

# METODY OKRESLANIA MAŁYCH IŁOŚCI URANU W RUDACH

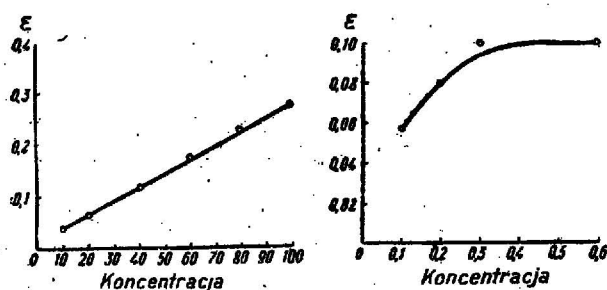
**R**OZWÓJ METOD określania małych ilości uranu w rudach i innych surowcach mineralnych odbywał się w Akademii Nauk ZSRR tak samo jak za granicą. Najpierw były stosowane klasyczne metody oznaczania uranu i oddzielania go od innych pierwiastków, następnie zostały ulepszone i wreszcie częściowo lub całkowicie zastąpione nowymi, doskonalszymi metodami. W niniejszym referacie\* są przedstawione prace dotyczące metod analizy chemicznej. Rozwojowi metod fizycznych i fizyczno-chemicznych jest poświęcony osobny referat.

\* Praca P. N. Paleja jest przekładem z wydaw. pt.: Исследования в области геологии, химии и металлургии. «Доклады советской делегации на международной конференции по мирному использованию атомной энергии», Женева 1955. Изд. АН СССР 1955. (red.)

## KOLORYMETRYCZNE METODY OZNACZANIA URANU

Reakcja prowadząca do tworzenia się żółtego zabarwienia (naduranianów) z wodą utlenioną w środowisku alkalicznym, mimo niewielkiej czułości została dokładnie poznana i przez szereg lat była stosowana w ZSRR do analizy ubogich rud przede wszystkim dlatego, że dopuszcza stosowanie prostej obróbki produktów rozkładu rudy dla oddzielenia uranu od większości towarzyszących pierwiastków (W. M. Zwienigorodska). Jednakże istotne trudności, występujące przy oczyszczaniu niezbędnym dla oddzielenia szeregu pierwiastków zakłócających jej przebieg (np. miedzi, wanadu, molibdenu i in.) doprowadziły do prawie całkowitego zaniechania tej reakcji i zastąpienia jej innymi.

Reakcja prowadząca do tworzenia się żelazocjanku uranu jest bardziej czuła, lecz koloidalne roztwory tego związku zachowują się zgodnie z prawem Beera jedynie przy określonych warunkach (11). S. Z. Siniakowa i N. S. Kłassowa stwierdziły, że przy stężeniu żelazocjanku 0,02 mola i 0,05 mola kwasu azotowego po 15 minutach od chwili dodania odczynników ekstynkcja mierzona na fotometrze uniwersalnym z zielonym filtrem (496 mμ) jest wprost proporcjonalna do stężenia uranu przy jego zawartości 10–100 γ w 25 ml (ryc. 1).



Ryc. 1. Zależność ekstynkcji roztworów żelazocjanku od stężenia uranu (w γ na 25 ml)

Ryc. 2. Zależność ekstynkcji roztworów uranylu od stężenia kwasu askorbinowego (w γ na 50 ml)

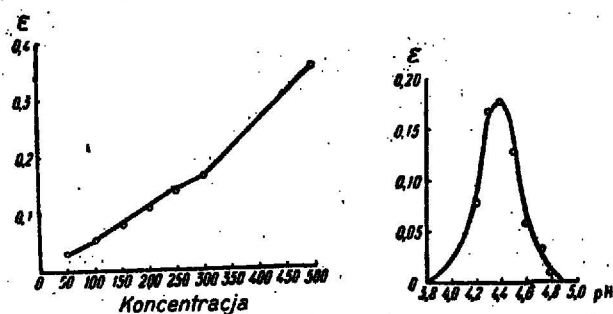
Obecność żelaza w roztworze w ilościach do 10% w stosunku do ilości uranu i wanadu do 5% nie wpływa na wynik oznaczenia. Dokładność wynosi  $\pm 3\%$ . Metoda ta jest stosowana jako kontrolna w produkcji, jednakże przy analizie jej zastosowanie jest ograniczone.

U. P. Bielaja przeprowadziła badania nad reakcją uranu z kwasem l-askorbinowym; daje on nietrwały związek. Maksimum zabarwienia następuje jedynie w przypadku użycia znacznego nadmiaru odczynnika. Przy pomiarze na fotometrze uniwersalnym z filtrem fioletowym (436 mμ) ekstynkcji roztworu, zawierającego 15 U w 1 ml, potrzeba 0,4 g kwasu askorbinowego (ryc. 2).

Zabarwienie utrzymuje się w ciągu kilku dni w obecności węglanowych soli alkaliów. Czułość reakcji — 5γ U w 1 ml przy pH = 4,4–4,5. Wartość pH reguluje się według wskaźnika — dwunitrofenolu, którego zabarwienie znika przy pH = 4,5.

W celu przeprowadzenia tej reakcji w analizie rud konieczna jest uprzednia obróbka węglanem sodu. Znajdujące się w roztworze ślady żelaza, glinu, tytanu i manganu nie przeszkadzają. Wpływ miedzi likwiduje się przez dodatek tiosiarczanu sodu.

Badaniem reakcji uranu z kwasem sulfosalicylowym zajmowały się S. Z. Siniakowa i N. S. Kłassowa. Kwas ten daje zabarwiony związek, którego roztwory podlegają prawu Beera (ryc. 3) przy zawartości uranu do 0,250 mg w 25 ml przy pomiarze z niebieskim filtrem (465 mμ); optymalną wartość pH 4,4



Ryc. 3. Zależność ekstynkcji roztworów zawierających uran i kwas sulfosalicylowy od stężenia uranu (w γ na 25 ml)

Ryc. 4. Zależność ekstynkcji roztworów zawierających uran i kwas sulfosalicylowy od pH

(ryc. 4) ustala się za pomocą urotropiny. Największe natężenie zabarwienia następuje po 15 minutach i do 60 minut się nie zmienia. Molibden, mangan i wapń w ilości nie większej od 20-krotnej w stosunku do uranu nie przeszkadzają. Wanad daje maksimum ekstynkcji przy 500 mμ i w ilościach do 0,1 mg nie powoduje istotnego błędu. Żelazo i miedź muszą być usunięte. Czułość tej reakcji jest mniejsza niż z żelazocjankiem.

W. N. Kazakow wydzielił 2 związki tworzące się w wyniku reakcji dwuetylodwutiokarbaminianu żelaza z uranem:  $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2$  o barwie żółtopomarańczowej, istniejący przy pH = 2,5 — 7,0 oraz  $\text{UO}_2(\text{S}_2\text{NC}_6\text{H}_{10})_2 \cdot \text{NaS}_2\text{NC}_6\text{H}_{10}$  o barwie czerwonej, tworzący się przy pH powyżej 7,0. Wodne roztwory tego podwójnego związku przy 320 mμ wykazują ekstynkcję wyższą o 75% niż ekstynkcja związku prostego. S. Z. Siniakowa i N. S. Kłassowa stwierdziły, że przy pH = 6,6–6,8 i przy pomiarze zielonym filtrem (496 mμ) zabarwienie podlega prawu Beera (ryc. 5 i 6) w granicach stężeń od 0,01 do 0,5 mg U w 25 ml.

