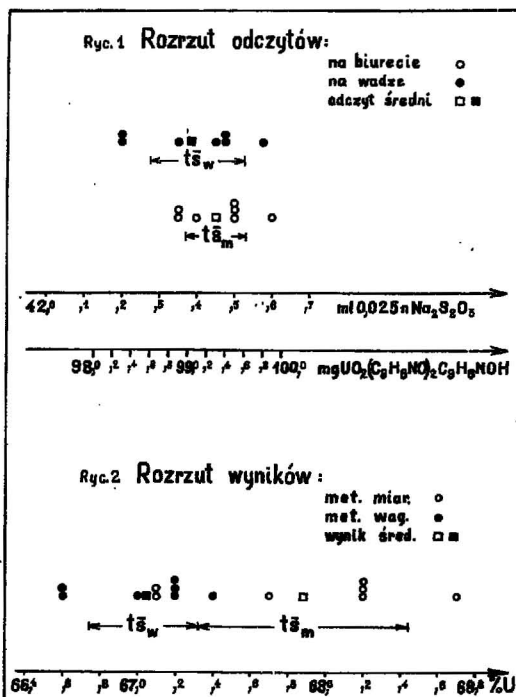
$$\%U = \frac{a \cdot M \cdot 2,98 \cdot 100}{50} = 5,96 \cdot a \cdot M$$

gdzie: a — ilość tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania w ml,

M — miiano roztworu 0,025 n $Na_2S_2O_3$.

METODA WAGOWA Z 8-HYDROKSYCHINOLINĄ

Stosowane dotychczas metody nie pozwalały na bezpośrednie strącenie uranu za pomocą 8-hydroksychinolinny z roztworów zawierających również inne metale. Oparcie się w tej pracy na badaniach L. C. Howicka i T. Rihsa (2) oraz R. J. Magge'a i L. Gordona (3, 4) pozwoliło opracować szybki i prosty tok postępowania do bezpośredniego oznaczenia uranu w smółce uranowej, bez oddzielania Pb, Th, Mg i innych towarzyszących metali. 8-hydroksychinolina daje wprawdzie z UO_2^{2+} trzy związki (3, 4) w zależności od pH roztworu, z którego przeprowadza się strąca-



nie, lecz strącanie z homogenicznego roztworu w obecności wersenianu i utrzymanie kwasowości przesącza w granicach 5,8–6,0 daje gwarancję otrzymania grubokryształicznego i czystego osadu o wzorze $UO_2(C_8H_7ON)_2 \cdot C_8H_7ON$. Otrzymany osad koloru ciemnoczerwonego ma stosunkowo niski współczynnik przelicznosciowy na uran wynoszący 0,3384.

Na podstawie przeprowadzonych prób ustalono, że pH roztworu przygotowanego do strącania uranu 8-hydroksychinoliną powinno doprowadzać się do 6,7–6,8, aby następnie w przesącza utrzymać poziom pH w granicach 5,8–6,0, gwarantujący wg H.-R. (2) i M.-G. (3, 4) stały skład otrzymanego chelatu uranylowego. Nastawianie pH najlepiej przeprowadzać za pomocą roztworu octanu sodowego i kończyć roztworem wodorotlenku sodowego, aby nie wprowadzać przeszkadzających nadmiernych ilości soli amonowych.

Opis metody.

Odczynniki:

- 8-hydroksychinolina 1% roztwór acetonowy.
- Wersenian dwusodowy — 0,1 m roztwór wodny. (37,2 g wersenianu rozpuszcza się w wodzie destylowanej i dopełnia w kolbie o obj. 1 litra do kreski).
- Octan amonowy 0,5 m roztwór wodny. (38,5 g octanu amonowego rozpuszcza się w wodzie destylowanej i dopełnia w kolbie o obj. 1 litra do kreski).

Wykonanie oznaczenia.

Próbkę smółki uranowej w ilości 0,5000 g rozpuszcza się w 10 ml kwasu azotowego (1,4) z dodatkiem kilku kropli wody utlenionej w zlewce o obj. 250 ml i odparowuje do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w ok. 70 ml gorącej wody zakwaszonej kwasem azotowym i zagotowuje. Następnie odsąca się przez gęsty sączek do kolby miarowej o objętości 200 ml. Sączek przemywa się gorącą wodą zakwaszoną kwasem azotowym. Do kolby dodaje się 60 ml 0,1 m roztworu wersenianu i dopełnia wodą destylowaną do kreski.

