

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ

Зам.директора ФТИ по УР

_____ Д.Г. Демянюк

« __ » _____ 2012 г.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: часть
для студентов, обучающихся по специальности 240501 «Химическая
технология материалов современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2012

УДК 546.79: 543. 426 (07)

Люминесцентные методы анализа актиноидных элементов

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физико-химические методы анализа» для студентов, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики».

Томск: ТПУ, 2012 г. – 26 с.

Составители: Жерин И.И.
Егоров Н.Б.

Рецензент: к.т.н., доцент Маслов А.А.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы методическим семинаром кафедры ХТРЭ № _____ от « ____ » _____ 200 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
доктор технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *С.Ю. Долгополов*

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Познакомиться с теоретическими основами люминесцентного анализа.
2. Освоить методику выполнения люминесцентного анализа методом перлов.
3. Определить концентрацию урана в пробе.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В определенных условиях энергия, поглощённая атомами вещества, может выделяться в виде лучистой энергии. Одним из таких видов выделения энергии является явление люминесценции.

Люминесценцией называется явление свечения холодных тел. Она возникает в результате поглощения веществами первичной энергии и испускания почти всей или некоторой части этой энергии в виде светового излучения.

В зависимости от вида первичной энергии (световой, химической, механической и др.), различают:

- *фотолюминесценцию* (основана на свечении вещества при поглощении лучистой или световой энергии),
- *химилюминесценцию* (свечение вещества под действием некоторых химических процессов),
- *триболюминесценцию* (люминесценция трения),
- *катодолюминесценцию* (свечение вызвано бомбардировкой быстролетающими электронами) и ее другие виды.

В практике физико-химического анализа наибольшее значение приобрела фотолюминесценция. Различают два её вида:

- 1) *фосфоресценция* – свечение продолжается более или менее длительное время после снятия источника возбуждения;
- 2) *флюоресценция* – свечение прекращается сразу после снятия источника возбуждения (в течение $(10^{-9} - 10^{-7})$ с); этот вид фотолюминесценции наиболее приемлем для аналитических целей.

Явление люминесценции известно очень давно, однако теория люминесценции была разработана только в 30-х годах прошлого (20-го) столетия на основе квантовой теории света. Практическое использование этого метода началось еще позднее, примерно в 50-х годах двадцатого века.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Природа люминесцентного излучения может быть рассмотрена на простейшей энергетической модели молекулы.

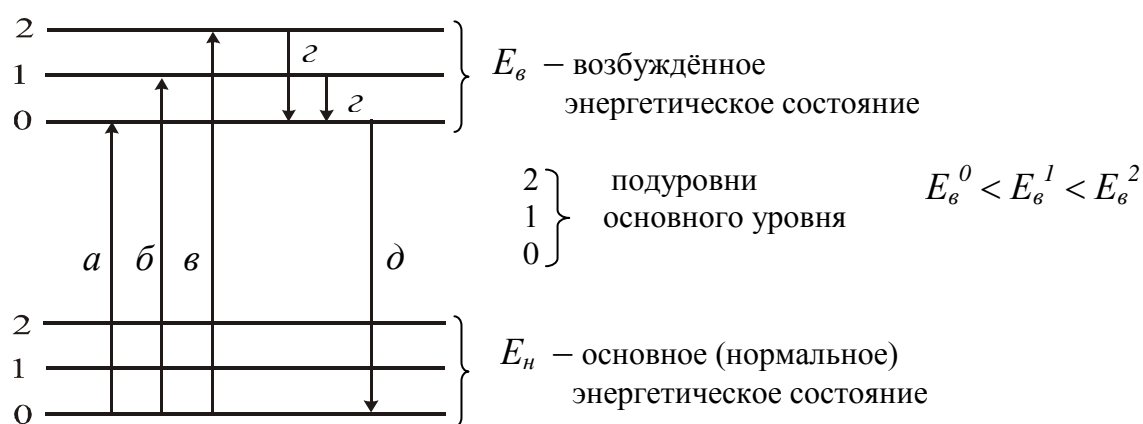


Рис. 1 Энергетическая модель люминесценции

Перераспределение электронов после поглощения света при флюоресценции происходит в очень короткий период времени ($10^{-8} - 10^{-9}$) с. Переходы «г» соответствуют процессу колебательной дезактивации молекул и происходят во время столкновения с молекулами других веществ или растворителями. Они не сопровождаются излучением лучистой энергии.

С выделением лучистой энергии происходит только переход «д». При этом энергия переходов:

$$E_{\delta} = E_a < E_{\beta} < E_{\gamma}, \quad (1)$$

$$E_{\delta} = h(\nu_{\epsilon}^0 - \nu_n^0). \quad (2)$$

или другими словами:

$$E_{\text{изл}} \leq E_{\text{погл}} \quad (3)$$

$$\nu_{\text{погл}} > \nu_{\text{изл}}; \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{изл}}. \quad (5)$$

Спектр излучения при этом сдвигается в сторону более длинных волн. Это положение формируется **правилом Стокса**: *люминесцентное свечение находится в более длинноволновой части спектра, чем поглощённый свет.*

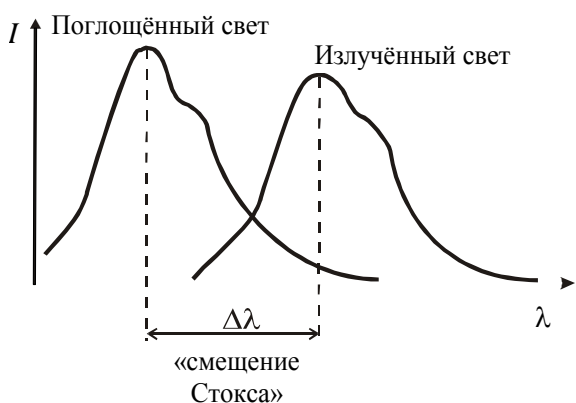


Рис. 2 Спектры поглощения (1) и флюоресценции (2)

Закон Стокса – Ломмеля

более чётко формулирует это положение:

спектр флюоресценции и его максимум всегда сдвинут по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону более длинных волн.