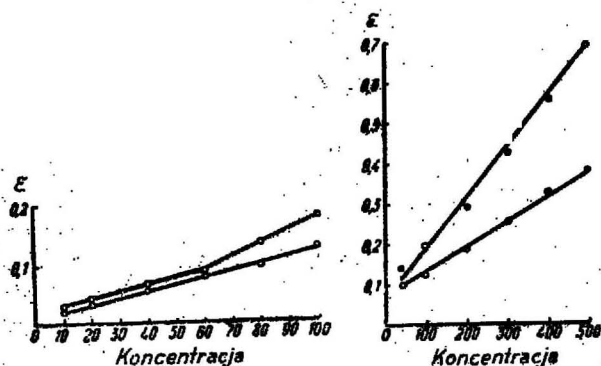
Pomiar należy przeprowadzić po 20 minutach od czasu powstania zabarwienia w temperaturze 15–25°. Reakcja pozwala na określenie 2,5γ U w 10 ml, jednakże wymagane jest przy tym staranne oddzielenie wielu domieszek (Fe, Cu, Mn, Ti, V i in.).

Poprzez ekstrakcję do rozpuszczalników organicznych (chloroformu i in.) intensywność zabarwienia dwuetylodwutiokarbaminianu uranylu może być podwyższona. W chloroformie ekstynkcja jest prawie stała w granicach 360–410 mμ, dlatego też korzystne jest wykonanie pomiaru przy 380 mμ. Współczynnik molowy ekstynkcji w chloroformie (0,380) wynosi 4050. Prawo Beera działa do stężeń 0,1 mg U na 1 ml.

W chloroformie ekstynkcja nie zmienia się w ciągu 6 godzin, w octanie wzrasta w ciągu godziny do 3,5–4%, a następnie opada, w wodzie po 6 godzinach spadek ekstynkcji dochodzi do 20%. W rozpuszczalnikach organicz-

nych związki żelaza, miedzi, niklu i kobaltu bardzo silnie pochłaniają światło przy 380 m $\mu$  i dlatego powinny zostać usunięte (patrz niżej).

Reakcja uranu z rodankami w roztworze wodnym pod względem czułości znacznie ustępuje innym reakcjom, nawet reakcji z wodą utlenioną.



Ryc. 5. Zależność ekstynkcji roztworów zawierających dwuetylodwutiokarbaminian sodu od stężenia uranu (w  $\gamma$  na 25 ml). Krzywa górna 460 m $\mu$ , krzywa dolna 496 m $\mu$ .

Ryc. 6. Zależność ekstynkcji roztworów zawierających dwuetylodwutiokarbaminian sodu od stężenia uranu (w  $\gamma$  na 25 ml). Krzywa górna 460 m $\mu$ , krzywa dolna 496 m $\mu$ .

W roztworach wodno-acetonowych (60% acetonu) badano wpływ wielu kationów przy 350 m $\mu$ . Przy dodaniu reduktora — chlorku cyny — żelazo i miedź nie wykazują wyraźnego wpływu (tylko przy stosunku do uranu 1 : 1 i poniżej); tytan i wanad przy stosunku 1 : 1 znacznie podwyższają wyniki, molibden je obniża. Do analizy rud uranowych reakcja z rodankiem jest skuteczna jedynie w przypadku połączenia jej z oczyszczeniem przez ekstrakcję (patrz niżej).

Autorowie radzieccy zalecają nowe odczynniki dla uranu, charakteryzujące się największą czułością spośród wszystkich znanych. Wysoką czułością (przy rozcieńczeniach do 1 : 10<sup>7</sup>) charakteryzuje się odczynnik zaproponowany przez W. I. Kuzniecowa (2) „arsenazo” (kwas benzeno-2-arsenowy — <1-azo 2>-1,8-dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy). Daje on z jonem uranylu niebieskie zabarwienie w granicach pH = 4,5—6,0; optimum przy pH = 4,5—4,9. Roztwór neutralizuje się uotropiną do zupełnego zaniku reakcji z czerwienią kongo. Nadmiaru odczynnika należy unikać, gdyż daje on zmieszane zabarwienie fioletowe, które nie jest charakterystyczne dla uranu. Z odczynnikiem „arsenazo” daje zabarwione związki również miedź, tor, wanad, glin, ziemie rzadkie i in.

Odczynnik „toron” (kwas benzeno-2-arsenowy — <1-azo 1>-2-oksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy) zalecamy także przez W. I. Kuzniecowa,

wa, w środowisku kwasu siarkowego daje najczęściej czułą reakcję barwną (zabarw. różowe) z uranem czterowartościowym. A. W. Nikołajew i A. A. Sorokina redukcji uranu VI  $\rightarrow$  IV dokonuje za pomocą jodków. Wydzielający się jod usuwa się z roztworu przez przedmuchanie azotem. W ten sposób można określić do 10<sup>-6</sup> g U w 1 ml. Dla kolorymetrii korzystna jest granica od 1  $\cdot$  10<sup>-7</sup> do 2  $\cdot$  10<sup>-6</sup> g/ml. Nie przeszkadzają: U<sup>VI</sup>, jeżeli jego stosunek do U<sup>IV</sup> nie przekracza 1000 : 1; V<sup>III</sup> przy stosunku 16 : 1; Cr<sup>III</sup> przy stosunku 6 : 1; Fe<sup>III</sup> przy stosunku 200 : 1; Th przy stosunku 10 : 1. Nie wywierają żadnego wpływu Al, Fe<sup>II</sup>, Zn, Ce<sup>III</sup>, La<sup>III</sup>, Be, Ca. Przeszkadzają i powinny być całkowicie usunięte: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, fosforany, szczawiany i związki organiczne.

#### OBJĘTOŚCIOWA METODA OKREŚLANIA MAŁYCH IŁOŚCI URANU

Badania uczonych radzieckich (W. S. Syromski, 9) wykazały, że w roztworach siarczanych potencjał układu V<sup>V</sup>/V<sup>IV</sup> wyraźnie wzrasta wraz ze stężeniem kwasu i w 27 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> osiąga +1,45 V. Na tej podstawie rozwinął się nowy kierunek objętościowej analizy oksydymetrycznej — wanadometria.

Mianowany roztwór wanadanu amonu przygotowuje się przez rozpuszczenie czystej soli w 250 ml kwasu siarkowego (1 : 1) i rozcieńczenie go do 1 litra. Do oznaczenia małych ilości uranu ustalenie miana wykonuje się na podstawie znanego roztworu siarczanu uranylu (przygotowanego z czystego metalu lub z U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), zredukowanego w reduktorze kadmowym lub bismutowym.

Użycie jako wskaźnika kwasu fenylnantronylowego pozwala na bardzo dokładne miareczkowanie wanadanem amonu małych ilości czterowartościowego uranu, rzędu 0,1 mg, w kwasie siarkowym 1 : 2 (wg U. P. Alimarina). Zupełnie wyraźne przejścia barw w objętości 15—20 ml widać nawet przy zastosowaniu bardzo silnie rozcieńczonych roztworów wanadanu amonu — do 0,0004 n i 1—2 kropli 0,2-procentowego roztworu wskaźnika (wg P. A. Wołkowa).

