

URANYUM TÂYİNLERİ HAKKINDA

Ihsan TOPALOĞLU, Nilüfer BAYÇIN

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara

ÖZET — Uranyum analizleri mevzuunda şimdiye kadar neşredilmiş metodların en önemlileri bu yazıda ana hatlarıyla ve kısa olarak izah edilmeğe çalışılmıştır. Burada metodlar münferit olarak ele alınmayıp, muhtelif müelliflerin, uranyumun kendisine refakat eden diğer elementlerden ayrılmasında (ekstraksiyon, çöktürme, elektroliz, kolon kromatografisi, ion değıştiricilerle yapılan ayrılma gibi) ve tâyininde (gravimetrik, volümetrik, kolorimetrik ve spektrofotometrik, flüorimetrik, elektrometrik ve radyometrik tâyinler gibi) kullandıkları usuller toplu olarak tetkik edilmiştir.

Bu metodlar arasından, üzerinde bizzat çalışılan ve sıhhatleri standard numunelerle kontrol edilen usuller etraflı olarak anlatılmıştır.

GİRİŞ

Son yıllarda Atom Enerjisinden istifade imkânlarının büyük bir süratle inkişaf etmesi dolayısıyla, radyoaktif minerallerin analizleri, bilhassa uranyum ve toryum elementlerinin tâyini büyük ehemmiyet kazanmıştır. Bu elementlerin fiziki ve kimyevi yollardan analizleri aynı mevzua muvazi olarak büyük hamleler kaydetmiştir. Bu yönden çalışmalar süratle, kesif bir şekilde devam etmekte ve alınan neticeler muntazaman neşredilmektedir. Bu makale uranyum analizleri hakkında neşredilen metodların önemli görülenlerini kısaca toplu bir halde mütalâa etmek ve bunlar içerisinde Enstitümüzde tatbik edilen usulleri anlatmak gayesiyle yazılmıştır.

BiRiNCi BÖLÜM

URANYUM TAYİN METODLARI

Uranyum tâyini için muhtelif metodlar kullanılmaktadır. Umumiyetle bütün metodlarda uranyum, evvelâ kendisine refakat eden ve tâyini esnasında bozucu tesir icra eden diğer elementlerden ayrılmakta ve bundan sonra tâyin edilmektedir.

Uranyumun ayrılması için ekstraksiyon yahut çöktürme, elektroliz, kolon kromatografisi ve nihayet ion mübadeleci (değıştiriciler) vasıtasıyla tatbik edilebilen usullerden birisi kullanılmaktadır.

Uranyum tâyini ise; gravimetrik, volümetrik, kolorimetrik ve spektrofotometrik, flüorimetrik, elektrometrik ve radyometrik olarak gruplandırılabilen yollardan biriyle yapılmaktadır.

Bütün metodlarda uranyumu ihtiva eden cevherin çözünebilmesi için, numune HNO_3 le yahut $(\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4)$, $(\text{HNO}_3 + \text{HF})$, $(\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF})$ gibi muayyen miktarda asit karışımlarıyla muamele edilmektedir. Asitlerde çözünmeyen cevherler ise, $(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2)$, $(\text{NaOH} + \text{NaNO}_3)$, $(\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ gibi muayyen karışımlarla çözünebilir hale konmaktadır.

I. Uranyumun Ayrılması

1. Ekstraksiyon usulleri.

Bu usul, bazı uranyum tuzlarının muayyen organik çözücülerde, muayyen birleşimdeki sulu faza nazaran daha ziyade çözünebilirliğine esasına istinat etmektedir. Uranyumun bulunduğu çözelti ile

devamlı bir surette yahut kademeli olarak temasa geçen, organik çözelti bir müddet sonra bütün uranyumu ihtiva etmektedir. Daha sonra organik maddenin uçurularak uzaklaştırılması yahut tahrip edilmesiyle uranyum tuzu elde edilmektedir.

Düşük dereceli cevherlerden uranyumun ayrılması için kullanılan usullerden birisi eter ekstraksiyonudur. Bu usulde uranyumu havi çözelti, nitrat asidiyle asitlendirilmekte ve amonyum nitrat ile doyurulduktan sonra ekstraktörde devamlı bir eter ekstraksiyonuna tâbi tutulmaktadır (1,2,3). Diğeri, yüksek konsantrasyonda yahut doymuş olarak alüminyum nitrat ihtiva eden nitrat asitli çözülden etil asetat ekstraksiyonudur (4, 5, 6,7,8). Uranyumun bu usulde ayrılması geniş ölçüde kullanılmakta olup, ekseriya kolorimetrik, spektrofotometrik ve flüorimetrik tâyinden önce tatbik edilmektedir. Bazı müellifler etil asetat ekstraksiyonunu, nitrat asitli çözültiye alüminyum nitratı sıcak olarak ilâve ettikten yahut kaynar dereceye kadar ısıttıktan sonra kullanmaktadırlar (9, 10, 11). Bu iki usulde uranyumun organik çözücüden kurtarılması için organik madde uçurulmaktadır.

Uranyumun nitrat ihtiva eden çözülden tribütül fosfatla ekstraksiyonu yine kolorimetrik ve flüorimetrik tâyinden önce kullanılmaktadır. Bu usulde, yalnız tribütül fosfatla yapılan ayırmaya nazaran daha katî iki faz elde etmek için, aynı oranda tribütül fosfat + metil isobütül keton veya tribütül fosfat + dietil eter veyahut tribütül fosfatın n-hekzan içinde % 22 nispetindeki karışımı kullanılmaktadır (12). Bilhassa çok düşük miktarlardaki uranyumun cevher ve çözültülerden istihracı için son zamanlarda tribütül fosfat ve n-hekzan karışımı ve müteakiben etil asetat ekstraksiyonları birlikte tatbik edilmektedir. Eğer U_3O_8 orijinal numune çözültisinin bir litresin-

de 0.05 gr. dan fazla ise tribütül osfat ayırmasından sarfinazar edilmektedir (12).