Флюоресценция характеризуется четырьмя основными свойствами:

- 1) спектром поглощения и флюоресценции;
- 2) выходом флюоресценции;
- 3) длительностью флюоресценции;
- 4) поляризацией флюоресцентного излучения.

Спектр люминесценции есть индивидуальная характеристика люминесцирующего вещества. Спектры могут быть использованы для качественного люминесцентного анализа. Обычно такой анализ проводится визуально по цвету излучения. Качественный люминесцентный анализ применяют для исследования минералов, определения марок стёкол, сортов смазочных масел и т.п.

Для соединений актиноидных элементов характерна флюоресценция, возбуждаемая ультрафиолетовым излучением. Для урановых соединений флюоресценция свойственна только тем, в которых он находится в шестивалентной форме. Люминесцируют $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, UF_6 , $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и др. Особенно сильно люминесцируют соединения урана, в которых он находится в форме иона уранила, например, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, UO_2SO_4 .

На люминесценцию природных соединений урана влияют присутствующие анионы, другие катионы и молекулы воды. Яркую люминесценцию обнаруживают фториды, карбонаты, сульфаты, арсениды, фосфаты. Силикаты и ванадаты люминесцируют слабо. Урансодержащие минералы, в состав которых входят такие катионы, как Cu^{2+} , M^{2+} , N^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Bi^{3+} совсем не люминесцируют.

Люминесцентный метод определения урана благодаря высокой чувствительности (порядка 10^{-10} г U) нашёл широкое применение для анализа минералов, руд, пород, различных природных вод и технологических объектов с малым его содержанием.

Одной из важных характеристик люминесценции является ее выход.

Различают выход люминесценции *энергетический* $B_{\text{эн}}$, равный отношению излучаемой энергии к поглощенной и *квантовый* $B_{\text{кв}}$, равный отношению числа квантов излучаемых к числу поглощенных квантов светового потока:

$$B_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{фл}}}{E_{\text{погл}}}, \quad (6)$$

$$B_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{фл}}}{N_{\text{погл}}}. \quad (7)$$

Отсюда:

$$B_{\text{эн}} = \frac{h\nu_{\text{фл}} \cdot N_{\text{фл}}}{h\nu_{\text{погл}} \cdot N_{\text{погл}}} = \frac{\nu_{\text{фл}}}{\nu_{\text{погл}}} \cdot B_{\text{кв}} = \frac{\lambda_{\text{погл}}}{\lambda_{\text{фл}}} \cdot B_{\text{кв}}. \quad (8)$$

Исходя из закона Стокса – Ломмеля, можно сделать заключение, что

$$B_{\text{кв}} > B_{\text{эн}}, \text{ т.к. } \frac{\nu_{\text{фл}}}{\nu_{\text{погл}}} = \frac{\lambda_{\text{погл}}}{\lambda_{\text{фл}}} < 1. \quad (9)$$

На рис. 3 показана схема распределения световых потоков при наличии явления флюоресценции.

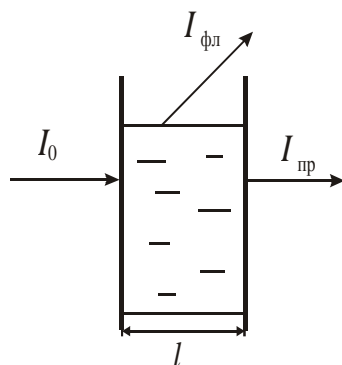


Рис. 3 Распределение световых потоков при прохождении возбуждающего излучения через люминесцирующий раствор

Интенсивность флюоресценции $I_{\text{фл}}$ пропорциональна числу квантов $N_{\text{фл}}$ вторичного излучения:

$$I_{\text{фл}} = K \cdot N_{\text{фл}} = K \cdot N_{\text{погл}} \cdot B_{\text{кв}}, \quad (10)$$

$$N_{\text{погл}} = K \cdot (I_0 - I_{\text{пр}}). \quad (11)$$

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_{\text{фл}} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}. \quad (12)$$

Тогда с учетом (10) – (12) можно записать, что:

$$I_{\text{фл}} = K \cdot I_0 \cdot B_{\text{кв}} (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (13)$$

При малых концентрациях вещества в растворе, что обычно наблюдается при люминесцентных определениях, можно выражение $(e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l})$ разложить в ряд:

$$e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} = 1 - \varepsilon \cdot c \cdot l + \frac{(\varepsilon \cdot c \cdot l)^2}{2!} - \frac{(\varepsilon \cdot c \cdot l)^3}{3!} + \text{и т.д.} \quad (14)$$

Ограничиваясь первыми двумя числами ряда, уравнение (13) преобразуется к виду:

$$I_{\text{фл}} = K \cdot I_0 \cdot B_{\text{кв}} \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (15)$$

При достаточно малых концентрациях вещества в растворе, когда квантовый выход $B_{\text{кв}}$ постоянный, и при стандартных условиях анализа (I_0 , ε ,

$I = \text{const}$) получаем, что интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации флюоресцирующего вещества (рис. 4).

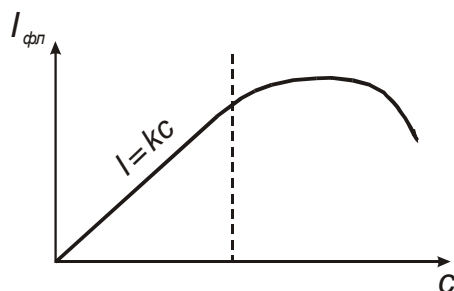


Рис. 4 Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации флюоресцирующего вещества

Для большинства веществ эта область прямолинейной зависимости лежит в пределах $(10^{-7} - 10^{-4})$ моль·л⁻¹. Таким образом люминесцентный метод применим для определения незначительных количеств веществ в растворах. Выход люминесценции и интенсивность вторичного излучения зависят от ряда факторов:

- 1) от длины волны возбуждающего света;
- 2) от концентрации люминесцирующего вещества;
- 3) от температуры тела;
- 4) от наличия посторонних примесей.