Wanadan amonu może z powodzeniem być zastosowany do oznaczenia uranu czterowartościowego w obecności czterowartościowego wanadu. W reduktorze bismutowym uran i wanad w 5 n kwasie siarkowym redukują się tylko do postaci czterowartościowej (P. N. Palej, J. S. Sklarenko).

Potencjał bismutu metalicznego w roztworach kwasu siarkowego, zmierzony przez mnie i N. I. Gusjewa, o stężeniu 0,5 mol = +0,218 V, przy stężeniu 1 mol = +0,208 V, przy stężeniu 2,5 mol = +0,180 V, przy stężeniu 5 mol = +0,166 V w stosunku do nor-

małej elektrody, tzn. spada wraz z podwyższeniem kwasowości.

Ponieważ potencjał układu  $U^{VI}/U^{IV}$  w tych samych warunkach wzrasta, to redukcja uranu bismutem przebiega szybciej w roztworach bardziej kwaśnych.

Utlnienie uranu czterowartościowego przez powietrze wyraźnie przyspiesza się pod wpływem światła, zwłaszcza zwyczajnego słonecznego, lub pod wpływem promieni ultrafioletowych. Katalityczne działanie molibdenu i miedzi przejawia się przy tym w sposób znacznie silniejszy. Tak np. pod wpływem rozproszonego światła dziennego roztwór 5 mg siarczanu uranu czterowartościowego w 6 n kwasie siarkowym w ciągu 30 minut utlenia się w ilości 0,8% natomiast przy oświetleniu lampą kwarcową ZJM-1 w ilości 32,2%. Ze zmniejszeniem stężenia kwasu siarkowego (4, 2, 1 n) szybkość utlenienia wzrasta kilkadziesiąt razy. W obecności uranu sześciowartościowego utlenienie przebiega szybciej. Przy stosunku  $U^{VI} : U^{IV} = 1 : 1$  wdmuchiwanie powietrza do roztworu (10 mg U w 50 ml) przez 3 godziny z szybkością 2 litry w ciągu godziny doprowadziło do utlenienia: w ciemności — 0,5%, w rozproszonym świetle dziennym w odległości 3 m od okna — 11%, na parapecie — 33%, pod bezpośrednim oddziaływaniem promieni słonecznych — 60%. Obecność żelaza dwuwartościowego (1% w stosunku do ilości uranu) nieco hamuje utlenienie. Molibden, nawet w małych ilościach (0,1% w stosunku do ilości uranu), w ciągu 5 minut pod wpływem światła słonecznego, bez wdmuchiwania powietrza wywołuje utlenienie 5%. Miedź w ilości 0,01% (w stosunku do ilości uranu) przyspiesza utlenienie dwukrotnie (E. W. Palej — Rengarten).

#### METODY ODDZIELENIA URANU OD PIERWIASTKÓW TOWARZYSZĄCYCH

W celu oddzielenia uranu od żelaza, wapnia i licznych innych pierwiastków przez długi okres największe zastosowanie miała metoda działania roztworem węglanu sodu. Jednakże w obecności znacznych ilości wapnia następowało zatrzymywanie uranu przez osad. Powodowało to konieczność uprzedniego oddzielenia wapnia przez wytrącenie uranu amoniakiem; przy tym oddzielały się również miedź, nikiel i częściowo molibden. Oddzielenia od wanadu dokonywano zwykle przez wytrącenie jonu uranylowego w postaci fosforanu. Dla rud z dużą zawartością wanadu wytrącenie fosforanu należy powtarzać. Te klasyczne metody oddzielania pozwalają zakończyć analizę tak za pomocą oznaczeń kolorymetrycznych, jak i objętościowych, jednak wymagają one dłuższego czasu i są pracochłonne.

Później do tych metod wprowadzono szereg ulepszeń; wytrącanie za pomocą amoniaku za-

stapiono wytrącaniem pirydyną (E. A. Ostro-umow, 8) zmniejszającą straty uranu zachodzące przez pochłanianie kwasu węglowego z powietrza. Redukcja wanadu do czterowartościowego za pomocą kwasu winowego pozwoliła oddzielać uran od znacznych ilości wanadu przez jednoczesne wytrącenie fosforanu. Dla rud bogatych w wanad zamiast oczyszczenia węglanem zaproponowano wydzielanie uranu (w postaci uranowanadanu wapnia) ze środowiska octanowego nadmiarem soli wapniowej z następnym wytrąceniem fosforanu uranylu dla oddzielenia od wanadu (K. A. Niadkiewicz).

W obecności trylonu B uran ( $U^{VI}$ ) może być wytrącony amoniakiem, przy czym w roztworze pozostają rozpuszczalne kompleksy żelaza, wanadu ( $V^{IV}$ ), chromu, molibdenu, wolframu i in., opisane przez Příbila (5). Wanad ( $V^{V}$ ) nie daje rozpuszczalnego kompleksu z trylonem, jednak przy nagrzewaniu łatwo pod jego działaniem redukuje się do czterowartościowego. Jednakże dla małej zawartości uranu (poniżej 0,5%) metoda ta jest niewygodna, ponieważ nadmiar trylonu B podwyższa rozpuszczalność dwuuranianu amonu, zaś adsorpcja domieszek przez osad wymaga jego powtórnego strącenia. Po rozpuszczeniu w 5 n w kwasie siarkowym osad może być zredukowany w reduktorze bismutowym lub kadmowym i uran ( $U^{IV}$ ) miareczkuje się wanadanem. Np. dla rud wzorcowej nr 8 z zawartością uranu 0,563% stwierdzono: 0,55 i 0,56% po strąceniu dwukrotnym, zaś bez dwukrotnego strącenia 0,63% (P. N. Palej, A. A. Pozdniakow).

Wśród nowych metod opracowanych w ZSRR w ciągu ostatnich lat są metody oparte na wykorzystaniu własności związków uranu czterowartościowego, trudnorozpuszczalnych w kwasach mineralnych, co pozwala oddzielać uran jednocześnie od licznych przeszkadzających pierwiastków. W szeregu przypadków takie osady mogą być bezpośrednio wykorzystane do określenia objętościowego.

Tak więc, fosforany wytrącają uran ( $U^{IV}$ ) ze słabo kwaśnych roztworów, zawierających kwas solny lub chlorowy. W tych warunkach najmniejsze ilości uranu, rzędu 1γ, mogą być do celów analizy ilościowej strącone jednocześnie z fosforanem toru lub cyrkonu i oddzielone od żelaza, manganu, wanadu i większości innych pierwiastków (P. A. Wołkow). Redukcji uranu do czterowartościowego dokonuje się przy tym za pomocą hydrosiarczyny sodu lub dwuwartościowego chromu (patrz niżej).

Czterofluorek uranu wydziela się za pomocą kwasu fluorowodorowego z roztworów zredukowanych cynkiem (J. E. Starik), zawierających minimalne ilości silnych kwasów, przy tym cyrkon i tantal oddzielają się prawie zu-

pełnie. Osady oddzielane są za pomocą wirówki, ponieważ są one trudne do przesączenia.

Wydzielenie podwójnych fluorków sodu, np.  $\text{NaUF}_6$  jest wygodniejsze, ponieważ są one bardzo słabo rozpuszczalne w obecności silnych kwasów, nawet w 1 n kwasie siarkowym.