Diğeri bir usule göre uranyumun, klorür asitli ortamda potasyum sulfosyanür ve bilâhara kalay (II) klorür ilâvesinden sonra muayyen pH aralığında tetraetilen glikolün dibütül eteri (dibutoxytetraethylene glycol) ve kalay (II) klorür ile ekstraksiyonu yapılmaktadır. Süratli ve saf mahsul vermesi dolayısıyla bu penta eterin, tribütül fosfata tercih edilebileceğini son neşriyat ifade etmektedir (13, 14).

Bunlardan başka (VI) değerlikli uranyumun 8 - hidrosikinolin ile verdiği kompleksin organik çözücülerde çözümesine istinat ederek uranyum; 8 - kinolinol (Oxin) ve türevleri (diklorooksin ve dibromooksin gibi) ve kloroform ile muayyen pH sahasında ekstrakte edilerek ayrılmaktadır. Daha sonra spektrofotometrik olarak tâyin edilmektedir (21, 15,16).

Yukardakine benzeyen diğeri bir usul: sülfat asitli yahut perklorat asitli ortamda kupferron ve kloroform ekstraksiyonudur. Bu usulde diğeri terisine olarak uranyum (VI) sulu fazda kalmakta ve refakat eden elementlerin kupferratları organik çözücüyeye geçmektedir. Ekseriya ekstraksiyon, hidrojen sülfür grubu metalleri ayrıldıktan sonra (3,17,18,19), yahut ayırma yapmaksızın doğrudan doğruya tatbik edilmektedir (20, 87) . Metodun avantajlı tarafı; uranyumun (IV) ve (VI) değerlikli olabilmesi dolayısıyla, çift kupferron ekstraksiyonun tatbik edilebilmesidir (21,22); ki kuvvetli asidik ortamda kupferronla uranyum (VI) nin her hangi bir çökelek vermesi, uranyumun (IV) ün ise kupferfat halinde çökerek organik çözücüde çözümesine istinat etmektedir. Umumiyetle bu şekildeki bir ayrılmadan sonra uranyumun tâyini volümetrik olarak yapılmaktadır.

URANYUM TÂYİNLERİ HAKKINDA

2. Çöktürme usulleri.

Bu usuller uranyumun bazı anyon ve kationlarla çökelek vermesinden istifade ederek diğer elementlerden ancak grup ayrılmasını sağlamaktadır. Bu sebeple ekseriya ekstraksiyon usullerinden birisiyle ikinci bir ayırmaya tâbi tutulmaktadır.

Uranyumun, uranil çözeltilerinden, amonyakla amonyum diüranat halinde çöktürülmesi en çok tatbik edilen usullerden bir tanesidir. Uranyumun bâzı anyonlardan ve alkali, toprak alkali metalleri ve amonyakla kompleks veren kationlardan [Cu (II), Ni (II), gibi] ayrılmasını sağlamakta ve ancak flüorür, karbonat, sitrat, tartarat ihtiva etmeyen çözeltilere tatbik edilmektedir. Böylece ağır metallerden kısmen ayrılmış bulunan uranyumlu çökelti, muayyen bir asitte çözünmekte ve elektroliz yahut eter ekstraksiyonu ile ikinci bir ayırma ameliyesine tâbi tutulmaktadır. Bu usulde amonyak yerine piridin yahut hekzametilen tetramin de kullanılmaktadır (23,24,1).

Yine geniş ölçüde kullanılan diğer bir usulde uranyumu ihtiva eden asidik çözeltiden kükürtlü hidrojen geçirilmektedir. Böylece ağır metal sülfürleri süzülerek ayrıldıktan sonra filtratta kupferon-kloroform ekstraksiyonu yapılmaktadır. Kükürtlü hidrojen gazı geçirmek yerine çözelti asitli ortamda sodyum sülfürle yahut bilhassa son zamanlarda kullanılan tiyoasetamidle muamele edilmektedir (17, 18). Bunun biraz değişik şekli olarak uranyum (VI), diğer bazı metallerle fosfatlar halinde çöktürülmede, bilâhara kupferon - kloroform ekstraksiyonuna tâbi tutulmaktadır (25).

Bunlardan başka hususi bir hal olarak numune çözeltisi, çinko amalgamdan geçirilerek redüklendikten sonra amonyum karbonatla muamele edilmektedir. Bu esnada uranyum (IV)

karbonat çökerek ayrılmakta, demir (II) ise çözeltide kalmaktadır. Bu usul bilhassa fazla demir yanında uranyumun gravimetrik veya volümetrik olarak süratli tâyini için tavsiye edilmektedir (26). Yine buna benzer şekilde cevher potasyum biflorür ve florür asidiyle çözümlendirildikten sonra kalay (II) klorürün aşırısıyla muamele edilmektedir. Böylece uranyum (IV), toryum, nadir toprak metalleri ve toprak alkalilerin florürleri çökerek diğer elementlerden ayrılmaktadır. Bu usul bilhassa samarskit kolumbit - tantalit ve titanoniobat gibi kompleks minerallere tatbik edilmektedir (27).

3. Elektrolizle ayrılma.

Uranyumun, tâyini esnasında bozucu olarak tesir eden elementlerden ayrılması için kullanılan bir diğer yol da elektrolizle yapılan ayrılma usulüdür. Bu maksatla numune çözelti haline getirildikten sonra umumiyetle sülfat asitli ortamda, katod olarak civa kullanılmak suretiyle elektrolize tâbi tutulmaktadır. Bu şartlar altında; demir, kobalt, nikel, bakır, çinko, gallium, germanium, rodium, palladium, gümüş, kadmium, indium, kalay, iridium, platin, altın, civa, tallium, krom, molibden, renium, bizmut, arsenik, selen, tellür, kurşun ve osmium, civa, katod üzerinde toplanmaktadırlar. Bu arada mangan rutenium ve antimuan kısmen ayrılmaktadırlar. Müteakiben çözeltide bulunan uranium; (VI) değerlikli halde iken kolumbium, tantal, tungsten, titanium vanadium ve zirkoniumdan, ayrıca ekstraksiyona tâbi tutularak temizlenmektedir (28, 29, 30, 31).