Зависимости величины квантового выхода и интенсивности флюоресценции от длины волны возбуждающего светового потока приведены на рис. 5.

Зависимость $V_{\text{кв}} = f(\lambda)$ подчиняется **закону С.И. Вавилова**: *при люминесценции может сохраниться постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинну; выход люминесценции резко уменьшается при обратном превращение волн в более короткие.*

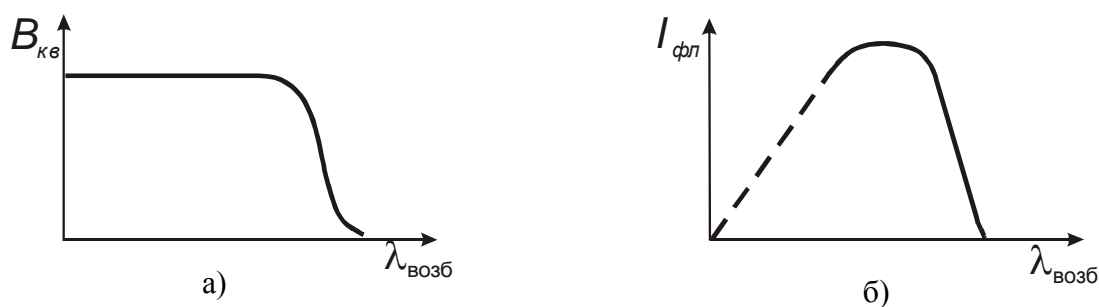


Рис. 5 Влияние длины волны возбуждающего излучения на выход (а) и интенсивность (б) флюоресценции.

Область длин волн возбуждающего света, соответствующая максимуму интенсивности и прекращению люминесценции, зависит от природы вещества, т.е. является характерной для каждого вещества.

Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации вещества неоднозначна (рис. 4). С точки зрения количественного анализа наибольший интерес представляет область линейной зависимости. С повышением концентрации интенсивность становится почти постоянной, а затем резко падает. Это уменьшение интенсивности люминесценции с увеличением концентрации называется *концентрационным гашением*. Указанный концентрационный барьер для большинства люминесцирующих веществ составляет $(10^{-3} - 10^{-4})$ моль·л⁻¹, т.е. определение люминесцентным методом можно проводить в области более низких значений, чем величина концентрационного барьера.

Зависимость выхода люминесценции от концентрации люминесцирующего вещества описывается формулой Вавилова:

$$B = B_0 \cdot e^{-k(c-c_0)}, \quad (16)$$

где B_0 – выход люминесценции при максимальном разбавлении люминесцирующего вещества;

c_0 – пороговая концентрация, с которой начинается концентрационное гашение;

k – константа.

Величины c_0 , k , B_0 являются специфичными для различных люминесцирующих веществ.

Влияние температуры на люминесценцию обратно пропорционально. Для исключения этого влияния определения проводятся, как правило, при комнатной температуре.

Присутствие посторонних веществ существенно влияет на люминесценцию. Некоторые вещества гасят люминесценцию, а иные наоборот – усиливают. Количественную оценку гашению даёт величина, называемая *коэффициентом гашения*:

$$\Phi = \frac{I_{\text{л}}^{\text{прим}}}{I_{\text{л}}^{\text{чист}}} \cdot 100 \% . \quad (17)$$

где $I_{\text{л}}^{\text{прим}}$ – интенсивность флюоресценции в присутствии примесей;

$I_{\text{л}}^{\text{чист}}$ – интенсивность флюоресценции чистого вещества.

Поскольку среди неорганических веществ люминесцирующих немного, то многие из них не мешают определению. К ним относятся (при определении урана): щелочные, щелочноземельные металлы, подгруппа меди в соотношении $\text{UO}_2^{2+} / \text{Me} = 1/1000$.

Во многих случаях в присутствии примесей коэффициент гашения (в определенном интервале концентраций определяемого вещества) остаётся постоянным. Например, для UO_2^{2+} и перечисленных выше примесей это правило соблюдается в диапазоне концентраций $(1 - 100) \text{ мг } \text{UO}_2^{2+} \cdot \text{л}^{-1}$.

С помощью известной добавки примеси можно определить наличие коэффициента гашения:

$$I_{\text{л}} = K \cdot c_x , \quad (18)$$

$$I'_{\text{л}} = K \cdot (c_x + c_{\text{доб}}) . \quad (19)$$

Некоторые добавки могут давать окрашивание и приводить к искажению спектра. В случае небольших концентраций окрашивающих веществ-примесей ошибки незначительны.

Следует отметить, что в большинстве случаев люминесцентные методы достаточно избирательны и в настоящее время являются одними из самых чувствительных методов определения, хотя точность их невысока и может изменяться от одного до нескольких десятков процентов.

4. ПРАКТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Люминесцентный анализ может быть использован для прямого и косвенного определения. Прямые определения ведут непосредственно по люминесценции исследуемого объекта. Как уже отмечалось выше, среди неорганических веществ немного элементов, люминесцирующих самостоятельно: это в основном уран и РЗЭ. В косвенном определении люминесценция служит индикатором окончания процесса определения данного вещества.

Люминесцентный анализ позволяет проводить не только качественное, но и количественное определение. Качественное определение не связано с измерением величины интенсивности излучения, а связано лишь с наличием люминесценции.

Методы количественного люминесцентного анализа можно разделить на несколько групп:

- 1) люминесценция по свечению водных растворов определяемых соединений (например, растворы солей урана);
- 2) люминесценция кристаллофосфоров или твёрдых растворов;
- 3) люминесцентные реакции с образованием тройных комплексных соединений (в водных растворах), т.е. люминесцентные цветные твёрдофазные реакции;

4) люминесценция твёрдых тел.