Jednocześnie w 1 n kwasie siarkowym nie wytrącają się fluorki molibdenu, tytanu, niklu, kobaltu, manganu, miedzi,  $\text{Fe}^{II}$ , a nawet  $\text{V}^{III}$ . Glin praktycznie wytrąca się zupełnie w postaci kriolitu, natomiast żelazo ( $\text{Fe}^{III}$ ) wytrąca się częściowo. Osad przemyty roztworem kwasu fluorowodorowego i fluorku sodu może być bezpośrednio miareczkowany wanadatem w kwasie siarkowym 1:2.

Redukcję uranu ( $\text{U}^{VI}$ ) w obecności fluorków można przeprowadzić żelazem dwuwartościowym, ponieważ utworzenie trwałych kompleksów  $\text{FeF}_6^{3-}$  i  $\text{UF}_6^-$  przesunęła potencjały układów  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  i  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  w kierunkach przeciwnych (tab. I). W 3 mol HF realny potencjał układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  okazuje się o 220  $\mu\text{V}$  bardziej ujemny, co zabezpiecza zupełną redukcję uranu.

Tabela I

Rzeczywiste (10) potencjały układów  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  i  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$  w 1 n kwasie siarkowym przy różnych stężeniach HF, w odniesieniu do normalnej elektrody wodorowej.

| HF<br>mol/l | $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$<br>V | $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$<br>V | $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$<br>V |
|-------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,0         | 0,67                                 | 0,48                                  | 0,40                                |
| 1,0         | 0,49                                 | 0,58                                  | 0,48                                |
| 2,0         | 0,44                                 | 0,60                                  | 0,53                                |
| 3,0         | 0,40                                 | 0,62                                  | 0,55                                |
| 4,0         | 0,40                                 | 0,63                                  | 0,56                                |

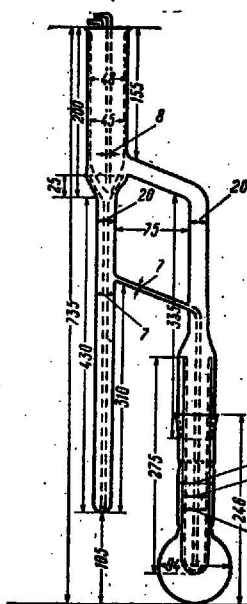
Do oznaczenia małych zawartości uranu (1,0—0,00 n %) stosuje się jednoczesne wytrącanie z roztworu — wapniem. Osad zadaje się kwasem azotowym z dodatkiem kwasu borowego, uran przeprowadza się w roztwór przez zadanie węglanem rodu i oznacza się go za pomocą wody utlenionej (W. M. Zwienigorodskaja, Z. P. Rudina, M. I. Rianiczewa).

Oddzielenie szeregu domieszek (Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, Sb i in.) od  $\text{U}^{VI}$  przez wytrącenie ich z roztworów siarczanowych kupferonem z późniejszą redukcją uranu do czterowartościowego i wytrąceniem go tym samym kupferonem przedstawili Holliday i Cunningham (3). Jednakże rozkład kupferonu przez mieszaninę  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  przed redukcją w reduktorze sprawił, że metoda ta była czasochłonna. Dlatego opracowano prostszy sposób, oparty na oddzieleniu miedzi, molibdenu, ołowiu i bizmutu tiosiarczanem i na zastosowaniu hydrosiarczyny sodu do redukcji uranu. Oddzielenie Fe, V i innych pierwiastków kupferonem przeprowadza

się w 10-procentowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a wydzielenie  $\text{U}^{IV}$  kupferonem w 5-procentowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Metoda ta wymaga 5 godzin pracy i daje wysoki stopień dokładności przy oznaczeniu wagowym ( $\pm 0,30\%$ ). Jednakże przy zawartościach uranu poniżej 5% dokładność się obniża, dlatego dogodniejsze jest stosowanie zasad ekstrakcji (S. W. Elinson i W. A. Olezniuk).

Druga metoda polega na tym, że po redukcji uranu i oddzieleniu niektórych domieszek w roztworze siarczanowym na katodzie rtęciowej (anoda oddzielona jest diafragmą) uran czterowartościowy do ilościowego oznaczenia wytrąca się w postaci siarczanu przez dodanie dwu objętości 72-procentowego kwasu chlorowego. Osad łatwo przesącza się i po przemyciu 47-procentowym kwasem chlorowym może być bardzo dokładnie odmiareczkowany nadmanganianem potasu. Metoda ta nadaje się dla uranu znajdującego się w ilości większej niż 10 mg (A. I. Ponomariew, M. A. Dragomirowa).

Metody ekstrakcji do oddzielenia uranu stosowane są od samego początku (jako najbardziej efektywne) przy analizach wymagających precyzji. Do nich wniesiono szereg udoskonaleń (A. W. Winogradow).



Ryc. 7. Schemat urządzenia ekstrakcyjnego

Jako rozpuszczalników dla azotanu uranu używa się oprócz eteru metyloetyloketonu (współczynnik rozdziału wynosi  $\sim 25$  przy 60%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 1 n  $\text{HNO}_3$ ), niepalnej mieszaniny metyloetyloketonu z czterochlorkiem węgla 1:2 (W. I. Kuzniecowa) oraz fosforanu trójbutylowego.

Stwierdzono, że aniony  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , w zasadniczy sposób zwalniające przebieg ekstrakcji azotanu uranowego nawet w małych stężeniach mogą być „unieszkodliwione”

przez dodanie azotanów glinu lub żelaza trójwartościowego (do 1—2 mol), jak to proponował już Scott (6).

Niewielkie ilości żelaza lub glinu (0,5 — 1,5 mg), które przeszły w warstwę organiczną, przy dokładnych analizach oddziela się za pomocą powtórnej ekstrakcji na tle azotanu amonu (P. N. Palej, E. I. Dobkina). Dwukrotna ekstrakcja może być częściowo zastąpiona reekstrakcją żelaza i innych pierwiastków w przyrządzie przedstawionym na ryc. 7, gdzie eter przechodzi kolejno przez badany roztwór,

zawierający azotan żelaza lub glinu, i przez roztwór azotanu amonu służący do przemysławania (W. M. Michajłow).

Uran nadzwyczaj łatwo podlega ekstrakcji przez keton metylowo-etylowy w obecności rodanku amonu; współczynnik rozdziału między ketonem i roztworem, zawierającym 60%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  i 3%  $\text{NH}_4\text{CNS}$  równa się 2000. W tych warunkach żelazo również podlega ekstrakcji. Zamiast ketonu metylowo-etylowego jako rozpuszczalnika mogą być wykorzystane: octan amylowy, alkohol amylowy i inne związki zawierające tlen (W. I. Kuzniecowa).

Z buforowych roztworów winianowych i octanowych ( $\text{pH} = 3,1 - 7,0$ ) uran podlega ekstrakcji za pomocą 0,1 mol roztworu 8-oksyhinoliny w chloroformie; z roztworu tego uran łatwo podlega reekstrakcji za pomocą 3-procentowego roztworu węglanu amonu, przy czym zachodzi zupełne oddzielenie od miedzi i innych pierwiastków (P. N. Palej, N. A. Mirkina).