4. Kolon kromatografisi ile ayrılma.

Bu usulde ayırma ameliyesi bir koldonda yapılmaktadır. Nitrat asitli numune; içinde muayyen miktarda aktif

selüloz ihtiva eden muayyen ebattaki bir kolondan geçirilmektedir. Selülozda, kolondaki hareket süratlerine göre az, çok veya tamamen absorbe edilen elementlerden, uranyum; nitrat asidi ihtiva eden eter vasıtasıyla kantitatif olarak ekstrakte edilmektedir. Bazı element atom ionlarının kolondaki hareketlerini yavaşlatmak için bidayette numune çözeltisi içine muayyen maddeler ilâve edilmektedir [Fe (NO₃)₃ ve Na₂HPO₄ gibi]. Bu suretle yabancı elementler kolonda tutularak bertaraf edilmektedir. Ekstraksiyon çözeltisi olarak % 1 - % 3 nitrat asidini ihtiva eden eter kullanılmaktadır. Organik madde nin uçurulmasından sonra uranyum; volümetrik, kolorimetrik, polarografik veya flüorimetrik olarak tâyin edilmektedir (32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39). Son zamanlarda ekstraksiyon çözeltisi olarak [20 ml petrol eter + 190 ml eter + 10 ml HNO₃ (d 1.42) den ibaret] bir karışım tavsiye edilmektedir (40).

5. *ion değiştiricilerle ayrılma.*

Uranyumun kantitatif tâyini bozan ionların bertaraf edilmesi için bu usulden de faydalanılmaktadır. Ekseriya ion değiştirici olarak suni reçineler kullanılmaktadır. Umumiyetle organik katyon değiştiriciler asit grubu (sülfonik asit ve karboksil grubu), anyon değiştiriciler ise bazik grubu (amino grubu gibi) ihtiva etmektedirler. Tatbikatta bir kolon içerisinde bulunan bu reçineler, kendi karakterlerine göre, temasa geçtikleri çözeltilerden katyon yahut anyonları absorbe etmektedir. Bilâhare absorbe edilen ionlar arasından istenilen katyon ve anyonlar, muayyen çözeltileri kolondan geçirmek suretiyle ekstrakte edilmektedir (41). Bu işlerde kullanılan reçinelerden bazılarının isimleri şunlardır: anyon değiştirici reçineler: Amberlite IR-4B, Amberlite IRA-400, Amberlite IRA-410 Dowex-1, Dowex-2. Katyon değiştirici reçineler:

Amberlite IR-100, Amberlite IR-120. Dowex - 50.

ion değiştiricilerden faydalanmak suretiyle, uranyumla beraber kendisine refakat eden elementlerin eser miktarlarının ayrılması için, UO₂ (NO₃)₂ ihtiva eden çözelti, içinde Amberlite IR-120 bulunan bir kolondan geçirilmekte, dir. Sonra U, Fe ve Cu; 0.5 N oksalik asitle, Cd, Ni, Co ve Mn; N HCl ile nihayet nadir topraklar; % 5 lik amonyum sitratla ekstrakte edilmektedir (42).

Uranyumun toryumdan ayrılmasına yarayan diğer bir usule göre bu iki element etilendiamintetraasetat içinde Amberlite IRA-400 tarafından absorblanmaktadır. Sonra uranyum 0.02 N HCl ile ekstrakte edilmektedir (43).

Küçük miktarlardaki uranyumun fazla Fe, Al, Mg ve SO₄ yanında tâyini için, uranyum muayyen pH derecesinde kuvvetli bazik bir anyon değiştiricisi tarafından (meselâ: Dowex 2) absorblanarak diğerlerinden ayrılmaktadır (44).

Uranyumun kolorimetrik tâyininin evvel diğer elementlerden ayrılması için yine anyon değiştiren reçinelerden faydalanılmaktadır. Absorbe edilen uranyum HClO₄ ile ekstrakte edilmektedir (44,45). Burada dörtlü amonyum grubunu ihtiva eden anyon değiştirici reçine (Amberlite IRA-400) kullanılmaktadır.

Son zamanlarda fenol ve formaldehidin polikondensasyonu ile p- fenol-sülfonik asitten meydana gelen katyonik reçinede, uran-asetat absorbe ettirilmektedir. Ekstraksiyonu ise amonyum rodanür ve sonra klorür asidi vasıtasıyla yapılmaktadır (46).

II. U r a n y u m u n T â y i n i

Kısaca izah edilen yolların birisiyle, diğer elementlerden, kısmen veya tamamen ayrılmış bulunan uranyum, aşağıda

URANYUM TAYINLERİ HAKKINDA

gösterilen muhtelif metodlarla tâyin edilmektedir.

1. Gravimetrik tâyin usulleri.

Uranyumu, amonyum hidroksitle çöktürüp oksit halinde tartma usulü, ötedenberi tatbik edilmekte olup zamanımızda nadiren kullanılmaktadır. Zira amonyak ile uranyumun çöktürülmesi için, çözeltilinin uranyumdan başka hiçbir yabancı maddeyi ihtiva etmemesi icabetmektedir. Bu sebeple eterle ekstrakte edilen uranil nitrat çözeltilisinden çöktürülmesi ve gayet iyi okside şartları altında yakılarak U_3O_8 halinde tartılması, bazan kullanılmaktadır. Mamafih (IV) değerlikli uranyumun amonyakla çöktürülmesinin süratli ve avantajlı olduğu neşredilmektedir (1,26).

