

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.

И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, Н.Б. Егоров, Л.А. Леонова

Оптические методы определения урана и тория

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»:
часть 1 «Оптические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология
материалов современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2012

УДК 543.4 (075.8)

ББК 24.4.я73

О627

Жерин И.И.

О627 Оптические методы определения урана и тория: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: часть 1 «Оптические методы анализа»» для студентов IV курса, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, Н.Б. Егоров, Л.А. Леонова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 45 с.

УДК 543.4 (075.8)

ББК 24.4.я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
химической технологии редких элементов ФТИ
«01» декабря 2011 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
доктор технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *С.Ю. Долгополов*

Рецензент

профессор кафедры ХТРЭ, д.т.н.
Гузеева Т.И.

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2012

© Жерин И.И., Амелина Г.Н., Егоров Н.Б.,
Леонова Л.А., 2012

СОДЕРЖАНИЕ

I.	Определение актиноидных элементов по спектрам поглощения неорганических комплексных соединений.....	5
1.	Цель работы.....	5
2.	Общие положения.....	5
3.	Абсорбционная спектрофотометрия.....	6
3.1.	Поглощение света растворами.....	7
3.1.1.	Спектры поглощения.....	10
3.1.2.	Чувствительность спектрофотометрических методов.....	13
3.1.3.	Выбор реактива для анализа.....	14
3.2.	Методы определения одного вещества.....	14
3.2.1.	Метод сравнения оптических плотностей.....	14
3.2.2.	Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения.....	16
3.2.3.	Метод уравнивания.....	16
3.2.4.	Метод градуировочного (калибровочного) графика.....	17
4.	Спектрофотометрическое определение актиноидных элементов.....	18
4.1.	Фотометрическое определение актиноидных элементов по спектрам поглощения их ионов в среде минеральных кислот.....	19
5.	Спектрофотометрические методы определения урана и тория, основанные на образовании неорганических комплексных соединений..	23
5.1.	Определение урана с пероксидом водорода.....	23
5.1.1.	Выполнение работы.....	26
5.2.	Определение урана с ферроцианидом калия.....	28
5.2.1.	Выполнение работы.....	29
5.3.	Определение урана роданидным методом.....	29
5.3.1.	Выполнение работы.....	30
II.	Спектрофотометрическое определение актиноидных элементов по спектрам поглощения интенсивно окрашенных комплексов.....	31
1.	Цель работы.....	31
2.	Общие положения.....	31
3.	Фотоколориметрическое определение тория с арсеназо – III.....	36
4.	Определение урана в присутствии алюминия и ванадия (с арсеназо - III).....	36
4.1.	Выполнение работы.....	36
III.	Турбидиметрическое / нефелометрическое определение тория ...	38
1.	Цель работы.....	38

2.Теоретические основы нефелометрического и турбидиметрического методов анализа	38
3.Выполнение работы.....	42
IV. Техника безопасности при выполнении работ.....	44
Литература.....	45

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1.1 Изучить теоретические основы оптических методов анализа актиноидных элементов.

1.2 Освоить методику фотоколориметрических определений урана и тория с помощью неорганических комплексообразователей.

1.3 Определить концентрации урана и тория в пробах различными методами.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В настоящее время спектроскопия занимает ведущее положение среди современных инструментальных методов анализа. Основана она на различных формах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и служит для определения структуры соединений, свойств атомов и молекул, для качественного и количественного анализа веществ. По характеру взаимодействия лучистой энергии и способу ее измерения различают:

1) абсорбционный анализ, т.е. анализ по поглощению света определяемым веществом в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия и фотоколориметрия);

2) анализ по поглощению и рассеянию лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия);

3) флюорометрический (люминесцентный) анализ, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия лучистой энергии с анализируемым веществом;

4) эмиссионный спектральный анализ – метод анализа по спектрам испускания, которые возникают при испарении и возбуждении пробы в дуге, искре или пламени.

3. АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Абсорбционные методы анализа основаны на избирательном поглощении света анализируемым веществом.

Поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого света совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающего атома или молекулы, т.е. в случае

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1, \quad (1)$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с);
 ν – частота поглощаемого излучения.

Энергия излучения обычно характеризуется электромагнитным спектром.

Волновое число ν , см ⁻¹	10 ⁵		10 ⁴	10 ³	10 ²	10	1	0,1
Вид излучения	ультрафиолетовая область		видимая область	инфракрасная область		микроволны		
	дальняя	ближняя		ближняя		дальняя		
Физические процессы, обуславливающие поглощение и испускание света	электронное возбуждение			молекулярные колебания		молекулярные вращение		
Длина волны λ , см	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10

Рис.1. Электромагнитный спектр излучения

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185 – 400 нм) и видимой (400 – 800 нм) областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8 – 1000 мкм) она в

большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрических методах анализа различают спектрофотометрические методы – анализ по поглощению монохроматического света и фотоколориметрические – анализ по поглощению полихроматического света. Фотоколориметрические методы обеспечивают точность $\pm (1 - 3) \%$ отн. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются более высокой точностью $\pm (0,1 - 0,5) \%$ отн.

3.1. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ

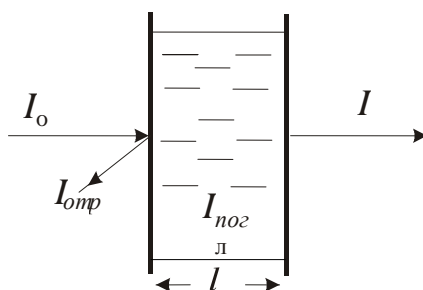


Рис. 2 Схема распределения потоков при прохождении света

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

$I_{отр.}$ – интенсивность светового потока, отражённого от границы раздела;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

В соответствии с этой схемой падающий поток можно разложить на составляющие:

$$I_0 = I + I_{отр} + I_{погл}, \quad (2)$$

где $I_{погл}$ – интенсивность светового потока, поглощённого раствором.

Связь между интенсивностями падающего светового потока и светового потока, прошедшего через слой раствора, устанавливается законом Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot l}, \quad (3)$$

где α – коэффициент поглощения;
 l – толщина поглощающего слоя.

Это соотношение справедливо для постоянной концентрации поглощающего вещества при различной толщине слоя.

Бер установил, что при постоянной толщине слоя поглощающего вещества коэффициент поглощения a пропорционален концентрации этого вещества, т.е.

$$a = \varepsilon \cdot c, \quad (4)$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, эта величина имеет размерность $л/(моль \cdot см)$;

c – концентрация поглощающего вещества.

Формулировкой закона Бера является выражение:

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = k \cdot c, \quad (5)$$

где D – оптическая плотность раствора (которая равна нулю для абсолютно прозрачного раствора и равна бесконечности для абсолютно непрозрачного раствора, т.е. дословно этот термин означает «поглощение»).

Сопоставляя выражения (5) и (3), можно получить уравнение основного закона светопоглощения – закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}. \quad (6)$$

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (7)$$

Эти уравнения выведены для монохроматического света.

Иногда в фотоколориметрии пользуются понятием «пропускание»:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} . \quad (8)$$

Эта величина связана с оптической плотностью следующим соотношением:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T = \varepsilon \cdot c \cdot l . \quad (9)$$

Величина молярного коэффициента светопоглощения зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворённого вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворённого вещества.

Для разных веществ эта величина изменяется в широких пределах. Для слабоокрашенных растворов, таких как бихромат калия, растворы уранила и четырёхвалентного урана, величина его не превышает 400 – 500, в то время как у сильно окрашенных веществ, например, комплексов ионов урана с реагентами группы арсеназо она достигает 85000 – 120000.

Закон Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и поэтому область его применения ограничена.

Отклонения от закона Бера объясняются наличием посторонних веществ и немонохроматичностью света.