Ekstrakcja uranu w postaci dwuetylodwu-tiokarbaminianu może być zastosowana w celu oddzielenia od pierwiastków nie wytrącających się za pomocą siarkowodoru. Z licznych stojących do dyspozycji rozpuszczalników korzystniejszy jest chloroform, ponieważ ekstrakcja w lekkich rozdzielnikach przy użyciu lekkich rozpuszczalników doprowadza do strat. Ekstrakcja w chloroformie wymaga regulowania

W celu utlenienia wanadu do  $\text{V}^{\text{V}}$  dodaje się nieco chloranu potasu. Jednocześnie oddziela się W, Cr i Sn. Wodny roztwór odparowuje się, a suchą pozostałość lekko się wyżarza i po rozpuszczeniu w kwasie siarkowym i redukcji miareczkuje się  $\text{U}^{\text{IV}}$  za pomocą wanadanu.

#### NOWE METODY OKREŚLANIA URANU W RUDACH

##### Metoda fosforanowa

Istota metody polega na redukcji uranu ( $\text{U}^{\text{VI}}$ ) hydrosiarczynem sodu, strąceniu fosforanu uranu ( $\text{U}^{\text{IV}}$ ) z kwaśnego roztworu fosforanem toru, rozpuszczeniu w kwasie siarkowym i miareczkowaniu wanadanem amonu (P. A. Wołkow). Wykazano, że w roztworach o niezbyt silnym zakwaszeniu ( $[\text{H}^+] = 0,35$  mol) fosforany strącają uran czterowartościowy w postaci  $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Skład osadu nie zależy od stężenia fosforanu w granicach od  $1 \cdot 10^{-4}$  mol do 1,4 mol. Końcowa koncentracja uranu przy stałym stężeniu  $[\text{H}^+] = 0,35$  mol spada ze wzrostem stężenia fosforanu. Przy stężeniu fosforanu równym  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol końcowa koncentracja uranu osiąga minimum wynoszące  $2,4 \cdot 10^{-6}$  mol i w dalszym ciągu znów wzrasta. Zależność rozpuszczalności fosforanu od zakwaszenia przedstawiona jest na tabeli II (J. W. Mojsiejew).

Tabela II

ROZPUSZCZALNOŚĆ FOSFORANU CZTEROWARTOŚCIOWEGO URANU PRZY 20°

| pH                    | 4,1                 | 1,8                 | 1,3               | 0,7                 | 0,45                | 0,3                 | 1 n HCl             |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Rozpuszczalność mol/l | $2,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,1 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | $6,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $6,1 \cdot 10^{-4}$ |

pH w granicach 6,6 — 6,8. Z chloroformu uran podlega reekstrakcji do warstwy wody za pomocą węglanu amonu, powodującego rozpad związku uranu z dwuetylodwu-tiokarbaminianem. Uran przy tym oddziela się od żelaza, miedzi i innych pierwiastków, pozostających w chloroformie (J. A. Czernichow i B. M. Dobkina). Ilość pierwiastków podlegających ekstrakcji w postaci dwuetylodwu-tiokarbaminianów w chloroform może być silnie zmniejszona przez związanie ich w związki kompleksowe z trylonem B (patrz niżej).

W licznych przypadkach dogodnie jest przeprowadzenie ekstrakcji nie uranu, lecz domieszek przeszkadzających w oznaczeniu objętościowym. Kuzniecowa stwierdziła, że mieszanina octanu amylowego z toluolem (1:1) wyciąga wanad ( $\text{V}^{\text{V}}$ ) i żelazo ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) prawie zupełnie z roztworów, zawierających 8,5 mol kwasu siarkowego i 1,4 mol kwasu solnego w litrze. Dla wanadu ( $\text{V}^{\text{V}}$ ) współczynnik rozdziału wynosi  $\sim 23$ , a dla uranu ( $\text{U}^{\text{VI}}$ ) 8000 razy mniej.

Ponieważ rozpuszczalność fosforanowych związków większości pierwiastków towarzyszących uranowi jest w środowiskach kwaśnych wielokrotnie większa, uran ( $\text{U}^{\text{IV}}$ ) może być od nich oddzielony za pomocą jednorazowego strącenia. Stężający się w tych warunkach tor, cyrkon i częściowo tytan nie przeszkadzają w późniejszym oksydymetrycznym oznaczeniu uranu.

Do zredukowania uranu do czterowartościowego stosowany jest hydrosiarczyn sodu, zastosowany w tym celu już przez Kohlschütter i Rossiego (4), albo ronhalit ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Redukcję za pomocą ronhalitu prowadzi się przy nagrzaniu do 80—90° (J. W. Mojsiejew). Ilość hydrosiarczyny użytego przede wszystkim do zredukowania uranu i żelaza dochodzi do 1 g na 1 g naważki.

Przy redukcji hydrosiarczynem wydziela się wolna siarka i siarczany metali z grupy siarkowodorów. Przy rozpuszczaniu osadu fosfo-

tanów w kwasie siarkowym pozostają one na sączku.

Wygodnie jest przeprowadzać redukcję i strącenie uranu z roztworów chlorkowych lub chloranowych; kwas siarkowy zwalnia wydzielanie się fosforanu uranu. Nadmiar siarczanów prowadzi do niepełnego strącenia fosforanu uranu, natomiast kwas azotowy przeszkadza redukcji.

Fosforan uranu w obecności znacznych ilości fluoru nie wytrąca się. Nawet małe jego ilości powodują istotne straty. Dlatego też po rozpuszczeniu rud za pomocą kwasu fluorowodorowego należy go starannie oddzielić.

Glin i chrom w dużych stężeniach (powyżej 0,2 g/100 ml) powoduje niezupełne strącenie. W takich przypadkach należy roztwór rozcieńczyć.

Duże ilości ołowiu strącają się z chłodnych roztworów w postaci białego hydrosiarczynu, który następnie przy rozpuszczeniu fosforanu uranu w kwasie siarkowym rozkłada się, tworząc siarkowodor, co wpływa z kolei na podwyższenie wyników miareczkowania. W czasie nagrzewania ołów wydziela się w postaci czarnego siarczanu, słabiej rozpuszczalnego w kwasie siarkowym. Przy analizie rud siarczkowych korzystne jest przed dodaniem hydrosiarczynu strącić metale grupy siarczków za pomocą siarkowodoru lub tiosiarczanu sodu, ogrzać i oddzielić. W najbardziej dokładnych analizach osad siarczków poddawany jest spalaniu, rozpuszczeniu w kwasie chloranowym, oddzieleniu metali na katodzie rtęciowej, zaś roztwór zawierający uran, który przeszedł z siarczkami, przyłącza się do zasadniczej części uranu.

Przy analizach ubogich rud lub hałd dla zupełnego wydzielenia uranu konieczne należy dodać związek, który będzie się osadzał z nim jednocześnie. Rola tę dobrze spełnia chlorek toru lub cyrkonu. Ten ostatni jest mniej wygodny, ponieważ osad koaguluje się wolniej i trudno rozpuszcza się w kwasie siarkowym.