Bunlardan başka, yine son zamanlarda verilen usullere göre, uranyumun komplekson muvacehesinde fosfat halinde çöktürerek ayrılması ve tâyini (47), yine kompleksonu maskeleyme vasıtası olarak kullanmakla oksinat şeklinde tâyini (48) ve nihayet salisilhidroksamik asit ile gravimetrik tâyini yapılmaktadır (49).

2. Volümetrik tâyin usulleri.

Umumiyetle ekstraksiyon yoluyla yabancı elementlerden temizlenen uranyum çözeltilisinde volümetrik tâyin yapılmaktadır. Bu sebeple herhangi bir redükthanla uranyumun, önce (IV) değerlikli haline redüklenmesi, bilâhara oksitleyici bir çözelti ile titrasyonu icabetmektedir. Redüksiyon vasıtası olarak; ekseriya solid çinko-amalgam (Jones reductor) kullanılmaktadır (17, 20, 50, 63, 70). Bundan başka likit çinko-amalgam (31), kadmium redüktör, kadmium amalgam (51), gümüş redüktör (Walden-Silver reductor) (52,60), metalik bakır, metalik alüminyum spiral (53), titan (III) klorür yahut titan (III) sülfat çözeltisi, kalay (U) klorür çözeltisi (54), ve kurşun redüktör (18, 20, 55), ol-

dukça kullanılanlar arasındadır. Bu redüktörlerin bazılarıyla redüksiyonda uranyum; (IV) değerlikli halde kalmayıp, kısmen de (III) değerliğe kadar düşmektedir (meselâ: Jones redüktör ve kadmium redüktörde olduğu gibi). Bu vaziyetlerde U (III) ün U (IV) de oksidasyonu çözelti içerisinde hava geçirilmesi suretiyle yapılmaktadır.

Redüklenmiş uranyumun titrasyonu; potasyum permanganat, potasyum bikromat, seryum sülfat, potasyum ferrisiyahür, sodyum vanadat gibi ayarlı oksidan çözeltilerle yapılmaktadır. Bu maksatla; potasyum bikromat titrasyonu (56, 54, 57, 29, 63); indikatör olarak difenilamin sülfonik asidin sodyum veya baryum tuzu, veya difenilamin veyahut N-fenilantranilik asit (57), katalizör olarak $FeCl_3$ çözeltisi kullanılmak suretiyle, yahut potasyum permanganat titrasyonu -(17, 50, 56); indikatör olarak ferroin (1, 10 fenantrojin demir (II) sülfat) kullanılmak suretiyle, yahut seryum sülfat titrasyonu (58, 17, 55, 59, 52, 61, 62); indikatör olarak ferroin veya difenilbenzidin ve N-fenilantranilik asit (59), katalizör olarak orta fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak oda temperaturünde, yahut sodyum vanadat (Na_3VO_4) titrasyonu (68, 69); indikatör olarak N-fenilantranilik asit veya difenilbenzidin (bu takdirde H_3PO_4 ve $H_2C_2O_4$ katalizör olarak ilâve edilmektedir), kullanılarak oda sühnetinde yapılmaktadır. Yalnız U (VI) nın U (IV) e redüksiyonu diğerlerinden farklı olarak fotokimyasal yolla vuku bulmaktadır. Bunun için uranyum (VI) çözeltisi etilalkol ile sülfürik asitli ortamda güneş ışığında yahut Philip's Repro lâmbası ışığında tutulmaktadır. Böylece (IV) değerliğe redüklenen uranyum, şimdi sodyum vanadatla titre edilmektedir (69).

Bunlardan başka endirekt olarak potasyum ferrisiyanür ve seryum sülfat

titrasyonu kullanılmaktadır. Bu usulde uranyum (IV), muayyen miktarda potasyum ferrisiyanürle muamele edilerek uranyum (VI) ya oksitlenmekte, sonra bu reaksiyon esnasında teşekkül eden ekivalent miktar ferrosiyanür, seryum sülfatla geri titre edilmektedir (53).

Uranyumun iodometrik tâyininde ise, yabancı elementlerden ayrılmış bulunan uranil sülfat yahut uranil klorür çözeltisi, muayyen pH da potasyum iodat (KIO_3), potasyum iodür (KI) ve kloroformla muamele edilmektedir. Serbest hale geçerek kloroformda çözünen iod, sodyum tiyo sülfat yahut arsenit çözeltisiyle titre edilmektedir (64).

Nihayet nadir olarak kullanılan redüksiyon titrasyonu [uranil çözeltisini krom (II) klorürle] ve mikro tâyin olarak çöktürme titrasyonları da [uran (VI) çözeltisinin sodyum fosfat veyahut potasyum ferrisiyanürle] zikredilmektedir. Bu titrasyonlarda dönüm noktası tâyini potansiyometrik olarak yapılmaktadır (65, 66, 67). Son noktayı spektrofotometrik olarak tâyin eden usule (80) göre demir ve uranyum birlikte tâyin edilebilmektedir. Redüksiyon vasıtası olarak % 90 lik kadmium-amalgam kullanılmakta, sonra seryum sülfat çözeltisiyle titre edilmektedir.

3. Kolorimetrik ve spektrofotometrik tayin metodları.

Uranyumun, kolorimetrik ve spektrofotometrik olarak tâyini geniş ölçüde kullanılmaktadır. Metodun esası; sulu veya organik çözeltilerde bizzat uranyum ionlarının [(IV) veya (VI) değeri], veyahut yine sulu veya organik çözeltilerde, uranyumun anorganik veya organik birleşik veya komplekslerinin ışık absorpsiyonuna istinat etmektedir. Bu absorpsiyon kolorimetrede yahut ekseriya olduğu gibi refleksiyon tipli, spektrofotometrede ölçülmektedir.