Из актиноидных элементов хорошую люминесценцию дают соединения шестивалентного урана.

4.1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПО СВЕЧЕНИЮ УРАНИЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В этой группе методов различают люминесценцию собственно водных растворов и люминесценцию комплексных соединений.

4.1.1. Люминесценция водных растворов ионов уранила.

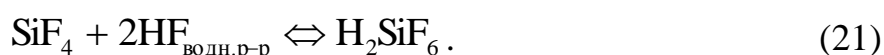
Наибольшую склонность к люминесценции обнаруживают комплексы уранила с неорганическими анионами и среди них – в первую очередь фосфорнокислые соединения уранила:



увеличение интенсивности люминесценции (при $c_{UO_2^{2+}} = const$)

Одной из первых является методика определения UO_2^{2+} в сернокислых растворах. Для возбуждения использовался УФ-свет с длиной волны 253 нм. Максимум в спектре излучения (флюоресценции) отвечал длине волны 550 нм, т.е. находился в видимой области спектра и соответствовал жёлто-зелёному свечению. Эта методика позволяет определить ~ 0,01 мг урана в 200 мл раствора, т.е. чувствительность метода высокая.

Замена среды с сернокислой на фосфорнокислую в присутствии F^- позволила повысить чувствительность до 1 мкг U в 200 мл, т.е. на один порядок. Добавки фтора улучшают свечение, но, с другой стороны, с течением времени уменьшается интенсивность излучения вследствие взаимодействия со стеклом:



В фосфорно-кислых растворах линейная зависимость между концентрацией и интенсивностью флюоресценции наблюдается в широких пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-7} г U·мл⁻¹.

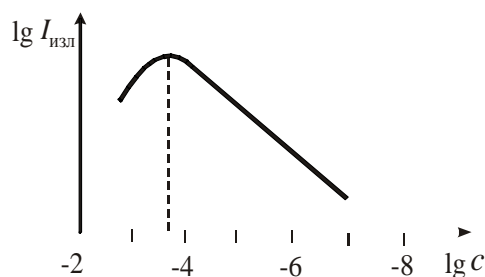


Рис. 6 Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации урана

Максимум на этой зависимости обусловлен концентрационным гашением. Концентрация фосфорной кислоты влияет на интенсивность флюоресценции следующим образом (рис. 7).

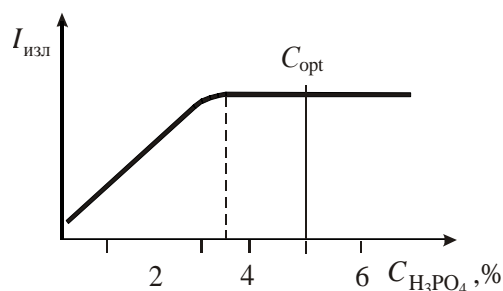


Рис. 7 Влияние концентрации фосфорной кислоты на люминесценцию уранилсодержащих растворов

Оптимальным является значение концентрации фосфорной кислоты (5 ± 1) % масс.

Метод очень прост: визуальное сравнение со стандартными растворами позволяет определить содержание урана. Кроме того, метод достаточно избирателен. Мешают ионы Ag^+ ; Fe^{2+} ; VO^+ ; Sn^{2+} ; Pb^{2+} – все они являются сильными гасителями при определении урана этим методом, что связано с их восстановительными свойствами ($\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{4+}$).

Средними гасителями считаются те, для которых при отношении концентраций $\frac{C_{\text{примесь}}}{C_{\text{UO}_2^{2+}}} \leq 10^3$ степень гашения не превышает 10 %. В рассматриваемом методе таковыми являются ионы Fe^{3+} ; Cr^{3+} ; Ni^{2+} .

Что касается анионов, то из них сильное мешающее действие оказывают анионы-восстановители и прежде всего S^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- .

Гасящее действие органических соединений связано с процессами комплексообразования.

4.1.2. Люминесцентные реакции комплексообразования в водных растворах

Эта группа методов относится к непрямым (косвенным) методам. В отличие от прямых люминесцентных методов здесь используется люминесценция комплексных соединений с органическими реагентами. Таким образом, эти методы применимы для веществ, самостоятельно не люминесцирующих.

Использование органических реагентов для флюоресцентного определения неорганических ионов основано на трех типах реакций:

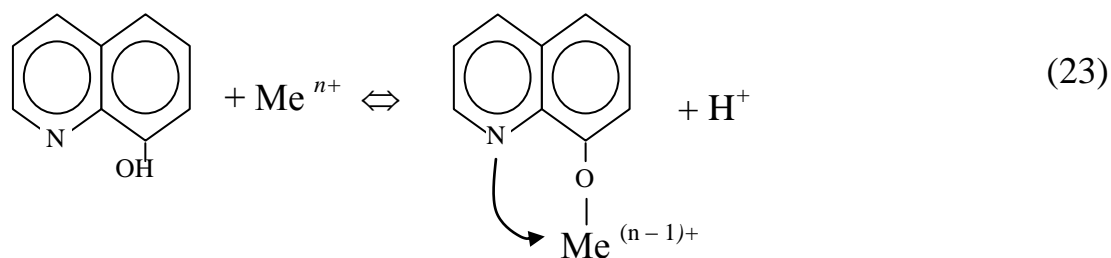
- 1) возникновение люминесценции в присутствии определяемого катиона при использовании нелюминесцирующего реагента;
- 2) изменение спектра люминесценции реагента в присутствии определяемого катиона;
- 3) гашение люминесценции реагента в присутствии определяемого катиона.

Все эти реакции обладают очень высокой чувствительностью.