Недостаточная монохроматичность поглощаемого светового потока обычно вызывает отрицательные отклонения от закона Бера. Причем, чем

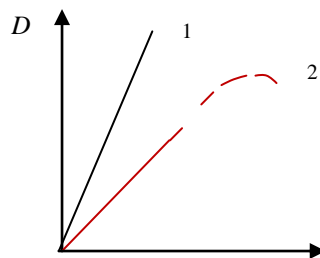


Рис.3. Отклонение от закона Бера

шире интервал длин волн поглощаемого света, тем уже область определяемых концентраций, где соблюдается закон Бера.

Присутствие посторонних электролитов вызывает деформацию молекул или комплексных окрашенных соединений, вследствие чего изменяется интенсивность окраски.

При разбавлении концентрированных окрашенных растворов электролитов изменяется степень диссоциации их на ионы, что также вызывает отклонения от закона Бера. Кроме ассоциации и диссоциации на светопоглощение раствора оказывает влияние гидролиз, комплексообразование, образование промежуточных продуктов и т.п. Во многих случаях константа образования окрашенного соединения определяет влияние посторонних электролитов. Чем больше значение константы образования (т.е. чем прочнее комплекс), тем меньше сказывается влияние помех.

Отклонения от закона Бера при разбавлении окрашенных растворов определяется следующим уравнением в условиях избытка реактива:

$$\Delta = \frac{K_H}{p \cdot c} (n - 1) \cdot 100\% , \quad (10)$$

где Δ – относительное отклонение от закона Бера, % ;

p – кратность избытка реактива;

n – кратность разбавления раствора;

K_H – константа нестойкости окрашенного соединения.

3.1.1. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Для полной характеристики окрашенных растворов пользуются их спектрами поглощения. Спектр поглощения строится в координатах $D = f(\lambda)$ или $\varepsilon = f(\lambda)$ (рис.4).

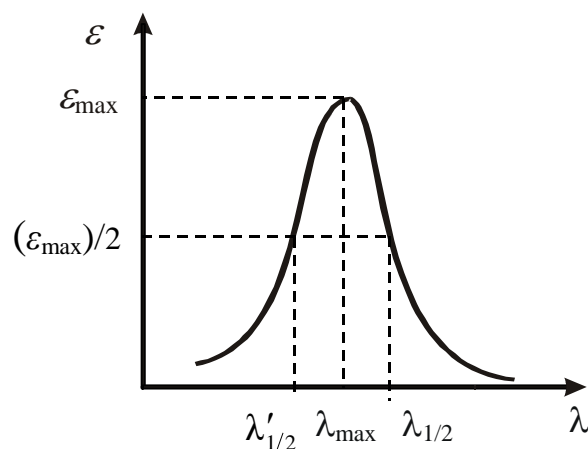


Рис. 4 Фрагмент спектра поглощения

В соответствии с природой светопоглощения и возможностями оптических приборов, кривые светопоглощения обычно снимают с помощью спектрофотометров в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной областях.

У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако, он может быть и в ультрафиолетовой части спектра и ближней инфракрасной области. Область максимального поглощения лучей характеризуется также размытостью максимума поглощения – интервалом длин волн ($\lambda'_{1/2} - \lambda_{1/2}$), отвечающим половинным значениям максимального молярного коэффициента поглощения или максимальной оптической плотности раствора. Максимум поглощения света в определённой спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность (своего рода «отпечатки пальцев» вещества), т.е. в природе нет веществ с одинаковыми спектрами.

При работе с окрашенными растворами всегда желательно проводить измерения в области спектра, где достигается максимальное поглощение. В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность фотокolorиметрических методов анализа, это наглядно показано на рис.5.

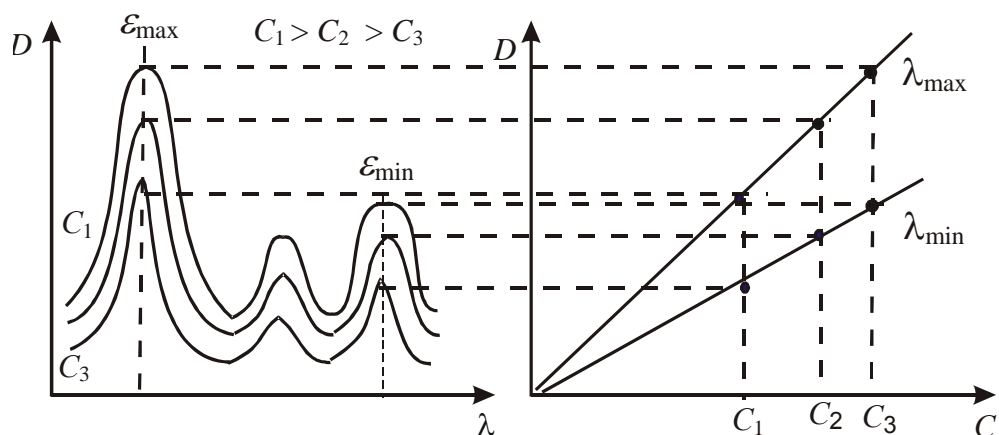


Рис. 5 Сравнение погрешности фотометрического определения при различных длинах волн поглощаемого света

Для того, чтобы выделить область максимального поглощения, пользуются светофильтрами, которые пропускают лишь определенную область спектра. Выбор светофильтра производят таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра (рис. 6).

Все фотоэлектроколориметры снабжены набором светофильтров.

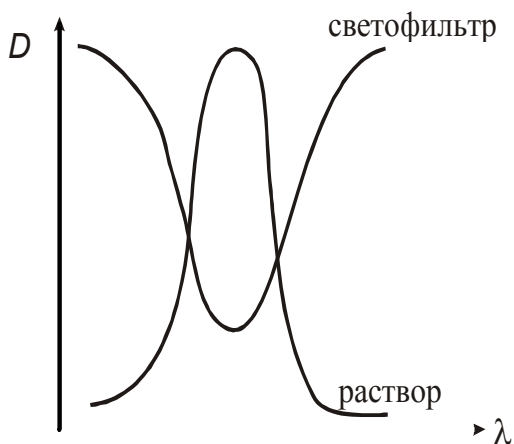


Рис.6. Спектр поглощения раствора и соответствующего ему светофильтра

3.1.2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Для оценки чувствительности используют максимальные значения молярных коэффициентов светопоглощения ε_{\max} , тогда минимально определяемая концентрация поглощающего вещества составит:

$$c_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l_{\max}} \quad (11)$$

Если принять $D_{\min} = 0,001$, $\varepsilon_{\max} = 100000$, то для кюветы толщиной в 1 см $c_{\min} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-8}$ г·моль·л⁻¹, а для кюветы в 10 см $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-9}$ г·моль·л⁻¹.

Если же окрашенное вещество представляет собой электролит, имеющий заметную константу диссоциации, то чувствительность реакции будет определяться не только минимально наблюдаемой концентрацией продукта реакции, но и концентрацией определяемых ионов, остающихся несвязанными в окрашенное состояние. Так для реакции



$$K_{\partial} = \frac{[Me^{n+}][R^-]}{[MeR^{(n-1)+}]}, \quad (13)$$

а реальная концентрация поглощающего вещества складывается из двух составляющих – связанных и свободных ионов:

$$\begin{aligned} C'_{\min} &= [MeR^{(n-1)+}] + [Me^{n+}] = [MeR^{(n-1)+}] + K_{\partial} \frac{[MeR^{(n-1)+}]}{R^-} = \\ &= [MeR^{(n-1)+}] \cdot \frac{[R^-] + K_{\partial}}{[R^-]} = C_{\min} \frac{[R^-] + K_{\partial}}{[R^-]} \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда с учетом (11) можно записать:

$$C'_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l} \cdot \frac{[R^-] + K_d}{[R^-]} \quad (15)$$

3.1.3. ВЫБОР РЕАКТИВА ДЛЯ АНАЛИЗА

Реактив для фотометрического определения выбирается, исходя из специфического взаимодействия анализируемого вещества с определённым аналитическим реагентом. Лучшим реактивом при прочих равных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает:

1. Наибольшее смещение максимума поглощения окрашенного соединения и реагента:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{соед.}} - \lambda_{\text{реаг.}}$$

2. Наибольшее абсолютное и относительное изменение величины молярного коэффициента светопоглощения:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{соед.}} - \varepsilon_{\text{реаг.}} \quad \text{и} \quad \Delta = \frac{\varepsilon_{\text{соед.}}}{\varepsilon_{\text{реаг.}}}$$

3. Наибольшую разницу в значениях рН при образовании окрашенного соединения и реагента.
4. Наибольший интервал значений рН, в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора.