Genel olarak kolorimetrik tâyinden evvel yine bir ayırma yapmak icabetmektedir. Alkali-peroksit metodu; düşük dereceli konsantrelere tatbik edilmekte olup, bir eter ekstraksiyonundan sonra (2, 3, 24) yahut kupferron-etil asetat (veya eter) ekstraksiyonundan sonra (71) veyahut yüksek dereceli konsantrelerde etil asetatla ayırıp, sulu faza aldıktan sonra (72) kullanılmaktadır. Çok fazla yayılmış olarak kullanılan diğer usul tiyosiyanat metodudur. Uranyum, etil asetat ekstraksiyonuyla ayrıldıktan sonra doğrudan doğruya etil asetat içinde, yahut etil asetatın suya alındıktan sonra, reaktiflerle muamele edilmekte, bilâhara muayyen dalga boyunda spektrofotometrede absorpsiyonu ölçülmektedir (73, 74, 75).

Uranyumun, dibenzoylmetanla verdiği sarı renkli kompleksten istifade edilerek, spektrofotometrik tâyini yapılmaktadır. Bu kompleks muayyen pH da, muayyen konsantrasyondaki etil alkollü ortamda ve muayyen dalga boyunda maksimum absorpsiyon göstermektedir. Uranyumun ayrılması, eter veya etil asetat ekstraksiyonu ile yahut nitrat sellüloz kolon kromatografisi ile yapılmaktadır (76, 77). Bu usul, kaya ve minerallerde uranyumun mikro tâyinleri için kullanılmaktadır. Uranyumun yine organik reaktiflerden morinle [3, 5, 7, 2', 4'- pentahydroxy - flavanol] amonyaklı ortamda verdiği kahverengi komplekse (78) yahut 8 -quinolinal ve türevleriyle (79) verdiği oranj renkli komplekse istinaden, spektrofotometrik olarak miktarı tâyin edilmektedir. Bu sonuncusu bilhassa renk sabitliği ve uranyumun çok düşük dereceli cevherlerine kabili tatbik oluşu itibariyle avantajlıdır.

Direkt olarak yapılan spektrofotometrik tâyinlerde, herhangi bir ayırma yapmaksızın asidik sulu fazda uranyum ionunun absorpsiyonlarından faydalanıl-

URANYUM TAYINLERİ HAKKINDA

maktadır. Muayyen ionları muayyen konsantrasyonlarda ihtiva eden sulfat asitli ortamda, redüklenmiş ve redüklenmemiş uranyum ionlarının 660 ve 700 m μ da absorpsiyonları ölçülmektedir (81). Diğer bir usule göre; uranyum nümunesi çözüldükten sonra çözeltinin direkt olarak Beckman spektrofotometresinde tâyini yapılmaktadır (82). Yine benzer şekilde perklorik asitli ortamda uranyum çözeltisinin kolorimetrik absorpsiyonu 415 420 m μ da Beckman - DU spektrofotometresinde tâyin edilmektedir (83).

Az miktardaki uranyumun tâyini için, seyreltik sulfat asitli ortamda hassasiyeti yüksek olan spektrofotometre ile 430 m μ dalga boyunda absorpsiyon ölçülmektedir (84). Diferansiyel spektrofotometrik metod da ise (85, 86), sulfat asitli ortamda uranil ionunun 430 m μ dalga uzunluğunda absorpsiyonu yahut 418 m μ dalga boyunda uranil ionunun relatif absorpsiyonu, absorpsiyonu yüksek standartla mukayese edilerek ölçülmektedir. Absorpsiyon farkından çözeltinin uranyum konsantrasyonu büyük bir hassasiyetle tâyin edilebilmektedir. Bu şekilde direkt olarak yapılan spektroskopik tâyinler çok süratli ve hassas olup diğer usullere tercih edilmektedir.

4. Flüorimetrik tayin metodları.

Uranyumun tâyiniinde kullanılan flüorimetrik analiz metodları çok süratli ve hassastır. Metodun esasını; eser konsantrasyonlardaki uranyumun dahi sodyum flüorür içinde flüoresans verme hassası teşkil etmektedir. Bazı ionların direkt olarak müdahalesi flüoresansın şiddetini azaltmaktadır ki bu müdahale; tâyine geçmeden evvel, seyreltme ve ekstraksiyon usulleriyle bertaraf edilmektedir. Umumiyetle ekseriya etil asetat ekstraksiyonu kullanılmaktadır (30, 96, 97, 98). Flüorimetrik tâyin için uran-

yumu ihtiva eden çözeltinin pek az bir miktarı platin veya altından mamul küçük krozölerde kurulağa kadar uçurulduktan sonra, bakiye sodyum flüorür ihtiva eden bir karışımla eritilmektedir. Bu ameliye neticesinde meydana gelen küçük taneciğin, uygun dalga boyundaki ultraviyole ışıktaki flüoresans, flüorimetrede ölçülmektedir. Sodyum flüorür ihtiva eden eritme vasıtası olarak, yalnız sodyum flüorür yahut sodyum flüorür ile sodyum karbonat ve potasyum karbonat karışımı (89, 91, 92, 93, 94, 95) veyahutta % 98 sodyum flüorür ve % 2 lityum flüorür karışımı kullanılmaktadır (98).

5. Elektrometrik ve radyometrik tayinler.

Son olarak bu usullere de kısaca temas edilmesi uygun görülmüştür. Elektrometrik usuller, kimyasal tâyin metodlarına nazaran çok daha süratli ve hassastır.

Ekivalent noktasını katî olarak tesbite yarayan potansiyometrik tâyinde umumiyetle uranyum (IV); potasyum, permanganat, potasyum bikromat, seryum sülfat yahut demir (III) çözeltisi gibi oksitleyici çözeltilerden birisi ile titre edilmektedir (99,100,101).

Uranyumun kulometrik tâyini nadiren kullanılmaktadır (102,103). Yine bazan kullanılan polarografik tâyinde ise uranyumun, evvelâ bir ekstraksiyon vasıtasıyla diğer elementlerden ayrılmakta bilâhara uygun bir elektrolitik ortamda, hassas ölçü aletleriyle, polarogramı tesbit edilmektedir (104, 105, 106,107,108,109). Bu usul bilhassa mikro tâyinlerde muvaffakiyetle tatbik edilmektedir.