Część roztworu przenosi się do biurety (skalibrowanej z kolbką) i odmierza dokładnie 3 razy po 20 ml roztworu. Ilość odmierzonego roztworu reguluje się w ten sposób, aby zawartość uranu wynosiła ok. 25 mg. Roztwór przeniesiony z biurety do zlewki o obj. 250 ml rozcieńcza się wodą do objętości ok. 40 ml i neutralizuje za pomocą nasyconego roztworu octanu

Tabela I

WYNIKI BADAŃ STATYSTYCZNYCH POMIARÓW W ml i mg

Metoda	L. p.	Zaw. U X_i	Odchylenie standardowe S poj. pomiaru	Odchylenie standardowe \bar{S} średniej	Współczynnik zmienności $v = \pm \frac{\bar{S} \cdot 100}{\bar{X}}$	Błąd względny poj. pomiaru $\frac{S \cdot 100}{\bar{X}}$	Wynik oznaczenia i granice prze- działu ufności $= \bar{X} \pm (tS)$ $t(\gamma) = 2,45$
miareczkowa	1.	12,50 ml	$\pm 0,093$ ml	$\pm 0,032$ ml	$\pm 0,25\%$	$\pm 0,75\%$	12,45 ml $\pm 0,08$
	2.	12,40					
	3.	12,50					
	4.	12,35					
	5.	12,35					
	6.	12,60					
	7.	12,50					
	$\bar{x} =$	12,45 ml					
wagowa	1.	99,4 mg	$\pm 0,503$ mg	$\pm 0,19$ mg	$\pm 0,19\%$	$\pm 0,50\%$	99,1 mg $\pm 0,5$
	2.	98,3					
	3.	98,9					
	4.	98,3					
	5.	99,4					
	6.	99,8					
	7.	99,3					
	$\bar{x} =$	99,06 mg					

sodowego i na zakończenie, kilkoma kroplami 10 n roztworu wodorotlenku sodowego doprowadza się pH do prawie 6,7—6,8 (pH ustala się za pomocą pehametru). Po nastawieniu pH dodaje się wody do objętości 75 ml, a następnie 50 ml acetonu, 10 ml 1% roztworu 8-hydroksychinolinu i 10 ml 0,5 m octanu amonowego. Ogrzewa na łaźni wodnej w temperaturze 70—75°C przez około 3 godz. aż do całkowitego odparowania acetonu (sprawdza się na zapach). Wytrącony osad koloru czerwonego po ostudzeniu do temperatury pokojowej odsacza się przez uprzednio zważony tygiel Schotta Nr 4.

Osad przemywa się 4 razy 10 ml wody destylowanej i suszy przez 4 godziny w suszarce w temperaturze 135°C. Wyszuszone osad waży się w postaci $UO_2(C_8H_6ON)_2 \cdot C_8H_6ON$. Mnożnik na uran = 0,3384.

$$\%U = \frac{a \cdot 0,3384 \cdot 100 \cdot 10}{0,5} = 0,6768 \cdot a$$

gdzie:

a — ciężar osadu w mg.

STATYSTYCZNE PORÓWNANIE METODY MIARECZKOWEJ I WAGOWEJ

W celu porównania precyzji obu metod oznaczono zawartość uranu w serii próbek smółki uranowej, metodą miareczkową i wagową. W każdej serii wykonano 7 oznaczeń. W obu przypadkach do analizy brano 0,5 g odważkę, a z niej $\frac{1}{10}$ część do bezpośrednie-

go pomiaru. Na podstawie uzyskanych wyników średnich, obliczono parametry charakteryzujące precyzję metody (odchylenie standardowe pojedynczego pomiaru — S, odchylenie standardowe średniej — \bar{S} , współczynnik zmienności v , błąd względny i granice przedziału ufności przy prawdopodobieństwie 0,95). Wyniki ilustruje tabela badań statystycznych I i II.

Ponieważ w obu przypadkach ostateczne wyniki otrzymuje się po wykonaniu pewnej ilości przeliczeń (mnożnik na uran i przeliczenia na procenty), przeprowadzono również porównanie tych samych parametrów dla wykonanych pomiarów. W przypadku metody miareczkowej wzięto za podstawę ilości mililitrów użyte do miareczkowania (z dokładnością

odczytu do 0,05 ml za pomocą biurety), a w przypadku metody wagowej — ilości miligramów chelatu uranowego (z dokładnością ważenia do 0,2 mg). Wyniki ilustruje tabela badań statystycznych I. Obydwie metody nie wykazują błędów systematycznych, co ułatwia przeprowadzenie ocen porównawczych.