3.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

3.2.1. МЕТОД СРАВНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПЛОТНОСТЕЙ

Для определения концентрации вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из неё окрашенный раствор для фотометрирования и измеряют его плотность. Затем аналогично исследуемому раствору приготавливают 2 – 3 стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их

оптические плотности при той же толщине слоя (в тех же кюветах). Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Во избежание больших погрешностей, концентрации исследуемого и стандартных растворов должны приготавливаться почти одинаковыми, что обеспечивается получением достаточно близких значений оптических плотностей сравниваемых растворов. Поэтому сначала измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и лишь после этого подбирают концентрации стандартных растворов так, чтобы получить значения их оптических плотностей, близкие к значению исследуемого раствора. Для каждой пробы исследуемого раствора целесообразно приготовить 2 – 3 стандартных раствора с тем, чтобы определить среднее значение неизвестной концентрации определяемого вещества.

Значения оптических плотностей сравниваемых растворов (для исследуемого и стандартного соответственно) будут равны:

$$D_x = \varepsilon \cdot c_x \cdot l_x ;$$

$$D_{cm} = \varepsilon \cdot c_{cm} \cdot l_{cm} .$$

Разделив одно выражение на другое, получим:

$$\frac{D_x}{D_{cm}} = \frac{\varepsilon \cdot c_x \cdot l_x}{\varepsilon \cdot c_{cm} \cdot l_{cm}} .$$

Так как измерения оптических плотностей проводились в одной и той же кювете (или в одинаковых), то толщина слоя в обоих случаях одинакова: молярный коэффициент светопоглощения является постоянным для данного окрашенного вещества, следовательно:

$$C_x = C_{cm} \frac{D_x}{D_{cm}} .$$

Метод сравнения применяется при однократных анализах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

3.2.2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПО СРЕДНЕМУ ЗНАЧЕНИЮ МОЛЯРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Этот метод является разновидностью метода сравнения, только в этом случае нужно непосредственно рассчитывать значение коэффициента поглощения и по его значению находить неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного вещества. Приготавливают исследуемый и стандартный растворы и измеряют значения их оптических плотностей аналогично методу сравнения. По значениям оптической плотности стандартных растворов рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения :

$$\varepsilon = D_{cm} / (C_{cm} \cdot l_{cm}).$$

Зная значения оптической плотности и коэффициента светопоглощения исследуемого раствора, находят неизвестную концентрацию:

$$C_x = D_x / (\varepsilon \cdot l_x).$$

Измерения оптической плотности стандартного и исследуемого растворов можно производить как при одинаковой толщине слоя (в одинаковых кюветах), так и при разной его толщине (в разных кюветах). Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения и применяется сравнительно редко.

3.2.3. МЕТОД УРАВНИВАНИЯ

Суть метода заключается в уравнивании оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов одного и того же вещества за счет изменения толщины поглощающего слоя. При этом получается система уравнений:

$$D_{cm} = \varepsilon \cdot C_{cm} \cdot l_{cm},$$

$$D_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l_x,$$

$$D_{cm} = D_x.$$

т.е. отношение первых двух уравнений даёт искомую величину:

$$C_x = C_{cm} \frac{l_{cm}}{l_x}.$$

Метод измерения может быть реализован в погружных колориметрах. Очевидно, что подобно двум предыдущим этот способ пригоден лишь для систем, подчиняющихся закону Бера.

3.2.4. МЕТОД ГРАДУИРОВОЧНОГО (КАЛИБРОВОЧНОГО) ГРАФИКА

Для определения содержания вещества этим методом при выбранных оптимальных условиях готовят серию из 5 – 6 стандартных растворов разных концентраций (не менее 3 параллельных растворов для каждой точки).

При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями:

- он должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора; желательно, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуировочного графика;
- желательно, чтобы в этом интервале концентрации при выбранных толщине кюветы и аналитической длине волны соблюдался основной закон светопоглощения.

При совокупности этих условий измеряют оптические плотности стандартных растворов относительно растворителя и строят график зависимости оптической плотности от концентрации (градуировочный график).

Определив оптическую плотность исследуемого раствора, находят её значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс – соответствующее ей значение концентрации.

Этот метод применяют при многократном фотометрировании однотипных по химическому составу растворов, при выполнении серийных фотометрических анализов. В отличие от других этот метод позволяет определять концентрацию окрашенного вещества даже в тех

случаях, когда основной закон светопоглощения не соблюдается. Для построения градуировочной кривой в этих случаях приготавливают значительно большее число стандартных растворов, отличающихся друг от друга по концентрации не более чем на 10 %.

4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Многие водные и органические растворы актиноидных элементов во всех валентных состояниях обладают специфической окраской.

Все известные фотометрические методы определения этих элементов можно разделить на следующие группы.

1. Методы, основанные на цветных реакциях ионов актиноидных элементов с простейшими неорганическими анионами. Ионы ряда актиноидных элементов имеют ряд характерных полос поглощения, специфичных для только определенного валентного состояния.

Чувствительность методов этой группы невысока и их аналитическое применение ограничивается определением миллиграммовых количеств элементов.

2. Методы, основанные на образовании комплексных соединений элементов с простейшими неорганическими комплексообразователями (пероксид водорода, ферроцианид калия и др.). Методы имеют повышенную чувствительность по сравнению с методами первой группы, однако в большинстве случаев избирательность этих реакций недостаточна.

3. Методы, основанные на образовании внутрикомплексных соединений интенсивно окрашенными реагентами. Резкое различие в окраске реагента и образующегося комплекса объясняется перераспределением зарядов внутри молекулы реагента под действием катиона-комплексообразователя. Указанные методы являются наиболее чувствительными и позволяют определить доли миллиграммов в литре раствора. Такие реагенты, как арсеназо III, обладают довольно высокой избирательностью вследствие образования устойчивых комплексов, особенно с многозарядными ионами, в сильноокислых средах.

4. Методы, основанные на цветных твердофазных реакциях с некоторыми органическими красителями с образованием суспензий соединений, отличающихся по окраске от растворов самих красителей. Механизм этих реакций заключается в осаждении катиона тяжелого органического реагента анионным комплексом актиноидного элемента.

Эти реакции обладают очень высокой чувствительностью и относительно хорошей избирательностью. Существенным недостатком этих методов является малая воспроизводимость.

4.1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИХ ИОНОВ В СРЕДЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

В средах минеральных кислот окраска растворов актиноидных элементов в видимой области спектра определяется спектрами поглощения гидратированных ионов актиноидных элементов или их простейшими комплексами с анионами кислот ($HClO_4$; HCl ; HNO_3 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4).

Наличие полос поглощения в видимой области спектра объясняется взаимодействием по крайней мере двух 5f-электронов. В ряду актиноидов 2 электрона на 5f-оболочке имеют уран (IV), нептуний (V) и плутоний (VI). В этих валентных состояниях эти элементы дают характерные полосы поглощения с более высокими молярными коэффициентами поглощения.