Radyometrik tâyinlerde bütün uranyum minerallerinin alfa, beta ve gama şuaları neşrinden faydalanılmaktadır. Şuvaklama şiddeti, Geiger - Müller sayacı veya Sintilometre gibi bir şua ölçü ale-

tinde kantitatif olarak tesbit edilir. Bu radyoaktif Şuvaklama şiddeti; şuvaklamayı meydana getiren elemente, mineralde bulunan aktif elementin kütlesine, mineralin ölçü aletine olan mesafesine, şuaların istikameti ve terkbine bağlıdır. Uranyumun kimyasal yollarla analizi uzun zamana ihtiyaç göstermesi bakımından, bilhassa seri analizlerde radyometrik veya flüorometrik usullerden birisine müracaat edilmesi tavsiye edilmektedir (HO).

L İ T E R A T Ü R

- 1 — RODDEN, C. J., and TREGONING, J. J. : Manual of analytical methods for the determination of uranium and thorium in their ores; *U. S. Government Printing Office, Washington, D. G., Method 4*, (1950).
- 2 — RODDEN, G. J., and TREGONING, J. J. : op. cit., *Method 5*.
- 3 — RODDEN, G. J. : Analytical Chemistry of the Manhattan Project, *McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, P. 33-38*, (1950).
- 4 — GRIMALDI, F. S. et al. : Collected papers on methods of analysis for uranium and thorium, *U. S. Geological Survey Bulletin 1006, P. 45*, (1954).
- 5 — FEINSTEIN, H. I. : Spectrophotometric determination of uranium in ores. *Chemical Abstract. 50:12 745 g*, (1956)
- 6 — GUEST, R. J., and ZIMMERMAN, J. B. : Determination of uranium concentrates with ethyl acetate, *C.A. 50:14444 i*, (1956).
- 7 — MIGHAEL A. DESESA : Raw Materials Development Laboratory Handbook of Analytical Methods, *U. S. Atomic Energy Comm. TID-7002, p. 88, March 30*, (1956).
- 8 — MIGHAEL A. DESESA : op. cit., *p. 107*, (1956).
- 9 — ADAMS, J. A. S., and MAECK, Wm. J. : Fluorimetric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals, *Anal. Chem. 26:1636*, (1954).
- 10 — GUEST, R. J., and ZIMMERMAN, J. B. : Determination of uranium in uranium concentrates - Use of ethyl acetate (*Dept. Mines Tech. Surveys, Ottawa, Can.*), *Anal. Chem. 27: 931-6*, (1955).
- 11 — GUEST, R. J., and ZIMMERMAN, J. B. : A mill procedure for determining uranium in low-grade acid solutions, *C. A. 50 : 3152 g*, (1956).
- 12 — GUEST, R. J. : Determination of small quantities of uranium in ores and solutions with tributyl phosphate and ethyl acetate. *C. A. 50 : 3152 e*, (1956).
- 13 — SILVERMAN, L., and MOUDY LAVADA : Photometric determination of uranium in thorium. *C. A. 49:96 i*, (1955).
- 14 — WRIGHT, Jr. W. B. : Comparison of tributyl phosphate and dibutoxy - tetraethylene glycol as extractants of uranium. *C. A. 50 :11159 e*, (1956).
- 15 — SILVERMAN, L., MOUDY. L., and HAWLEY, D. W. : Small amounts of uranium in the presence of iron. Colorimetric determination with 8 - quinolinol *Anal. Chem. 25: 1369-73*, (1953).
- 16 — RULFS, G. L., ANEL K. De, LAKRITZ, J., and ELVING, P, J. : Extraction of uranium by 8-quinolinol and its derivatives, *Anal. Chem. 27:1802* (1955).
- 17 — RODDEN, G. J., and TREGONING, J. J. : op. cit., *Method 1*.
- 18 — LANGRIDGE, R. W. : Analytical procedure used by the Grand Junction Laboratory Western Uranium Project Lucius Pitkin, Inc. *U. S. Atomic Energy Comm., p. 1-5, Feb. 1, (1957)*.