Przebieg analizy (wg P. A. Wołkowa). Po rozpuszczeniu rudy zgodnie z zasadami, odpowiadającymi jej składowi mineralnemu i oddzieleniu części nierozpuszczalnych, roztwór należy zubożyć amoniakiem przy użyciu jako wskaźnika żółcieni metanilowej ( $\text{pH} = 2,3$ ), dodać 8 ml kwasu solnego (1:1) i rozcieńczyć wodą do 200 ml. Do zimnego roztworu należy dodać 10 ml 10-procentowego roztworu dwuzasadowego fosforanu sodu, hydrosiarczynu sodu w postaci kryształków w ilości 1 g na 1 g nawózki (lecz nie mniej niż 0,5 g), następnie 4–5 ml roztworu chlorku toru (zawierającego 5 mg Th w 1 ml) i nieco bibuły filtracyjnej. Tak przygotowany roztwór należy odstawić, mieszając od czasu do czasu aż do zupełnej koagulacji osadu i wyklarowania roztworu. Do tego potrzeba

40–60 minut. Osad z roztworem można pozostawić na noc.

Roztwór należy przesączyć pod wyciągiem przez gęsty sączek (z niebieskim paskiem) Osad na sączku i zlewkę ze śladami osadu należy starannie przemyć rozcieńczonym kwasem solnym (2 ml stężonego HCl w 1 litr wody).

Osad na sączku należy rozpuścić kwasem siarkowym (1:2), sączek i zlewkę przemyć kwasem o takim samym stężeniu. Roztwór o objętości nie większej niż 30 ml należy umieścić w stożkowej kolbie, dodać kroplę wskaźnika (0,2-procentowego kwasu fenylo-antranilowego w 0,2-procentowym roztworze sodu) i od razu miareczkować roztworem wadanu amonu o odpowiednim stężeniu (od 0,01 do 0,0005 n).

W próbach o niskiej zawartości uranu (poniżej 0,01% U), gdzie potrzeba zwiększenia naważek do 5 g, całkowite przemywanie osadu fosforanów i siarki jest utrudnione. W tych przypadkach korzystne jest stosowanie dwukrotnego strącania. Po przesączeniu i jednorazowym przemyciu osad należy rozpuścić w kwasie solnym (1:2), przemyć sączek takim samym kwasem, zubożyć roztwór amoniakiem, zakwaszyć kwasem solnym (w ilości 6 ml, tzn. 1:1), rozcieńczyć do 200 ml i powtórnie strącić, zmniejszając ilości dodawanych odczynników (5 ml  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 0,2 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , 2 ml  $\text{ThCl}_2$ ). Dalszy ciąg czynności powinien przebiegać zgodnie z powyżej przytoczonym opisem.

W tabeli III przytoczone są wyniki oznaczeń uranu we wzorcowych okazach rud, wykonanych metodą fosforanową (średnie wyniki z 10 analiz dla każdego wzorca).

Tabela III  
ANALIZY RUD WYKONANE METODĄ FOSFORANOWĄ

| Nr wzorca | Zawartość U w % na podstawie metryczki | Ilość U w % stwierdzona metodą fosforanową |
|-----------|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 2         | 0,0802                                 | $0,080 \pm 0,002$                          |
| 3         | 0,530                                  | $0,523 \pm 0,003$                          |
| 5         | 0,218                                  | $0,219 \pm 0,001$                          |
| 6         | 0,126                                  | $0,123 \pm 0,002$                          |
| 7         | 0,059                                  | $0,061 \pm 0,002$                          |
| 9         | 0,070                                  | $0,069 \pm 0,001$                          |
| 10        | 0,108                                  | $0,107 \pm 0,001$                          |

Dla jeszcze uboższych rud objętościowe oznaczenie zastępuje się kolorymetrycznym (A. J. Ponomariew): osad fosforanowy rozpuszcza się w minimalnej ilości 15-procentowego kwasu siarkowego, potem należy dodać 1 ml roztworu żelaza trójwartościowego (0,1 mg Fe w 1 ml) i zubożyć węglanem sodu aż do pojawienia się słabo kwaśnej reakcji. Po dodaniu 0,5 ml 0,5-procentowego roztworu  $\alpha$ - $\alpha'$ -dwupirydyli należy roztwór zamieszać, dodać 5 ml 5-procentowego roztworu boraksu, rozcieńczyć do określonej objętości i po upły-

wie pół godziny można wykonać na fotometrze pomiar związku żelaza dwuwartościowego z dwupirydylem. W tabeli IV przytoczone są wyniki oznaczeń uranu wykonane tą właśnie metodą.

Drugi wariant metody fosforanowej opiera się na redukcji uranu dwuwartościowym chromem. W obecności dużej ilości żelaza dochodzi do wysokiej koncentracji chromu trójwartościowego, wstrzymującej wydzielanie fosforanu uranu. W celu usunięcia szkodliwego wpływu przeprowadza się go w kompleksowy związek z rodankiem lub zmniejsza się zużycie chromu przez uprzednią redukcję żelaza za pomocą kwasu askorbinowego.

Tabela IV

ANALIZY RUD WYKONANE METODĄ FOSFORANOWĄ  
(kolorymetrycznie)

| Nr<br>wzorca | Stwierdzono U w %                |                       | Naważka<br>przy ozna-<br>czeniu kolo-<br>rymet. (w g) |
|--------------|----------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|
|              | miareczko-<br>wanie<br>wanadanem | koloryme-<br>trycznie |                                                       |
| 1            | 0,081                            | 0,084 ± 0,002         | 0,1                                                   |
| 11           | 0,049                            | 0,049 ± 0,002         | 0,2                                                   |
| 13           | 0,013                            | 0,013 ± 0,001         | 0,3                                                   |
| 14           | 0,0092                           | 0,0092 ± 0,003        | 1,0                                                   |

Przebieg analizy (wg J. A. Czernichowa i W. F. Łukianowa). Do wyklarowanego roztworu o objętości 200 ml, zawierającego 3 ml stężonego kwasu solnego dodaje się kolejno: 10—15 ml 10-procentowego roztworu  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; 0,5—15 g rodanku amonu w kryształkach (wychodząc z założenia, że na 0,1 g żelaza trzeba przeznaczyć 2,5 g rodanku); 0,5 n roztwór chlorku chromu ( $\text{Cr}^{II}$ ), aż do zniknięcia czerwonego zabarwienia rodanku żelaza oraz jeszcze pewien nadmiar w ilości 3 ml; 4—5 ml roztworu chlorku toru, zawierającego 5 mg soli w 1 ml i wreszcie nieco rozwłóknionej bibuły do sączenia. W dalszym ciągu czynności są takie same jak w wariacie głównym. W tabeli V przytoczone są wyniki oznaczeń uranu wykonane według niniejszego wariantu na okazach wzorcowych.

Tabela V

ANALIZY RUD WYKONANE METODĄ  
CHROMOWO-FOSFORANOWĄ

| Nr<br>wzorca | Zawartość U w %<br>na podstawie<br>metryczki | Ilość U w % stwier-<br>dzona metodą chro-<br>mowo-fosforanową |
|--------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 9            | 0,070                                        | 0,071 ± 0,002                                                 |
| 7            | 0,059                                        | 0,059 ± 0,002                                                 |
| 4            | 0,072                                        | 0,070 ± 0,001                                                 |
| 15           | 0,237                                        | 0,239 ± 0,001                                                 |
| 12           | 0,042                                        | 0,041 ± 0,002                                                 |

W celu oznaczenia uranu w skalach w zwyczajnych koncentracjach rzędu  $n \cdot 10^{-4} \%$ , dla jednoczesnego strącania zamiast toru stosowany jest cyrkon. Przemyty i wyżarzony osad stapia

się z fluorkiem sodu i oznaczenie uranu wykonuje się metodą luminescencyjną (wg P. A. Wołkowa, A. N. Razziwina).