У U^{4+} и UO_2^{2+} наблюдается большое различие спектров (рис. 7)

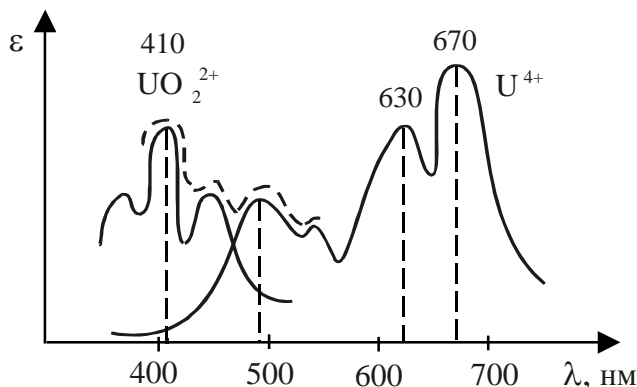


Рис.7. Спектры поглощения урана (4+) и иона уранила в среде ортофосфорной кислоты

На практике задача определения урана со степенью окисления 4+ и 6+ при их одновременном присутствии встречается довольно часто при вскрытии, например U_3O_8 кислотами не окислителями.

Каждая из валентных форм характеризуется специфичным спектром. UO_2^{2+} имеет спектр поглощения на границе видимой части спектра (синяя и зеленая области): ϵ_{\max} соответствует $\lambda = 410$ нм. При длине волны более 520 нм раствор становится прозрачным. Для U^{4+} максимумы поглощения соответствуют длинам волн 630 и 670 нм.

Чтобы определить общее содержание (концентрацию) элемента, уран стабилизируют в одной из валентных форм и снимают зависимость $D = f(c)$. Если уран переведен в 6-тивалентное состояние, необходимо выделить область спектра (410 – 430) нм (синий светофильтр). В случае 4-валентного состояния выделяют область (600 – 700) нм (оранжевый светофильтр).

Спектрофотометрический метод позволяет определить степень окисления элемента или соотношение между его различными валентными формами. При совместном присутствии U^{4+} и UO_2^{2+} регистрируется суммарный спектр при $\lambda < 520$ нм, а при $\lambda > 520$ нм регистрируется поглощение только U^{4+} , т.к. $\epsilon_{\lambda > 520}^{UO_2^{2+}} = 0$ в соответствии с правилом аддитивности.

В соответствии с этим правилом определение количественного соотношения валентных состояний проводят следующим образом.

Проводят 2 измерения при соответствующих полосах поглощения каждой из форм:

$$1) D_{изм}^{410мм} = (E_{U^{4+}}^{410} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{410} \cdot C_{UO_2^{2+}}) \cdot \ell, \quad (16)$$

$$2) D_{изм}^{670} = (E_{U^{4+}}^{670} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{670} \cdot C_{UO_2^{2+}}) \cdot \ell, \quad (17)$$

$$\text{но } \epsilon_{UO_2^{2+}}^{670} = 0, \quad \text{т.е. } D_{изм}^{670} = E_{U^{4+}}^{670} \cdot C_{U^{4+}} \cdot \ell. \quad (18)$$

Т.е. при $\lambda = 670$ нм определяют содержание U^{4+} , а при $\lambda = 410$ нм – общее содержание урана (со степенью окисления 4+ и 6+). На практике используют метод предварительной калибровки.

Рассматриваемый метод имеет слабую чувствительность ($1 - 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), поскольку значения молярных коэффициентов светопоглощения невелики $\epsilon_{\max} = (50 - 100)$.

Сложнее обстоит дело при определении плутония. В отличие от урана у плутония возможны 4 валентных состояния: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Значения ϵ_{\max} для всех ионных форм невысоки за исключением PuO_2^+ . Поэтому чувствительность этого метода определения плутония невысока:

для Pu^{3+} и Pu^{4+} – $(1 - 10) \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, точность определения $\pm 5\%$ отн.,

для Pu^{5+} и Pu^{6+} точность составляет $\pm (2 - 3)\%$ отн.

Низкая чувствительность является основным недостатком этого метода определения плутония.

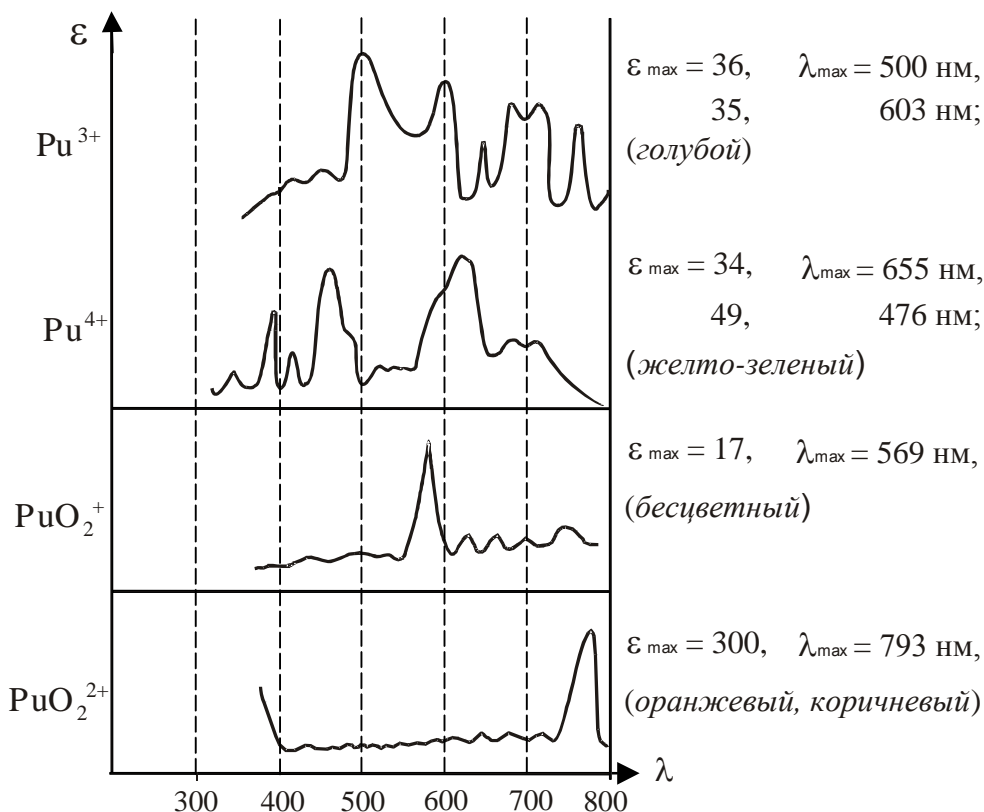


Рис. 8. Спектры поглощения ионов плутония

Общая концентрация плутония может быть определена тем же способом, что и для урана, но для этого необходимо стабилизировать Pu в одной валентной форме. Как правило, этого достигают созданием сильно сернокислой среды: $(2 - 4) N H_2SO_4 \rightarrow Pu^{4+}$ в отсутствие как

окислителей, так и восстановителей. В 3-хвалентное состояние плутоний переводят восстановителем, например с помощью цинка; $NH_2OH \cdot HCl$ в растворах $1 N H_2SO_4$.

Растворы соединений плутония склонны к комплексообразованию, особенно Pu^{4+} , поэтому изменение среды или наличие посторонних ионов могут отражаться на спектре. В связи с этим определение Pu должно проводиться в строго сопоставимых условиях.

Pu^{6+} имеет очень узкую полосу поглощения, поэтому необходимо тщательно настраивать спектрофотометр.

Из рисунка 8 можно определить, в какие цвета могут быть окрашены растворы плутония:

- Растворы Pu^{3+} – голубого цвета;
- Pu^{4+} – светло-желтые или зеленые;
- PuO_2^+ – бесцветные;
- PuO_2^{2+} – оранжевого или коричневого цвета.