Одними из наиболее распространённых органических реагентов являются 8-оксихинолин и морин. Диссоциация этих реагентов идет по кислотному механизму:



Реакции с катионами основаны на образовании внутрикомплексных соединений. Например, с оксихинолином реакция протекает по схеме:



Стрелкой на схеме показано смещение электронного облака к катиону металла вследствие нескомпенсированности его положительного заряда; в результате происходит образование очень прочных комплексов.

Оксихинолин дает реакцию 1-го типа, т.е. сам реагент не люминесцирует и люминесценция возникает только в присутствии определенных катионов (Al, Be, Ga, In, Sc, V, Zr), как правило, двух- – четырехзарядных. Этот реагент позволяет определять ионы с высокой избирательностью вследствие высоких значений константы устойчивости $K_{уст}$ образующихся комплексов. Цвет излучения – жёлто-зелёный при облучении УФ-светом.

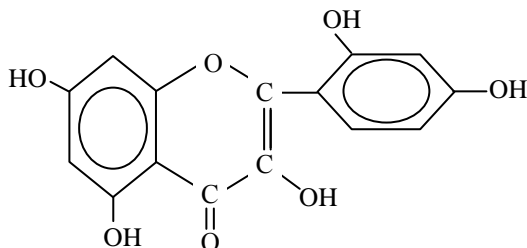
Эти методы позволяют определить и анионы. Например, известна реакция образования анионного комплекса с высоким значением константы устойчивости:



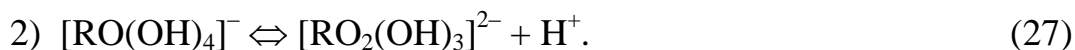
В раствор, содержащий фтор-ион F^{-} , добавляют известное количество Al^{3+} (с избытком); избыточные ионы Al^{3+} определяют с помощью оксихинолина, который связывает оставшиеся свободные ионы Al^{3+} (значение константы устойчивости фторидного комплекса выше, чем $K_{уст}$ органического комплекса). Таким образом косвенно определяют количество фтор-ионов в растворе.

Другой реагент – морин – имеет следующую структурную формулу:

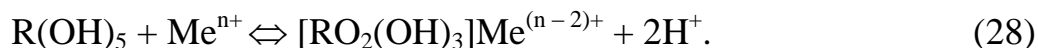
МОРИН



Диссоциация его протекает по первым двум ступеням по кислотному механизму:



С катионом морин дает прочные комплексы:



Например, для тория: $Th[RO_2(OH)_3]_2$ – константа устойчивости $K_{уст} = 10^{10}$, т.е. морин позволяет проводить люминесцентное определение тория с высокой избирательностью и чувствительностью.

Таблица 1.

Краткая характеристика морина в люминесцентном анализе

Элемент	Условия реакции	Чувствительность, $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$
Al^{3+}	pH = (3 – 4)	$5 \cdot 10^{-4}$
Be^{2+}	0,035 N HCl	10^{-3}
Zr^{4+}	2 N HCl	10^{-3}
Th^{4+}	pH = (2,5 – 5)	$4 \cdot 10^{-4}$
F^-	pH = 5 + избыток Al	10^{-3}

4.2. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ

Некоторые неорганические кристаллы при внедрении в решётку посторонних элементов-активаторов приобретают способность флюоресцировать. Это явление широко используется в аналитической

практике. Обращает на себя внимание очень высокая чувствительность для некоторых реагентов. Например, уран в количестве 10^{-5} мкг можно определить с применением кристаллофосфора на основе NaF, сурьму в количестве 10^{-6} мкг – на основе CaO, редкоземельные элементы в количестве 10^{-6} мкг – на основе ThO₂.

Современная теория люминисценции кристаллов – это теория полупроводниковых процессов, основанная на квантово-механической зонной теории твёрдых тел. В этом случае свечение имеет два механизма. Названных Левшиным «свечение дискретных центров» и «кристаллическим свечением».

Свечение «дискретных центров» присуще кристаллам, у которых все электронные процессы происходят в отдельных «центрах свечения». Роль таких центров могут играть отдельные атомы, молекулы и их комплексы. На основе установленных С.И. Вавиловым критериев, прямыми опытами было показано, что люминесценция урановых солей и некоторых других фосфоров представляет собой свечение дискретных центров, роль которых выполняет группа $UO_2^{2+} \cdot nH_2O$ и др.

При облучении кристаллофосфора урана со фтористым натрием ультрафиолетовым светом возникает жёлто-зелёное свечение, при этом длина волны, отвечающая максимуму излучения, равна 560 нм, спектр люминесценции имеет вид:

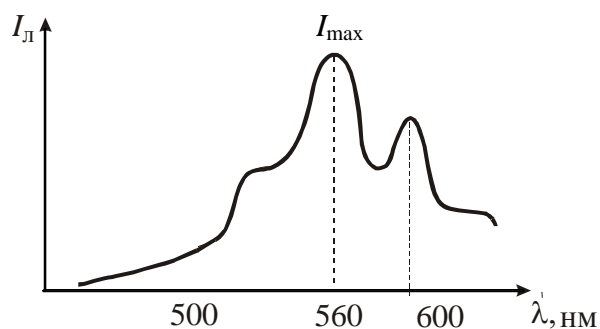


Рис. 8. Спектр люминесценции кристаллофосфора урана на основе фтористого натрия

Содержание примесей влияет лишь на интенсивность и не влияет на вид спектра. Основное требование к образцу заключается в том, что уран должен быть в виде уранила.

Интенсивность люминесценции этого кристаллофосфора зависит от длины волны возбуждающего света:

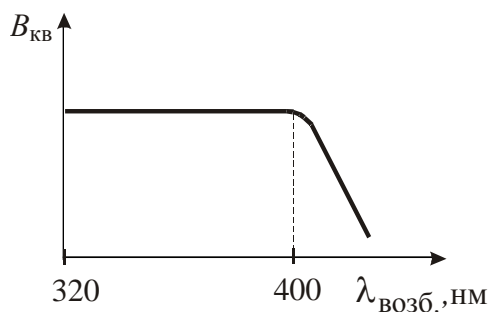


Рис. 9. Зависимость квантового выхода кристаллофосфора урана на основе фтористого натрия от длины волны возбуждающего света.