URANYUM TÂYİNLERİ HAKKINDA

- 19 — SILL, G. W., and PETERSON, H. E. : Volumetric determination of milligram quantities of uranium, *Anal. Chem.* 24:1175-82, (1952).
- 20 — MIGHAEL A. DESESA : op. cit. p. 112-14.
- 21 — RODDEN, G. J. : op. cit. P. 24-26, 38-39.
- 22 — RULFS, G. L., De., A. K., and ELWING, P. J. : Isolation and measurement of uranium at the microgram level, *Anal. Chem.* 28:1139-43, (1956).
- 23 — RODDEN, G. J. : op. cit. p. 14-17.
- 24 — RODDEN, G. J., and TREGONING, J. J. : op. cit., *Method 6*.
- 25 — RODDEN, G. J. : op. cit, p. 21.
- 26 — TSUBAKI ISAMU : Separation and determination of uranium, *C. A.* 50:5454 d, (1956).
- 27 — TILLU, M. M. : Rapid determination of uranium in complex minerals like samarskite, columbite - tantalite, and titanoniobates, *C. A.* 49:2941 b, (1955).
- 28 — RODDEN, G. J. : op. cit., p. 42-43.
- 29 — RODDEN, G. J., and TREGONING, J. J. : op. cit., *Method 3*.
- 30 — KÖSTE, L. : Determination of uranium in iron, *C. A.* 50:3152 i, (1956).
- 31 — PERMAN, I. : The potentiometric determination of uranium, *C. A.* 50:4709 h, (1956).
- 32 — VILLAMS, A. F. : IX. The use of alumina and cellulose adsorbents for the determination of thorium and the simultaneous determination of thorium and uranium in ores, *Analyst* 77:297-306, (1952).
- 33 — WILLIAMS, A. F. : The use of alumina and cellulose adsorbents, *Analyst* 77 :293 - 96, (1952).
- 34 — KEMBER, N. F. : Inorganic chromatography on cellulose. VII. Determination of thorium in monazite and of thorium and uranium in uranothorianite, *Analyst* 77: 78 - 85, (1952).
- 35 — BURSTALL, F. H., and WELLS, R. A. : Inorganic chromatography on cellulose, *Analyst* 77:396-410, (1951).
- 36 — ARDEN, V. T. : Inorganic chromatography on cellulose, *C. A.* 49 : 11498f, (1955).
- 37 — LEGGE, D. I. : Polarographic determination of uranium, *Anal. Chem.* 26:1617-21 (1954).
- 38 — ADAMS, J. A. S., and MAECK, W. J. : Fluorometric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals, *Anal. Chem.* 26:1637, (1954).
- 39 — SAMUELSON, O. : ion exchangers in analytical chemistry, *John Wiley & Sons, Inc., New York*, p. 51-54, (1953).
- 40 — LEBEZ, D., and OSTANIK, M. : Effect of petrolcüm ether on the separation of uranium in low-grade samples when using cellulose columns, *C.A.* 50 : 3153 a, (1956).
- 41 — SAMUELSON, O. : ion exchangers in analytical chemistry, *John Wiley & Sons, Inc. New York*, (1953).
- 42 — DRAGANIG, I. G., DRAGANIG, Z. D., and DİZDAR, I. Z. : Ion-exchange for the determination of trace impurities in uranium, *C.A.* 49 :4450 d, (1955).
- 43 — YING-MAO CHEN : Separation of metals by anion - exchange resins, *C. A.* 49 :15619f, (1955).
- 44 — ARNFELT, A.L. : A rapid method for the determination of uranium, *C. A.* 50: 7006 h, (1956).
- 45 — FISHER, S. A. : Application of the ion-exchange separation of uranium to the analysis of ores, *C.A.* 50: 9936 g, (1956).
- 46 — FISHER, S. A. : Use of ion-exchange for the separation of uranium from ions interfering in its colorimetric determination, *C. A.* 50:9937 e, (1956).

- 47 — TILLU, M. M. : Separation and gravimetric determination of uranium as phosphate in the presence of complexon, *C. A. 50: 107 h*, (1956).
- 48 — SARMA, S. R. N., and MALLIK, A. K. : Gravimetric estimation of uranium as the oxinate with complexon as a masking agent, *Z. anal. Chem. 148:179-81*, (1955).
- 49 — BAHADURI, A. S. : Salicylhydroxamic acid as an analytical reagent I. gravimetric estimation of Cd, U, and V, *Z. anal. Chem. 151 :109-18*, (1956).
- 50 — RODDEN, G. J., and TREGONING, J. J. : op. cit., *Method 2*.
- 51 — RODDEN, G. J. : op. cit., p. 54-64.
- 52 — BRENNEGKE, E., FAJANS, K., FURMAN, N. H., LANG, R. and STAMM, H. : Neuere massanalytischen Methoden, *Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart*, p. 99, (1951).
- 53 — DESHMUKH, G. S., and JASHI, M. K. : Determination of uranium with alkali hexacyano ferrate (II), *Z. anal. Chem. 143 : 334-39*, (1954).
- 54 — MAIN, A. R. : Determination of uranium by reduction with stannous chloride, *Anal. Chem. 26 :1507-9*, (1954).
- 55 — BACON, A., and MILLER, G. W. G. : The Volumetric determination of uranium in Al-U alloys, *C. A. 50:12745*, (1956).
- 56 — RODDEN, G. J. : op. cit., p. 68-69.
- 57 — RAO, V. P., MURTY, B. V. S. R., and RAO, G. : Volumetric estimation of uranium. I. Use of potassium dichromate with N-phenylanthranilic acid as internal indicator, *Z. anal. Chem. 147:99-105*, (1955).
- 58 — RODDEN, G. J. : op. cit., p. 67.
- 59 — RAO, V. P., MURTY, B. V. S. R., and RAO, G. G. : Volumetric estimation of uranium-Part III. with ceric sulphate, *Z. anal. Chem. 150:401-7*, (1956).
- 60 — RODDEN, G. J. : op. cit. p. 59-62.
- 61 — MIGHAEL, A. DESESA. : op. cit., p. 112-4.
- 62 — LANGRIDGE, R. W. : op. cit., p. 1-5.
- 63 — LANGRIDGE, R. W. : op. cit., 21-25.
- 64 — DESHMUKH, G. S., and JASHI, M. K. : Iodometric determination of uranium. *C. A. 49 :4450 g*, (1955).
- 65 — EI-SHAMY, H. K., and EI-DİN ZAYAN, S. : Potentiometric reduction of uranyl chloride solution. *Analyst 80 : 65 - 8*, (1955).
- 66 — BOBTELSKY, M., and HALPERN, M. : Heterometric microdetermination of uranium (VI) by precipitation with potassium ferrocyanide, *C. A. 49 : 6773 g*, (1955).
- 67 — BOBTELSKY, M., and HALPERN, M. : Heterometric microdetermination of uranium (VI) by precipitation as phosphate, *C. A. 49 : 6773 g*, (1955).
- 68 — RAO, V. P., MURTY, B. V. S. R., and RAO, G. G. : Volumetric estimation of uranium- Part II, with sodium vanadate as reagent, *Z. anal. Chem. 147 :161-73*, (1955).
- 69 — RAO, G. G., RAO, V. P., and VENKATAMMA, N. C. : A new Volumetric method for the estimation of uranium VI through photochemical reduction with alcohol, *Z. anal. Chem. 150: 178-85*, (1956).
- 70 — SIMON, V., and PRIPLATOVA, E. : Volumetric determination of uranium with ferricyanide, *C. A. 50:11167 b*, (1956).
- 71 — GRIMALDI, F. S. et al. : op. cit., p. 17-27.
- 72 — GUEST, R. S., and ZIMMERMAN, J. B. : Determination of uranium in uranium concentrates, use of ethyl acetate, *Anal. Chem. 27:931-6*, (1955).
- 73 — CROUTHAMEL, G. E., and JOHNSON, G. E. : Spectrophotometric determination of uranium by thiocyanate method in acetone medium, *Anol. Chem. 24:1780-1783*, (1952).