#### Metoda dwuetylodwutiokarbaminianowa

Istota metody polega na przeprowadzeniu większości pierwiastków towarzyszących uranowi w rozpuszczalne kompleksowe związki z trylonem B ekstrakcji uranu w postaci dwuetylodwutiokarbaminianu z obojętnego roztworu za pomocą chloroformu i reekstrakcji uranu w wodny roztwór węglanu amonu. Zależnie od ilości uranu oznaczenie kończy się metodą mikrowanadanową, kolorymetryczną z dwuetylodwutiokarbaminianem lub luminescencyjną (wg P. N. Paleja, N. J. Udalcowej).

Wśród pierwiastków, reagujących z dwuetylodwutiokarbaminianem — w środowisku obojętnym i ekstrahowanym w jego obecności chloroformem, liczne tworzą znacznie trwalsze i przy tym rozpuszczalne kompleksy z trylonem B. Należą do nich: żelazo, nikiel, kobalt, ind, gal, cynk, ołów, wanad, niob i cyna. W obecności trylonu B nie podlegają one ekstrakcji za pomocą chloroformu. Z trylonem B nie reagują i mogą przejść w osad przy neutralizacji wyłącznie Be, Ti, Sb, częściowo Mn. W obecności trylonu B uran strąca się tylko przy  $\text{pH} = 8,5$ . Wskazuje to na tworzenie się nietrwałego związku. W ten sposób kwaśne roztwory, otrzymywane po rozpuszczeniu rud, mogą być w obecności trylonu B zobojętnione do  $\text{pH} = 6,6-7,0$  bez specjalnego strącania osadu.

Prócz uranu z takich roztworów podlegają ekstrakcji w chloroform w postaci dwuetylodwutiokarbaminianu następujące pierwiastki: miedź, srebro, bizmut jak również rtęć, tal, arsen, selen i tellur (wg Bodego, 1).

Przy przemycaniu wyciągu chloroformowego za pomocą węglanu amonu dwuetylodwutiokarbaminian uranylu rozpada się i uran przechodzi w warstwę wody, a jednocześnie pozostałe pierwiastki pozostają w chloroformie (wg J. A. Czernichowa, B. M. Dobkiny).

Do ekstrakcji mogą być wykorzystane również inne rozpuszczalniki: eter dwuetylowy, octan amylowy, alkohol izoamyłowy i inne.

Przebieg analizy (wg N. I. Udalcowej). Do wyklarowanego kwaśnego roztworu o objętości około 50 ml, otrzymanego po rozpuszczeniu rudy i zobojętnianego amoniakiem aż do pojawienia się stałego zmętnienia ( $\text{pH}$  nie przewyższające 2,5—3), dodaje się trylonu B w postaci kryształków, wychodząc z założenia, że na 1 g naważki potrzeba 5—8 g; dla rud bogatych w żelazo ilość trylonu zwiększa się do 10 g na 1 g naważki. Następnie należy zobojętnić amoniakiem do  $\text{pH} = 6,6-7,0$ , stosując papierek lakmusowy, i przelać do lejka rozdzielczego, po czym dodać 5 ml 2-procento-

wego wodnego roztworu dwuetylodwutiotkarbaminianu sodu, wstrząsnąć i ekstrahować za pomocą chloroformu tworzące się dwuetylodwutiotkarbaminiany porcjami po 5–7 ml. Ekstrakcję przeprowadza się tak długo, aż warstwa chloroformu przestanie się zabarwiać. Do tego potrzeba zwykle 5–7 ekstrakcji.

Porcje chloroformu należy gromadzić w drugim lejku rozdzielczym, dolać do nich 2–3 ml 2-procentowego roztworu amoniaku i 5–6 kropli nasyconego roztworu węglanu amonu, silnie wstrząsać przez 2–3 minuty. Warstwę wody, w której znajduje się uran, trzeba przenieść do kwarcowej lub porcelanowej parowniczkii, odparować i osad przepażyć w temperaturze 500–600° przez 30 minut. Wyprażoną pozostałość należy rozpuścić w kwasie azotowym, przeprowadzić w siarczan i oznaczyć uran metodą objętościową. Do analizy polarograficznej, kolorymetrycznej lub luminescencyjnej przeprowadzenie w siarczan nie jest konieczne.

Tabela VI  
ANALIZY RUD WEDŁUG METODY TRYLONOWEJ

| Nr wzorca | Zawartość U w % wg metryczki | Stwierdzono U % |
|-----------|------------------------------|-----------------|
| 7         | 0,059                        | 0,059 ± 0,003   |
| 5         | 0,218                        | 0,219 ± 0,003   |
| 6         | 0,126                        | 0,125 ± 0,002   |
| 16        | 0,328                        | 0,327 ± 0,001   |
| 9         | 0,070                        | 0,069 ± 0,004   |

W tabeli VI przedstawione są wyniki oznaczeń uranu według tej metody, zakończonej wanadometrią.

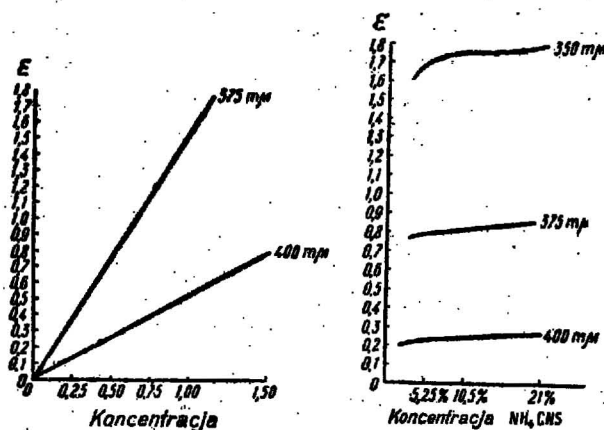
#### Metoda rodankowa

Istota metody polega na oddzieleniu uranu od domieszek za pomocą ekstrakcji azotanu uranylu metyloetyloketonem z następnym spektrofotometrycznym oznaczeniem uranu w postaci rodanku rozpuszczonego w mieszaninie metyloetyloketonu z acetonem (wg S. I. Sinia-kowej, J. P. Nowikowa).

Spektrofotometryczne oznaczenie uranu w postaci rodanku w roztworach acetonowo-wodnych zostało poznane już dawniej. W tym środowisku w mniejszym stopniu niż w wodnym przeszkadza: żelazo, miedź, siarczany i fluorki (2). Mimo to wpływ ich wypacza wyniki oznaczenia nawet przy znacznie mniejszej ich zawartości niż to zwykle ma miejsce w rudach. Dlatego też uprzednie oddzielenie uranu za pomocą ekstrakcji jest nieodzowne.