Видно, что оптимальной является область спектра от 300 до 350 нм, при этом снижение интенсивности наблюдается на границе видимой области спектра (400 нм), что благоприятствует определению, поскольку спектры поглощения и излучения не накладываются друг на друга.

Область концентраций, пригодных для количественного определения, показана на рис. 10:

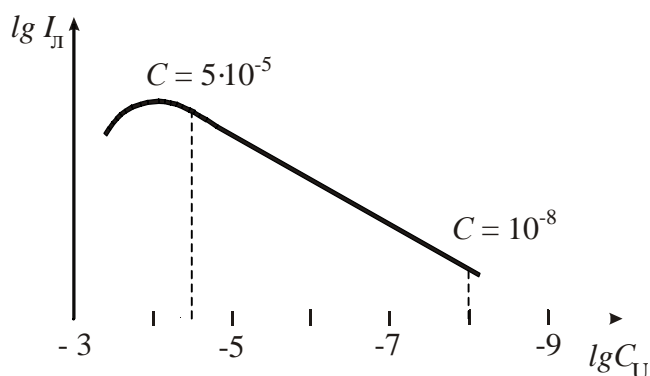


Рис. 10. Зависимость интенсивности флюоресценции кристаллофосфоров от концентрации урана.

Линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации соблюдается при содержании урана от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-8} г $U \cdot г^{-1}$ NaF. Как и в предыдущих случаях, максимум на зависимости обусловлен концентрационным гашением.

4.2.1. Влияние примесей на люминесценцию кристаллофосфоров

Некоторые примеси могут окрашивать основу. Например, марганец придает коричневый цвет, никель и медь – зеленый цвет. Окрашивание основы наблюдается лишь при высоких концентрациях примесей, когда их содержание превышает содержание урана на 3 – 4 порядка. Таким образом, в большинстве случаев этот тип примесей не мешает определению.

Другие примеси с NaF могут сами люминесцировать. Известен один такой элемент – это ниобий.

Остальные примеси относятся к обычным гасителям. Сильными гасителями в данном методе являются Pt, Co, Ni, PЗЭ и элементы-восстановители: Fe^{2+} , Sn^{2+} и др. К средним относятся железо, цинк, торий; слабые гасители – вольфрам, таллий. Некоторые гасители имеют двойное воздействие в зависимости от концентрации, например, церий при количестве до $1 \cdot 10^{-6}$ г усиливает свечение, а, начиная с $5 \cdot 10^{-5}$ г, гасит его.

Предварительное отделение примесей в этом методе, как правило, не проводится. Здесь используют так называемый *метод добавок*. Суть его заключается в следующем. При определении урана без предварительной очистки пробы можно пользоваться зависимостью интенсивности люминесценции и концентрацией урана в плаве, в следующем виде:

$$I_{л}^x = k(c_x + c_0), \quad (29)$$

где $I_{л}^x$ – интенсивность люминесценции анализируемого образца, активированного искомым количеством урана;

k – коэффициент пропорциональности в присутствии примесей;

c_x – искомое количество урана в образце;

c_0 – количество урана, эквивалентное свечению холостого образца.

При дополнительном введении в образец определенного количества урана интенсивность люминесценции увеличивается:

$$I_{л}^{x+d} = k(c_x + c_0 + c_d). \quad (30)$$

Решение двух последних уравнений дает:

$$c_x = \frac{I_{\text{л}}^x \cdot c_{\text{д}}}{I_{\text{л}}^{x+\text{д}} - I_{\text{л}}^x} - c_0. \quad (31)$$

При анализе руд с применением этого уравнения получены результаты по содержанию урана с ошибкой менее 13 % отн.

Таким образом, характеризуя в целом влияние примесей при определении урана методом добавок, следует отметить его хорошую избирательность.

4. 2. 2. Методики определения урана по люминесценции кристаллофосфоров

На практике получили распространение 2 методики:

- метод дисков (метод дозирования пробы);
- метод перлов.

Метод дисков заключается в следующем. Часть раствора помещается в платиновую чашку диаметром (10 – 12) мм и такой же высотой, добавляют 1 г NaF, упаривают досуха и сплавляют. Таким же образом готовят стандартную серию и полученный образец сравнивают в УФ-свете с серией по интенсивности свечения. Метод прост, избирателен и точен (± 5 % отн). Область количественного определения (1 – 100) мкг·л⁻¹.

Недостатком является возможность загрязнения образца платиной, поскольку при температуре плавления фтористого натрия (992 °С) имеет место значительная коррозия тигля. Поэтому для сплавления применяют смесь NaF (9 %) с Na₂CO₃ (91 %), температура плавления которой составляет 570 °С. Эта смесь гигроскопична (поглощает влагу), что приводит к изменению кристаллической решетки твёрдого тела, т.е. образцы необходимо предохранять от влаги воздуха.

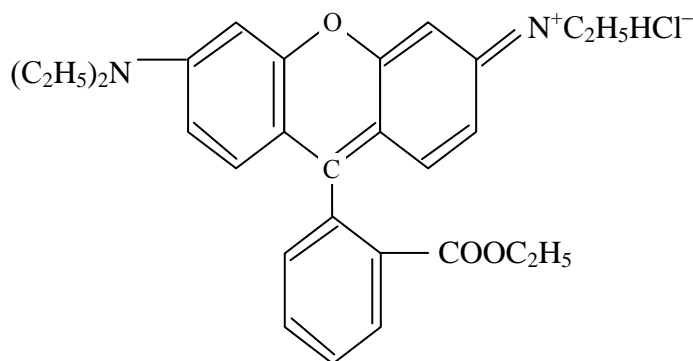
Метод перлов. На платиновую петельку диаметром 3 мм наплавляют NaF, опускают образовавшуюся чечевицу в раствор на две – три секунды и вновь переплавляют. Определение проводят либо визуальным методом, либо

с применением фотометров. По чувствительности метод превышает предыдущий на порядок и составляет $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$. При содержании урана в перлах $(10^{-9} - 10^{-6}) \text{ г}$ погрешность определения не превышает $\pm (5 - 15) \%$ отн.