URANYUM TAYINLERİ HAKKINDA

- 74 — TILLU, M. M., BHATNAGAR, D. V., and Murthy, T. K. S. : Colorimetric estimation of uranium with ammonium thiocyanate and its application to uranium in minerals particularly monozite concentrates, *C. A.* 50: 2365 d, (1956).
- 75 — FEINSTEIN, H. I. : Spectrophotometric determination of uranium in ores. *C. A.* 50: 12745 g, (1956).
- 76 — YOE, J. H., WILL, F., and BLACK, R. A. : Colorimetric determination of uranium with dibenzoylmethane, *Anal. Chem.* 25 :1200-4, (1953).
- 77 — ADAMS, J. A. S., and MAECK, W. J. : op. cit., p. 1635-39.
- 78 — ALMASSY, G. et al. : Colorimetric microdetermination of uranium VI with morin *C. A.* 49: 9438 a, (1955).
- 79 — RULFS, C. L. et al. : Extraction of uranium by 8-quinolinöl and its derivatives, *Anal. Chem.* 27: 1802-4, (1955).
- 80 — BRICKER, C. E., and SWEETSER, P. B. : Spectrophotometric titration of uranium and iron, *Anal. Chem.* 25:764-67, (1953).
- 81 — CANNING, R. G., and DIXON, P. : Direct Spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions, *Anal. Chem.* 27: 877-80, (1955).
- 82 — CARVALHO, A. H., and VIDERIA F. M. : A rapid method of uranium analysis, *C. A.* 50: 726 f, (1956).
- 83 — SILVERMAN, L., and MOUDY, L. : Colorimetric determination of moderate concentration of uranium in perchloric acid solutions. *Anal. Chem.* 28 :45-47, (1956).
- 84 — BACON, A., and MILLER G. W. C.: Determination of uranium by high-precision spectrophotometry, *C. A.* 50; 4709 g, (1956).
- 85 — BACON, A., and MILLER G. W. C. : Applications of spectrophotometry to the determination of uranium in various binary and ternary uranium-base alloys, *C. A.* 50:3152 h, (1956).
- 86 — SUSANO, C. D., MENIS, O., and TALBOTT, C. K. : Differential Spectrophotometric method for determination of uranium, *Anal. Chem.* 28:1072-5, (1956).
- 87 — RODDEN, C. J. : op. cit., p. 140-142.
- 88 — KOLTHOFF, I. M., and JOHNSON R. A. : Amperometric titrations with m-nitrophenylarsonic acid. *C. A.* 45:7443 e, (1951).
- 89 — NAKANISHI, M. : Fluorometric microdetermination of uranium. *C. A.* 46; 3901 e, (1952).
- 91 — PRICE, G. R., FERRETTI, R. J., and SCHWARTZ, S. : Fluorometric determination of uranium, *Anal. Chem.* 25:322-331, (1953).
- 92 — GRIMALDI, F. S. et al. : op. cit., p. 43-48.
- 93 — GRIMALDI, F. S. et al. : op. cit., p. 51-68.
- 94 — GRIMALDI, F. S. et al. : op. cit., p. 69-75.
- 95 — GRIMALDI, F. S. et al. : op. cit., p. 77-84.
- 96 — Grand Junction, Colorado, September 2, (1955).
- 97 — Grand Junction, Colorado, September 21, (1955).
- 98 — MIGHAEL, A. DESESA : op. cit., p. 88-99.
- 99 — PERMAN, I. : The potentiometric determination of uranium, *C. A.* 50: 4709 h, (1956).
- 100 — KOLTHOFF, I. M., and FURMAN, N. H. : «Potentiometric titrations» *John Wiley & Sons, Inc., New York*, (1931).
- 101 — KOLTHOFF, I. M., and FURMAN, N. H. : Volumetric analysis, practical methods, *Vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York*, (1929).
- 102 — GARSON, W. N. : Coulometric determination of uranium. *Anal. Chem.* 25:466-470, (1953).

- 103 — FURMAN, N. H., BRICKER, C. E., and DILTS, R. V., Titrations of uranium (IV) by electrolytically generated ceric ion, *Anal. Chem.* 25:483-86, (1953).
- 104 — HEYROVSKY, J. : Polarographic. *Verlag Julius Springer, Berlin*, (1941); lithoprinted by *Edwards Bros., Inc., Ann Arbor, Mich.*, (1944).
- 105 — LEGGE, D. I. : Polarographic determination of uranium, *Anal. Chem.* 26:1617-21 (1954).
- 106 — SUSIC M. : Polarographic determination of uranium, *C. A.* 49:8038 b, (1955).
- 107 — SUSIG, M. : Polarographic determination of uranium in ores in an ascorbic acid - supporting electrolyte, *C. A.* 49:9438 c, (1955).
- 108 — ISHIHARA, Y., and KOMINAMI, F. : Polarographic determination of uranium in minerals, *C. A.* 50:7006 h, (1956).
- 109 — FİSCHER, D. J., and THOMSON, P. F. : Rapid Polarographic determination of uranium in nonaqueous solvents, *Anal. Chem.* 28:1285-8, (1956).
- 110 — ZESCHKE, G.: Quantitative Uranbestimmung für Reihenuntersuchungen, *N.Jb. Mineral., Mh.*, 8:179-87, (1956).