Do ekstrakcji stosowany jest metyloetyloketon, a do wysalania używa się  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  do nasycenia. Z 10 ml roztworu ekstrahuje się azotan uranylu dwiema porcjami metyloetyloketonu po 2,5 ml. Po oddzieleniu warstwy orga-

nicznej dodaje się do niej 6 ml acetonu nasyconego rodankiem amonu, kilka miligramów kwasu askorbinowego (dla zredukowania śladów  $\text{Fe}^{3+}$ ), następnie za pomocą metyloetyloketonu doprowadza się objętość do 10 ml i mierzy się ekstynkcję roztworu w kuwecie 10 mm przy 375 i 400 mμ. Jako roztwór zerowy używana jest mieszanina 4 ml metyloetyloketonu i 6 ml acetonu, nasyconego rodankiem amonu i zawierającego kwas askorbinowy. Jak widać na ryc. 8, prawo Beera zachowuje się na odcinku od 0,01 do 0,15 mg U w 1 ml.



Ryc. 8. Zależność ekstynkcji roztworów rodanku od stężenia uranu (w γ na 10 ml)

Ryc. 9. Zależność ekstynkcji roztworów uranylu (w mg na 10 ml) od stężenia rodanku amonu

Zbadano również ekstynkcję roztworów zawierających przy pozostałych niezmiennych warunkach różne ilości rodanku amonu. Stwierdzono, że wraz ze zmniejszeniem stężenia rodanku ekstynkcja nieco się zmniejsza (ryc. 9). Z tego wynika, że stosowanie nasyconego roztworu rodanku jest korzystne.

Zależność ekstynkcji od czasu do 100 minut dla fali o długości 400 mμ nie jest dostrzegalna. Dla 350 i 375 mμ ekstynkcja od 10 do 40 minut jest stała, a dalej stopniowo wzrasta. Dlatego też korzystne jest przeprowadzanie pomiarów po upływie 30 minut od dodania rodanku. Niewielkie ilości domieszek, które mogą podlegać ekstrakcji razem z uranem, mogą wpływać na wyniki ekstynkcji. Za pomocą specjalnych badań wyjaśniono, że żelazo ( $\text{Fe}^{III}$ ) podlega ekstrakcji w znacznych ilościach, jednakże dodatek kwasu askorbinowego całkowicie likwiduje jego wpływ nawet przy stosunku  $\text{U}:\text{Fe} = 1:40$  w warstwie wody przed ekstrakcją. To samo odnosi się do miedzi i kobaltu przy stosunku do 1:100. Wanad, tytan i bizmut wyraźnie przechodzą i podwyższają wartość ekstynkcji; molibden ją obniża.

W celu usunięcia wpływu molibdenu używa się kwasu mlekowego: 1 ml 40-procentowego kwasu mlekowego na 10 ml roztworu (nasyconego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) całkowicie zatrzymuje 5 mg

molibdenu w warstwie wody i nie przeszkadza w ekstrakcji i w oznaczeniu 0,5 mg uranu.

Ekstrakcja wanadu za pomocą metyloetyloketonu może być zlikwidowana przez związanie wanadanu solami cyrkonu. Jednakże jednocześnie zastosowanie cyrkonu i kwasu mlekowego jest niemożliwe, ponieważ wówczas strąca się duża ilość osadu.

Przebieg analizy. Metoda rodankowa w zależności od składu rudy może być wykorzystana w kilku wariantach.

Wariant 1 stosuje się, jeżeli nie ma molibdenu, wanadu, tytanu i bizmutu przy obecności miedzi, żelaza, kobaltu (i innych jonów nie reagujących z rodankiem). Stosuje się tu ekstrakcję azotanu uranylu za pomocą metyloetyloketonu z roztworu nasyconego  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , przy czym tworzy się rodankowy związek uranu w warstwie ketonu. Następnie po dodaniu kwasu askorbinowego przeprowadza się pomiar ekstynkcji tego roztworu. Czas analizy — 30 minut, dokładność 1—2% (w stosunku do ogólnej ilości uranu).

Wariant 2 stosuje się przy obecności molibdenu i tych samych domieszek co w wariantie pierwszym i różni się tylko tym, że przed ekstrakcją dodaje się 0,5 ml 40-procentowego kwasu mlekowego.

Wariant 3 stosuje się wyłącznie przy obecności wanadu i tych samych domieszek (bez molibdenu); różni się od pierwszego tym, że przed ekstrakcją dodaje się do roztworu azotanu cyrkonu (10 mg Zr).

Wariant 4 stosuje się przy obecności wanadu, molibdenu, tytanu, bizmutu, żelaza, miedzi i kobaltu. Oparty jest on na podwójnej ekstrakcji uranu za pomocą metyloetyloketonu. Po pierwszej ekstrakcji z kwasem mlekowym uran jest trzy razy reekstrahowany z warstwy ketonu 2-procentowym roztworem węglanu amonu. Następnie roztwór odparowuje się, suchą pozostałość wyžarza się w piecu mufowym, rozpuszcza się w kwasie azotowym i po nasyceniu azotanem amonu i dodaniu azotanu cyrkonu znów wyciąga się uran ketonem. Po dodaniu  $\text{NH}_4\text{CNS}$  mierzy się w acetonie ekstynkcję. Kwas askorbinowy w tym

wariancie nie jest potrzebny. Analiza trwa 3—4 godziny, jej dokładność wynosi 2% (względem ogólnej ilości uranu).

W tabeli VII przytoczono kilka danych uzyskanych metodą rodankową (średnio z 10—12 oznaczeń) i wzorcową metodą eterową.

Tabela VII  
ANALIZY RUD WEDŁUG METODY RODANKOWEJ

| Nr<br>wzorca | zawartość<br>U w % wg<br>metody<br>wzorcowej | stwierdzono U w %<br>wg metody rodankowej |        | wariant | skład rudy                                          |
|--------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|---------|-----------------------------------------------------|
|              |                                              | 375 mμ                                    | 400 mμ |         |                                                     |
| 10           | 0,108                                        | 0,108                                     | 0,108  | 3       | Cu 0,01%, Fe 5%,<br>Ti 0,3%; Mo, V<br>nie występują |
| 21           | 0,87                                         | 0,91                                      | 0,87   | 3       | Cu 0,05%, Fe 10%,<br>Ti 1%; Mo, V<br>nie występuje  |
| 19           | 0,288                                        | 0,288                                     | 0,285  | 3       |                                                     |
| 23           | 0,325                                        | 0,325                                     | 0,330  | 3       |                                                     |
| 26           | 0,080                                        | 0,080                                     | 0,090  | 3       |                                                     |
| 24           | 0,270                                        | 0,270                                     | 0,270  | 4       | V 0,8%                                              |

Metoda rodankowa może być wykorzystana przy kontroli produkcji jako metoda pospieszna.

łum. J. Czermiński

#### LITERATURA

1. Bode — Z. anal. chem., 144, 165 (1955).
2. Cruthamel, Johnson — Anal. Chem., 24, 1780 (1952).
3. Holliday, Cunningham — Trans. Amer. Electrochem. Soc., 13, 329 (1923).
4. Kohlschütter, Rossi — Ber., 34, 1472 (1901).
5. Přibil, Vorlíček — Chem. Listy, 46, 216 (1952).
6. Scott — Analyst, 74, 882, 486 (1949).
7. Кузнецов В. И. — Доклады Акад. Наук СССР, 31, 895 (1941).
8. Остроумов Э. А. — Журн. приклад. химии, 20, 9 (1938).
9. Сырокомский В. С. — Ванадометрия. Свердловск (1950).
10. Сырокомский В. С. — Заводская лаборатория, 16, 1, 14 (1950).
11. Czernichow J. A. — Z. anal. Chem., 96, 17 (1934).