Концентрацию плутония в каждой из степеней окисления можно определить, проведя 4 серии измерений и решив систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{изм}^{\lambda_1} = \ell \cdot (E_{Pu^{3+}}^{\lambda_1} \cdot C_{Pu^{3+}} + E_{Pu^{4+}}^{\lambda_1} \cdot C_{Pu^{4+}} + E_{PuO_2^+}^{\lambda_1} \cdot C_{PuO_2^+} + E_{PuO_2^{2+}}^{\lambda_1} \cdot C_{PuO_2^{2+}}) \\ D_{изм}^{\lambda_2} = \\ D_{изм}^{\lambda_3} = \\ (19) \\ D_{изм}^{\lambda_4} = \end{array} \right.$$

Метод очень удобен и является единственным для решения этой задачи.

5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Наиболее распространенными неорганическими комплексообразователями являются пероксид водорода (H_2O_2), ферроцианид калия $K_4[Fe(CN)_6]$, роданид аммония NH_4CNS .

Рассматриваемые методы обладают повышенной чувствительностью по сравнению с приведёнными выше, а также лучшей избирательностью. Кроме того, эти методы отличаются доступностью и простотой.

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

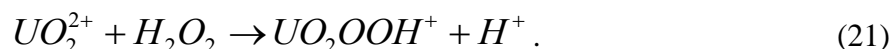
Пероксид водорода пригоден только для определения уранил-иона. С торием H_2O_2 даёт нерастворимый осадок.

В сильнокислых растворах ($pH \leq 1$) пероксид водорода осаждает шестивалентный уран:



На этой реакции основан один из известных весовых методов определения урана.

Понижение кислотности (увеличение pH) раствора приводит к увеличению растворимости образовавшегося осадка. При $pH \geq 3$ образуется уранил-гидропероксид-ион:



В слабокислых растворах этот ион имеет ярко-желтую окраску с максимумом поглощения при $\lambda = (400 - 440)$ нм. На чувствительность и воспроизводимость определения урана этим методом существенное влияние оказывает кислотность раствора (рис.9).

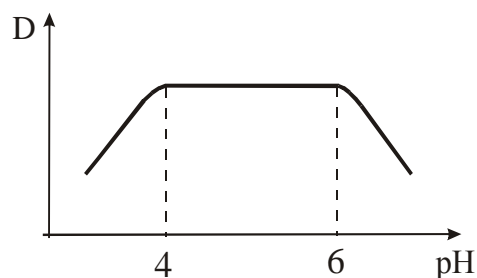


Рис. 9 Влияние кислотности на оптическую плотность

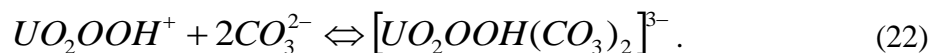
Оптимальным для определения является значение $\text{pH} = (4 - 6)$, что достигается с помощью буферных растворов (например, ацетатных). Чувствительность метода $\sim 10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при точности определения $\pm 1\%$ отн.

Мешают определению восстановители (SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} , Sn^{2+}), органические вещества (из-за взаимодействия их с пероксидом водорода), а также ионы, дающие с H_2O_2 окрашенные соединения (W , Mo , Zr , Nb , $\text{Ta}\dots$). При наличии последних их либо предварительно отделяют, либо выбирают другую методику.

Чувствительность метода около $10 \text{ мг}/\text{л}$ при точности определения $\pm 1\%$ отн.

Основным недостатком этого метода является плохая устойчивость растворов, т.е. их склонность к старению и вследствие этого – изменение оптических свойств. Для стабилизации растворов применяют добавки SO_4^{2-} -ионов, образующих комплексное соединение $[\text{UO}_2\text{OOH}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$

От этого недостатка (старения) свободен метод определения урана в щелочно-карбонатных средах, где происходит связывание уранил-гидропероксид-иона в комплексное соединение уранил-дикарбонат-пероксид-ион:



У этого соединения зависимость оптической плотности от величины pH имеет вид (рис. 10):

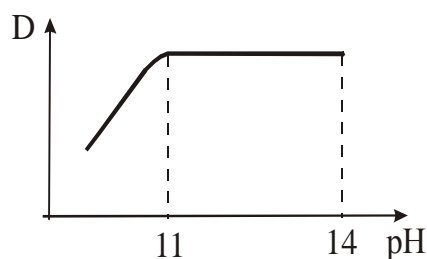
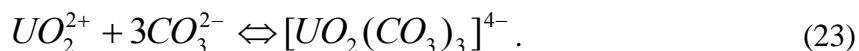


Рис. 10 Влияние кислотности на оптическую плотность растворов уранила в среде перекиси водорода в присутствии карбонат-ионов

Определение ведут при $\text{pH} = (11 - 12)$, что достигается применением смеси ($0,5\text{M KOH} + 2\text{M Na}_2\text{CO}_3$); в этих растворах исключён гидролиз, растворы устойчивы.

Цвет окраски ярко-желтый. Интенсивность окраски при снижении pH падает вследствие невысокой константы реакции (22).

Наряду с основной реакцией ион UO_2^{2+} может давать комплексный анион с карбонат-ионом:



В случае совместного присутствия продуктов этих реакций спектры выглядят следующим образом (рис.11):

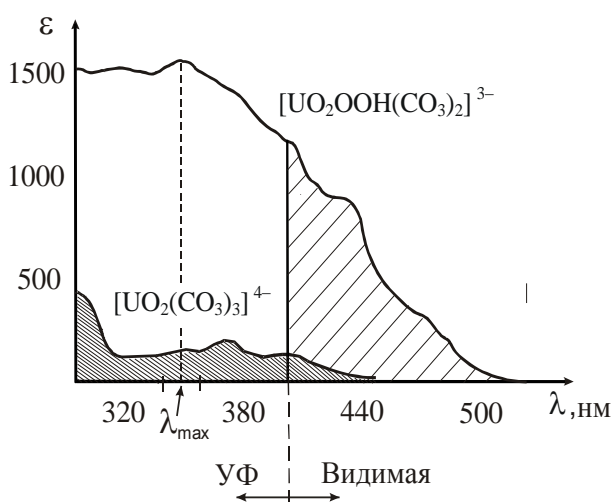


Рис.11. Спектр поглощения уранила в карбонатно-пероксидной среде: 1 – $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, 2 – $\text{UO}_2\text{OON}(\text{CO}_3)_2^{3-}$

Для подавления реакции (22) необходим (5 – 10)-тикратный избыток пероксида водорода, чтобы равновесие сдвинуть необратимо вправо.

Максимальное значение λ_{\max} в области длин волн $\lambda_{\max} = (340 - 360)$ нм, но определение проводят при $\lambda = (400 - 440)$ нм, чтобы менее заметно было поглощение карбонатного комплекса.

Как и в случае с чисто пероксидным методом (т.е. без карбонатов), определению мешают восстановители, органические примеси, а также ионы, дающие с перекисью цветные реакции. К ним относятся редкие металлы IV, V и VI групп, т.е. подгруппы *Ti* (*Ti*, *Zr*, *Hf*); *V* (*V*, *Nb*, *Ta*); *Mo* (*Mo*, *W*).

Этот метод нашел широкое применение для анализа различных материалов, содержание урана в которых составляет (0,1 – 5) %.

5.1.1. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Навеску руды или концентрата, содержащую (80 – 100) мг урана помещают в стакан емкостью 150 мл, добавляют 10 мл «царской водки» и кипятят в течение 30 минут (в вытяжном шкафу). Раствор упаривают досуха. К охлажденному остатку добавляют 10 мл 40 %-го раствора нитрата аммония NH_4NO_3 , подкисленного азотной кислотой до pH = (2 – 3), остаток перемешивают стеклянной палочкой в течение 10 минут для растворения. Раствор фильтруют и осадок на фильтре промывают 10-тью мл 40 %-го раствора NH_4NO_3 .