Jak wynika z danych tabeli II metoda wagowa jest metodą obciążoną mniejszymi błędami przypadkowymi, a więc posiada większą precyzję niż metoda miareczkowa, której precyzja jest ok. 2 razy mniejsza. Z drugiej jednak strony rozpatrując wyniki tabeli I mamy odwrotną sytuację w przypadku odchylenia standardowego średniej i przedziału ufności. Metoda miareczkowa ma mniejsze odchylenie standardowe i mniejszy przedział ufności niż metoda wagowa (ryc. 1 i 2).

A więc metoda miareczkowa jest metodą, która może być bardziej precyzyjnie wykonana (dokładniejsze miareczkowanie) od metody wagowej, przy której błędy odważania do czwartego miejsca po przecinku, z dużą dokładnością, są nie do uniknięcia przy posługiwaniu się normalnymi wagami analitycznymi. Dopiero rodzaj mnożnika powoduje, że metoda wagowa jest metodą korzystniejszą z punktu widzenia precyzji ostatecznych wyników. Bardzo niekorzystny mnożnik dla metody miareczkowej obniża jej precyzję w porównaniu z metodą wagową. Zatem dla potrzeb chronologii geologicznej bardziej nadaje się do oznaczania uranu w minerałach uranowych metoda wagowa z 8-hydroksychinoliną.

LITERATURA

- Gorduszina W. G., Arczakowa T. A. — Nowy objemny metod opredielenia urana. Zaw. Łab. 25, nr 7, 1959.
- Howick L. C., Rihs T. — Precipitation from mixed solvents — V. Uranium 8-hydroxyquinolate. Talanta, 11, 1964.
- Magee R. J., Gordon L. — Reflectance spectra of two solvated uranium 8-hydroxyquinolates. Ibidem 12, 1965.
- Magee R. J., Gordon L. — Infrared spectra of chelate compounds — IV. A study of the uranyl chelates of 8-hydroxyquinoline in the region 5000 — 250 cm^{-1} . Ibidem 12, 1965.

Tabela II

WYNIKI BADAŃ STATYSTYCZNYCH ZAWARTOŚCI URANU

Metoda	L. p.	Zaw. U X_i	Odchylenie standardowe S poj. pomiaru	Odchylenie standardowe \bar{S} średniej	Współczynnik zmienności $V = \pm \frac{\bar{S} \cdot 100}{\bar{X}}$	Błąd względny poj. pomiaru $\frac{S \cdot 100}{\bar{X}}$	Wynik oznaczenia i granice prze- działu ufności $= \bar{X} \pm (tS)$ $t_{(7)} = 2.45$
miarczkowa	1.	67,7%	$\pm 0,61\%$	$\pm 0,23\%$	$\pm 0,34\%$	$\pm 0,9\%$	$67,88\% \pm 0,56$
	2.	66,2					
	3.	66,7					
	4.	68,2					
	5.	67,1					
	6.	67,1					
	7.	68,2					
	$\bar{x} =$	67,88%					
wagowa	1.	67,2%	$\pm 0,29\%$	$\pm 0,12\%$	$\pm 0,16\%$	$\pm 0,43\%$	$67,03\% \pm 0,29$
	2.	66,6					
	3.	67,0					
	4.	66,6					
	5.	67,2					
	6.	67,4					
	7.	67,2					
	$\bar{x} =$	67,03%					

SUMMARY

To increase precision of the method of uranium determination in uranium minerals iodometric, titrimetric and weight methods were ameliorated with the aid of 8-hydroxychinoline. Statistical examinations have proved that precision of weight method is greater (standard deviation of mean value = $\pm 0.12\%$) than that of titrimetric method (standard deviation of mean value = $\pm 0.23\%$).

РЕЗЮМЕ

Для повышения точности метода определения урана в урановых минералах были усовершенствованы методы иодометрического титрования и весовой с 8-гидроксикинолином.

Проведенные статистические определения показали, что весовой метод (стандартное отклонение средней равно $\pm 0,12\%$) отличается большей точностью от титрометрического метода (стандартное отклонение средней равно $\pm 0,23\%$).