4.3. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ ТРОЙНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Эта группа методов основана на цветных твёрдофазных реакциях, которые обычно на один или два порядка чувствительнее обычных цветных реакций и обладают высокой специфичностью. Основаны эти методы на том, что при получении люминесцирующего реагента происходит образование суспензии, т.е. взвешенных твёрдых частиц в растворе.

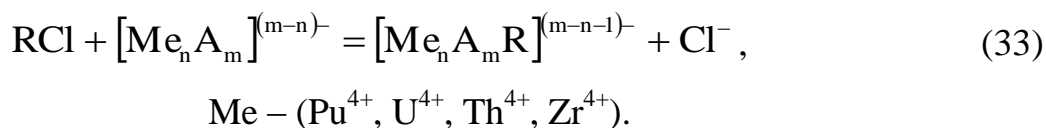
В качестве исходных реагентов применяются основные красители – производные аминов – родамины, например, родамин 3Б:



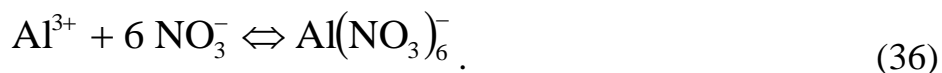
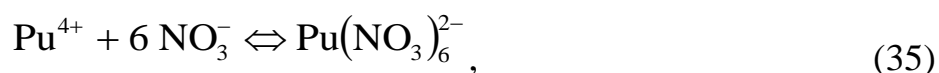
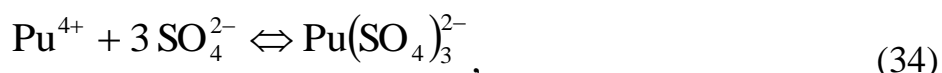
который диссоциирует по схеме:



Сам этот реагент люминесцирует слабо, но при взаимодействии с анионным комплексом на основе многозарядного катиона он (родомин) дает тройной интенсивно люминесцирующий комплекс:



В качестве примера можно привести ряд анионных комплексов многозарядных катионов:



Для плутония применяется среда следующего состава: 2 % HNO_3 и 30 % NH_4NO_3 (избыток NO_3^- необходим для образования комплекса). Чувствительность составляет около 1мкг Pu в 1 л раствора; длина волны, отвечающая максимальной интенсивности люминесценции, составляет $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм.

Четырёхзарядные катионы образуют очень прочные комплексы, поэтому мешающее действие других катионов может быть уменьшено повышением кислотности. Двух- и трёхзарядные ионы не мешают в следующих количествах в пробе:

следующих количествах: UO_2^{2+} – до 0,5 мг; Fe^{3+} – до 1 мг; (Al^{3+} + РЗЭ) – до 50 мг.

Мешающее действие анионов связано в основном с процессами комплексообразования, это относится к сульфат-, фосфат-ионам и органическим кислотам.

Основным недостатком этой группы методов является низкая воспроизводимость результатов. Это связано с процессом образования твёрдой фазы, который очень сильно зависит от методики получения. Ошибка определения может достигать 50 % отн. и более (как в нефелометрии и турбидиметрии).

Несмотря на эти недостатки метод привлекателен высокой избирательностью и чувствительностью: он позволяет подавить помехи со стороны двух- и трёхзарядных ионов.

Устройство люминесцентного спектрометра

В лабораторной работе используется люминесцентный спектрометр Cary Eclipse (Varian). Принципиальная схема прибора приведена на рисунке 4. В качестве источника излучения используется ксеноновая импульсная лампа, свет от которой попадает на монохроматор Черни-Тернера, представляющей собой дифракционную решетку. В приборе реализована схема регистрации люминесценции под углом в 90 градусов. Излученный образцом свет так же проходит через монохроматор и подается на фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

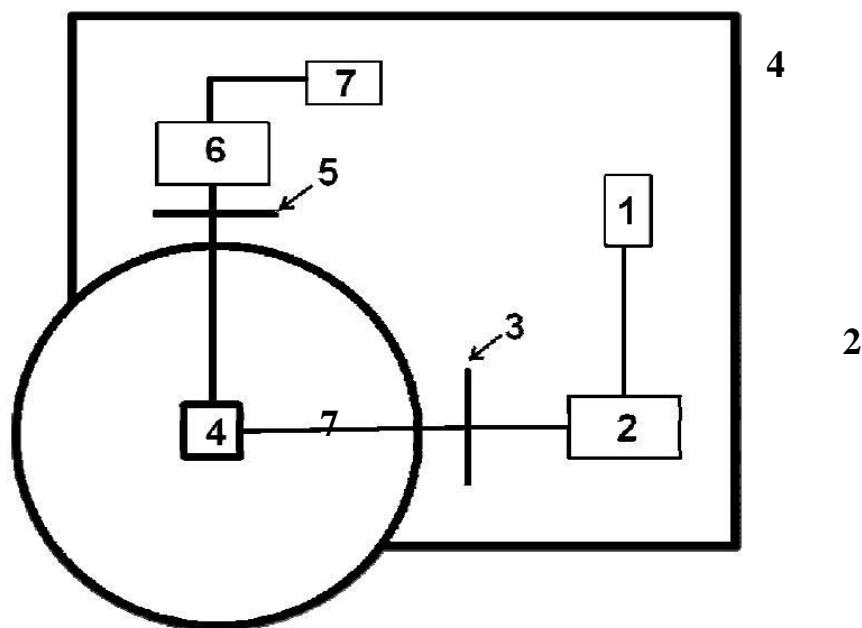


Рисунок 4. Оптическая схема люминесцентного спектрометра Cary Eclipse . 1- источник УФ-излучения. 2 – монохроматоры, 3 – прерыватель светового потока, 4 – фокусирующие зеркала, 5 – дифракционная решетка, 6- изучаемая проба, 7 - детекторы излучения.