Полученный таким образом раствор пропускают через колонку, заполненную ТВЭКСом (твердый экстрагент, содержащий 50 % трибутилфосфата, нанесенного на полимерную матрицу). Скорость пропускания раствора – (0,5 – 1,0) мл/мин. После этого колонку промывают 5 мл 40 %-го раствора нитрата аммония, не содержащего азотной кислоты. Реэкстракцию проводят 10 мл 5 %-го раствора Na_2CO_3 и промывают колонку 10 мл дистиллированной воды. Скорость пропускания растворов – (0,5 – 1,0) мл/мин., т.е. приблизительно 1 капля в (2 – 3) секунды.

К полученному раствору добавляют 2 мл 25 % $NaOH$ и 1 мл 30 % H_2O_2 . В мерной колбе доводят объем раствора до 50 мл. Данный раствор фотометрируют на КФК-3 в области длин волн (400 – 440) нм, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 10 мг урана на 50 мл в присутствии 10 мл 5 % раствора Na_2CO_3 , 2 мл 25 % $NaOH$ и 1 мл 30 %

раствора H_2O_2 . Содержание урана в растворе (в [мг/50 мл]) определяют методом сравнения оптических плотностей.

Фотоэлектроколориметр КФК-3:

Фотометр фотоэлектрический КФК-3-«ЗОМЗ» предназначен для измерения спектрального коэффициента направленного пропускания, оптической плотности и скорости изменения оптической плотности прозрачных жидкостных растворов, а также для определения концентрации веществ в растворах после предварительной градуировки фотометра.

Как правильно выполнять измерение оптической плотности:

Проверить заземление прибора.

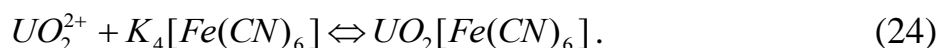
- Подсоединить фотометр к сети 220 В, включить тумблер "СЕТЬ" и прогреть 30 минут.
- Нажать клавишу "ПУСК" - на цифровом табло появляется символ "Г" и соответствующее ему значение длины волны.
- Произвести измерение и учет нулевого отсчета нажатием клавиши "НУЛЬ". При измерении нулевого отсчета крышка кюветного отделения должна быть открыта. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение, слева символ "О". Значение должно быть не менее 0,005 и не более 0,2.
- Если отсчет не укладывается в указанные пределы, следует добиться нужного значения с помощью резистора "УСТ.0". Установку на нуль производить при нажатии клавиши "#".
- Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором - в ближнее гнездо кюветодержателя.
- Установить ручкой слева длину волны, на которой проводятся измерения раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло. Закрывать крышку кюветного отделения.
- Клавишей выбора режима "D" ("C") выбрать режим измерения "τ – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ" ("А – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ"). Нажать клавишу "#". На индикаторе должно отобразиться "Градуировка", через 3-5 с данная надпись исчезает и вместо нее отображается "ИЗМЕРЕНИЕ", " τ= 100,0 ± 0,2%" ("А =

0,000 ± 0,002"). Если значение "100" ("0,000") отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу "#".

- Затем рукоятку установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

5.2.ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

Эта методика основана на реакции комплексообразования:



Решающее значение для этой реакции имеет плотность раствора (рис.12). При $pH < 4$ происходит разрушение этого соединения (равновесие реакции смещается влево); при $pH \geq 5,5$ начинается осаждение этого соединения, а после $pH > 7$ происходит полное осаждение с образованием темно-красного осадка. Поэтому реакцию проводят в присутствии буферного раствора (ацетатного либо формиатного).

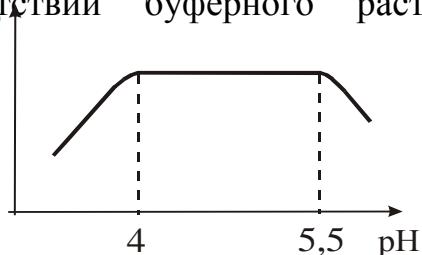


Рис. 12. Влияние кислотности на оптическую плотность раствора ферроцианида уранила

Максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны (480 – 500) нм (зеленый светофильтр). Метод обладает повышенной чувствительностью, предел обнаружения составляет 10 мг/л.

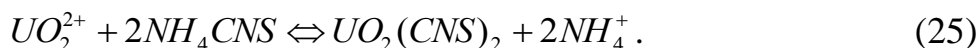
Особыми преимуществами по сравнению с предыдущими методами данный способ не обладает, к тому же он характеризуется малой избирательностью. Мешают многие элементы 4, 5, 6-й групп, а также комплексообразующие анионы.

5.2.1. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Из раствора с содержанием урана 3 г/л отбирают пробы 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл мерные колбы на 50 мл. Приливают по 1 мл 3 %-ного раствора ферроцианида калия, добавляют дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 5 минут. На фотоэлектроколориметре КФК-3 в соответствии с инструкцией к прибору (см. в работе «Определение урана с пероксидом водорода») измеряют оптическую плотность при 480 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды. По полученным данным строят градуировочный график, по которому определяют содержание урана в полученной задаче, колориметрируя ее таким же методом.

5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА РОДАНИДНЫМ МЕТОДОМ

В основу этого метода положена реакция:



Основное преимущество этого метода заключается в возможности проведения определения при повышенной кислотности (рис. 13). В соответствии с рис. 13 оптимальным является значение рН = (1 – 2), при этом кислые растворы подавляют помехи со стороны многих мешающих элементов. В противном случае мешающее действие примесей устраняется добавлением соответствующих комплексообразователей (соляная кислота – для меди и никеля, аскорбиновая кислота – для железа и т.д.).

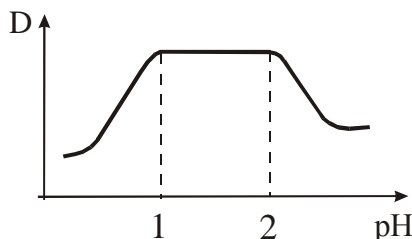


Рис.13. Влияние кислотности на оптическую плотность раствора роданида уранила

Максимальное светопоглощение происходит в области 400 нм, при этом чувствительность метода составляет около 10 мг в литре, т.е. приблизительно как и в ферроцианидном методе.

5.3.1. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Отбирают пипеткой определенную часть раствора с неизвестной концентрацией урана в мерную колбу на 25 мл и устанавливают рН в пределах (0,2 – 1,0) при помощи 1 N HCl или 1 M KOH . Добавляют 2 мл 10 %-го раствора $SnCl_2$ (50 г $SnCl_2$ + 50 мл HCl разбавляют до 500 мл) и смесь тщательно перемешивают. Приливают 10 мл 8 M раствора роданида аммония, раствор тщательно перемешивают и доводят водой до метки и вновь перемешивают. Сразу же после этого измеряют оптическую плотность при 300 нм (УФ-область спектра) относительно контрольного вещества.

Можно проводить определение урана улучшенным роданидным методом, пригодным для быстрого определения в хлоридных или сульфатных растворах в присутствии железа (3+) с применением аскорбиновой кислоты для восстановления железа (3+). С этой целью к анализируемой части раствора, содержащего около 1 мг урана, добавляют 5 мл 2 %-го раствора аскорбиновой кислоты, встряхивают, приливают 7 мл 50 %-го раствора NH_4CNS , доводят водой до 25 мл и фотометрируют на КФК-3 при 365 нм. Контрольный опыт обязателен. Содержание урана находят по калибровочному графику. Метод применим для растворов, содержащих небольшие количества молибдена, ванадия, титана и хрома.

II. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИНТЕНСИВНО ОКРАШЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1.1. Изучить теоретические основы спектрофотометрических методов определения актиноидных элементов с помощью органических комплексообразователей.

1.2. Освоить аналитические методики и провести определение урана и тория с органическими комплексообразователями различными методами.

2. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Наиболее распространенными органическими реагентами-комплексообразователями для фотоколориметрического определения многих металлов являются ализарин, аскорбиновая кислота, оксихинолин и др. Применение их в спектрофотометрии позволяет повысить чувствительность определения по сравнению с неорганическими комплексообразователями.

Таблица 1

Краткая характеристика наиболее распространенных органических комплексообразователей при определении актиноидных элементов

Реактив	Окраска	Условия реакции (среда)	Мешающие элементы
ализарин	голубая	нейтральная или слабо-кислая	большинство катионов
орто-оксихинолин	желтая	слабо-щелочная	большинство катионов
морин	красная	нейтральная или слабо-щелочная	
сульфосалициловая кислота	желтая	слабо-кислая	
аскорбиновая кислота	желтая	слабо-кислая	большинство катионов

Основным недостатком этих реагентов является низкая селективность при определении урана, тория и плутония. Объясняется это тем, что образующиеся комплексные соединения имеют низкие значения констант устойчивости. Реакции проводят в области рН, близкой к нейтральной (слабокислая или слабощелочная среда).

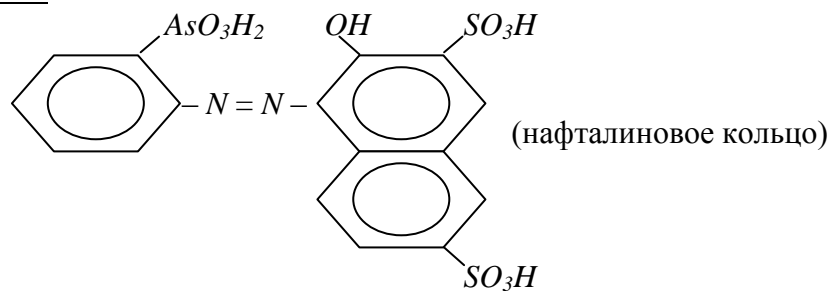
Наибольший интерес с точки зрения спектрофотометрического определения актиноидов представляют азо-красители, которые имеют интенсивную окраску и очень сильно меняют ее в присутствии различных ионов металлов.

Общая формула этого класса соединений (азо-красителей) имеет вид:

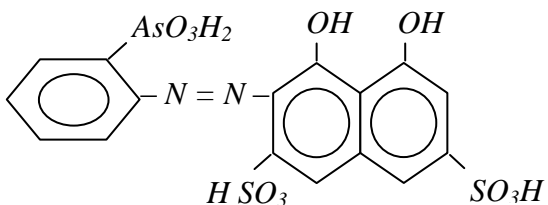


В рассматриваемом аспекте наибольшее значение имеют реагенты группы арсеназо, торон, фосфоназо:

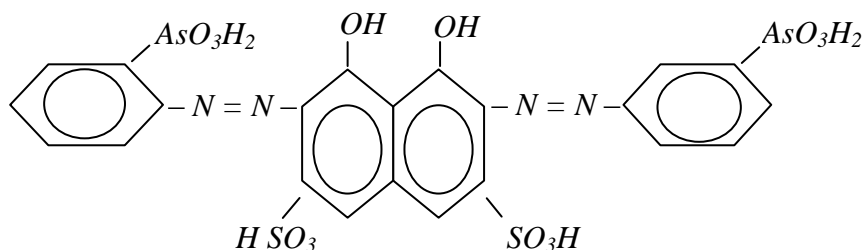
ТОРОН - I



АРСЕНАЗО - I



АРСЕНАЗО - III (2 азо-группы)

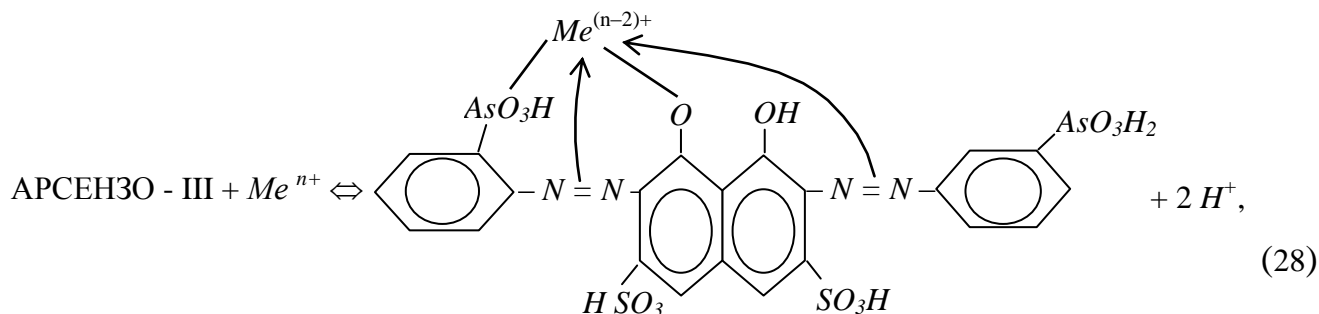


Все эти реагенты имеют красно-коричневую окраску. В последнее время находят применение реагенты группы фосфоазо – реагенты того же типа, но являющиеся производными фосфористой кислоты (H_3PO_3). Рассматриваемые красители привлекательны тем, что позволяют достичь высокой чувствительности при определении актиноидных элементов, особенно в четырехвалентном состоянии.

Все эти реагенты в растворах ведут себя по типу кислот:



Например, реакция арсеназо-III с катионом металла протекает по схеме:



т.е. обмен идет по кислотному механизму. Замещение идет по первым двум ступеням диссоциации, при этом наряду с обменом ионами происходит образование внутрикомплексной связи иона металла с азогруппами (показано стрелками). Образование этих связей приводит к перераспределению заряда внутри молекулы, вследствие чего и происходит изменение окраски.

Например, спектры арсеназо-III и его комплексного соединения с ураном ($4+$) имеют вид:

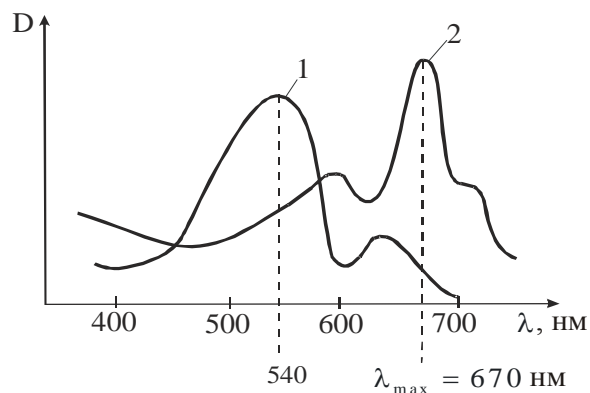


Рис. 1. Спектры поглощения арсеназо - III (1) и комплексного соединения урана ($4+$) с арсеназо - III (2)

Кроме четырехвалентного урана эти реагенты применяются для определения тория и плутония.

Таблица 2

Спектральные характеристики растворов (4+) с реагентами группы арсеназо

Реагент	λ_{\max}		ϵ_{MeR}	$\epsilon_{MeR}/\epsilon_R$	λ_{opt}	Чувствительность мкг/л
	<i>R</i>	<i>MeR</i>				
арсеназо - I	500	550	23000	100	580	0,1
торон - I	475	505	10000	10	545	1
арсеназо - II	510	550	20000	12	600	1
торон - II	480	520	10000	4	560	0,1
арсеназо - III	540	665	130000	100	665	0,01

Обозначения в таблице:

λ_{\max} – длина волны, отвечающая максимальному поглощению света;

R – реагент группы арсеназо;

MeR – комплексное соединение;

ϵ_{MeR} – молярный коэффициент светопоглощения реагента-комплексообразователя;

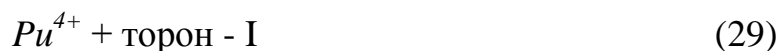
ϵ_R – молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения;

λ_{opt} – оптимальное значение длины волны для фотометрирования.