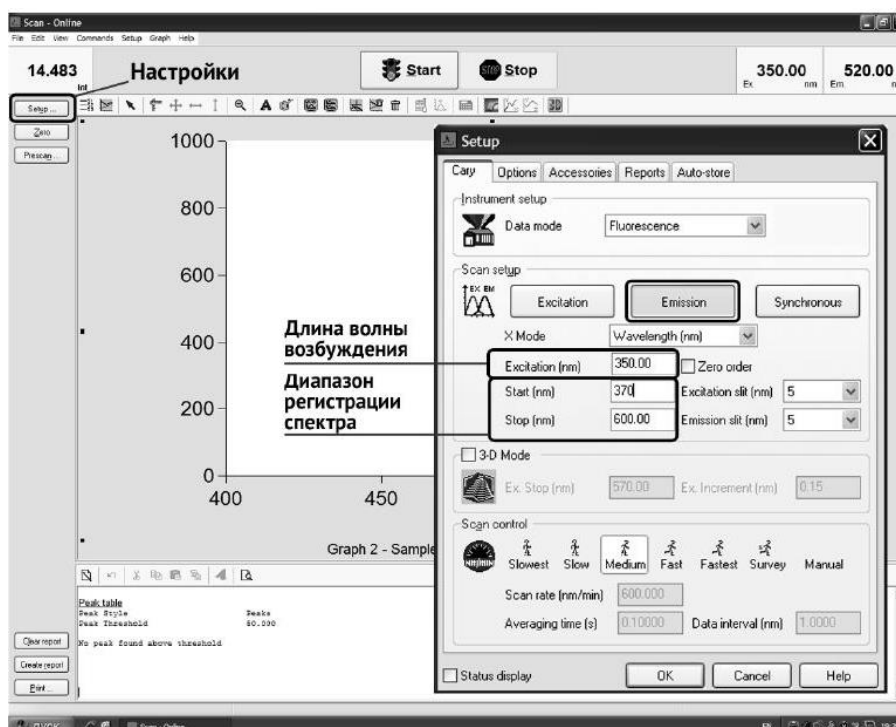
1. Ход лабораторной работы

1. Приготовление исходных растворов.

Из раствора с содержанием хлорида церия 0,1 г/л отбирают пробы 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл в мерные колбы на 25 мл. Добавляют дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 3 минут.

2. Определение длины волны возбуждения ионов церия, приводящей к их максимальной флуоресценции.

Включите спектрофлуориметр и загрузите компьютер и активируйте программу «Scan» и нажмите «Setup» На экране появится окно, в котором задаются параметры для получения спектра флуоресценции. Для начала съемки спектра флуоресценции необходимо нажать кнопку «Start».



Раствор с минимальной концентрацией церия переливают из колбы полностью в стакан. Помещают в раствор хлорида церия оптоволоконный датчик с зеркальной насадкой. Изменяя длину волны возбуждения в области от 200 до 270 нм с шагом 10 нм получают спектры флуоресценции в

диапазоне от 270 до 900 нм. По интенсивности максимума флуоресценции определяют длину волны возбуждения, приводящую к максимальной флуоресценции ионов церия.

3. Построение градуировочного графика.

Используя приготовленные растворы, записывают спектры флуоресценции этих растворов при найденной длине волны возбуждения. Определяют интенсивность пика флуоресценции. По полученным результатам строят калибровочный график в координатах концентрация церия – интенсивность флуоресценции в программе *Microsoft Office Excel* и находят уравнение прямой.

4. Определение концентрации церия в неизвестной пробе.

К выданной преподавателем пробе добавляют дистиллированную воду до метки 25 мл, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 3 минут. Снимают спектр флуоресценции при тех же параметрах, что и спектры флуоресценции, используемые для построения калибровочного графика. Используя уравнение калибровочной прямой и найденную интенсивность флуоресценции пробы с неизвестной концентрацией, определяют содержание ионов церия в пробе.

5. В отчет о проделанной работе входят спектры флуоресценции растворов хлорида церия полученные при разных длинах волн возбуждения, калибровочный график и его уравнение прямой, определенная концентрация церия в выданной пробе.

2. Техника безопасности

Источниками опасности при работе на спектрофлуориметрах являются электрический ток, световое излучение высокой интенсивности газоразрядных ртутных ламп. Конструкция спектрофлуориметров исключает возможность прикосновения к не изолированным частям, находящимся под напряжением. Конструкция оптической схемы исключает возможность попадания светового излучения лампы в глаза наблюдателя и окружающих.

К лабораторной работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, знакомые со схемой работы спектрофлуориметра и получившие допуск к выполнению лабораторной работы. Перед выполнением работы обязательно одеть халат. По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место.

Контрольные вопросы

1. Какова природа люминесцентного излучения?
2. Каким образом классифицируют методы люминесцентного анализа?
3. На чем основан качественный люминесцентный анализ?
4. От чего зависит интенсивность люминесценции? Как она связана с концентрацией?
5. Каковы достоинства и недостатки люминесцентного анализа?
6. Какие методы используют для определения концентрации вещества в люминесцентном методе анализа?
7. На чем основан флуориметрический метод анализа?
8. Какие вещества можно анализировать с помощью флуориметрического метода анализа?
9. На чем основан закон Стокса?
10. Приведите схему спектрофлуориметра Cary Eclipse.

Библиография

1. Галанин М.Д. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: «Физический институт им. П.Н.Лебедева», 1999. 200 с.
2. Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: «Мир», 1986. 496 с.
3. Паркер С. Фотолюминесценция растворов, М.: «Мир», 1972. 512 с.
4. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: «МГУ», 1989. 272 с.
5. Harvey D. Modern Analytical Chemistry. Boston, 2000. 798 p.