Большие значения молярных коэффициентов светопоглощения обеспечивают высокую чувствительность этих методов определения. По чувствительности они в настоящее время являются лучшими из спектрофотометрических в видимой области.

Другим несомненным достоинством является отсутствие необходимости в контроле содержания красителя, поскольку он не мешает определению вследствие большого различия в длинах волн максимального светопоглощения (см. таблицу 2).

Высокие значения молярных коэффициентов светопоглощения в значительной мере обусловлены прочностью образующихся комплексных соединений, которая в свою очередь определяется величиной заряда иона металла. Для реакции



значение константы равновесия (устойчивости комплекса) составляет 7000, в то время как для уранил-роданидного комплекса эта величина

меньше в 1000 раз. Величина констант устойчивости и определяет избирательность определения актиноидных элементов; чем выше значение константы, тем лучше избирательность. На устойчивость комплексов мешающих элементов с реагентом-красителем существенно влияет значение кислотности: ее повышение подавляет помехи со стороны элементов, обладающих меньшим зарядом, в соответствии с реакцией:



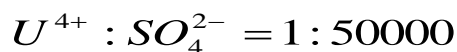
т.е. повышение кислотности смещает равновесие реакции влево (по принципу Ле-Шателье), разрушая при этом менее устойчивые комплексы. Таким образом устраняют влияние одно-, двух- и трехзарядных ионов металлов. Очевидно, что при этом происходит некоторое уменьшение констант равновесия основной аналитической реакции, но эта мера вполне оправдана. Например, при определении урана (4+) таким образом (повышением кислотности) устраняют влияние редкоземельных металлов при соотношении $U^{4+} : PЗЭ = 1 : 90$. Мешают определению, главным образом, цирконий (4+) и торий (4+). Наоборот, при определении тория мешают уран (4+), цирконий (4+), титан (4+).

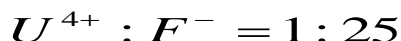
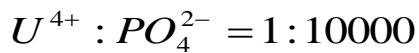
Определение плутония (4+) можно проводить при следующих избытках мешающих элементов: железо (3+) – 20; марганец (2+) – 50; хром (3+) – 25; уранил-ион – 10.

Определение уранила этим методом можно проводить в области концентраций (20 – 2000) мкг/л, т.е. в области соблюдения закона Бера. Комплекс уранила с арсеназо III устойчив при рН = (4 – 5), повышение кислотности (с целью устранения помех) приводит к разрушению самого комплекса, т.е. имеет более низкое по сравнению с ураном (4+) значение константы образования.

На практике избирательность этого метода определения уранила значительно повышается применением предварительной экстракционной очисткой от мешающих примесей. Повышенной экстрагируемостью, например, трибутилфосфатом, обладают лишь торий (4+), плутоний (4+), титан (4+), цирконий (4+).

Что касается влияния анионов в этом методе, то вследствие больших значений константы равновесия реакции (3) оно значительно меньше по сравнению с влиянием катионов. Например, уран (4+) можно определить в присутствии анионов при соотношении:





В заключение общей характеристики спектрофотометрических методов определения актиноидных элементов с рассмотренными красителями следует отметить, что в настоящее время они являются наиболее чувствительными и избирательными. Кроме урана, тория и плутония они применяются для определения циркония и титана.

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ С АРСЕНАЗО - III

В настоящей работе используется метод градуировочного (калибровочного) графика. Для его построения в ряд мерных колб ёмкостью 25 мл вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора нитрата тория с содержанием тория 50 мкг/мл, затем по 1 мл 0,05 %-го водного раствора арсеназо-III. Концентрированной соляной кислотой (7 N) растворы доводят до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре КФК-3 (см. в работе «Определение урана с пероксидом водорода») относительно холостого раствора. Для его приготовления берут такие же растворы, но без тория. Техника измерения изложена в инструкции соответствующего прибора.

Следует отметить неустойчивость окраски растворов во времени. По этой причине интервал времени между образованием комплексного соединения и измерением для всех образцов должно быть одинаковым.

Для определения тория в пробе проводят те же операции, что и для построения калибровочного графика. Если в пробе присутствует титан, цирконий (но не более 1 мг), то в анализируемый раствор перед разбавлением вводят 1 мл 0,5 %-го раствора щавелевой кислоты.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ И ВАНАДИЯ (С АРСЕНАЗО - III)

Теоретические основы метода изложены в работе «Определение актиноидных элементов по спектрам поглощения интенсивно окрашенных комплексных соединений».

4.1. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Реактивы:

- 1) 0,1 N раствор соляной кислоты;

- 2) 10 %-ный раствор аммиака;
- 3) 5 %-ный раствор карбоната аммония;
- 4) соляная кислота (плотность 1,12 г/мл);
- 5) арсеназо - III – 0,1%-ный водный раствор;
- 6) уротропин – 25 %-ный раствор;
- 7) стандартный раствор уранила.

Перед выполнением работы ионообменная смола (катионит КУ-2) должна быть переведена в H^+ -форму. Для этого колонку со смолой заполнить 0,1 N раствором соляной кислоты, выдержать смолу в течение (10 – 15) минут и промыть водой.

Далее анализируемый раствор, содержащий уран, ванадий и алюминий с $pH = (1,5 - 2,0)$ (в случае необходимости откорректировать кислотность с помощью аммиака или соляной кислоты), пропускают по каплям через колонку с катионитом. Скорость истечения раствора должна составлять (1 – 2) капли в секунду. Затем через колонку пропускают около 40 мл водного раствора аммиака.

Уран (в форме уранила) вымывают из смолы 25 мл горячего раствора карбоната аммония (или натрия). К полученному раствору (элюату) добавляют:

- соляной кислоты (концентрированной) из капельницы до $pH = 2$;
- раствор арсеназо - III в объеме 2 мл;
- уротропин – 2 мл.

Переливают раствор в мерную колбу на 50 мл и доводят объём до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Раствор готов для фотометрирования, но определение проводят после приготовления стандартного (эталонного) раствора и холостого раствора (т.е. раствора, содержащего растворитель и краситель, но без определяемого вещества).

Эталонный раствор готовят следующим образом: в мерную колбу на 50 мл вводят:

- стандартный раствор с содержанием урана 100 мкг;
- уротропин – 2 мл;
- арсеназо - III 2 мл;
- соляную кислоту (плотностью 1,12 г/мл) – до достижения $pH = 2$.

Доводят объем раствора до 50 мл (по метке) водой, перемешивают.

Холостой раствор готовят аналогично, но без добавления урана.

Фотометрирование проводят на фотоэлектроколориметре КФК-3 (см. в работе «Определение урана с пероксидом водорода») методом сравнения при $\lambda = 670$ нм.

III. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ/ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ

1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- 1.1 Познакомиться с теоретическими основами нефелометрического и турбидиметрического методов анализа.
- 1.2. Изучить аппаратуру и освоить методику выполнения турбидиметрического определения тория.
- 1.3. Определить содержание тория в неизвестной пробе.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОГО И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В указанных методах анализов используются явления рассеяния или поглощения света твердыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии. Термин «рассеяние» применительно к взаимодействию излучательной энергии с веществом, описывает разнообразные явления. При этом всегда имеется в виду случайное изменение направления излучения. Рассеяние зависит от длины волны излучения, размера и формы рассеивающих частиц и иногда от расположения их в пространстве.

При прохождении светового потока через взвеси мельчайших твердых частиц в растворителе, т.е. через дисперсную систему, наблюдается боковое рассеяние света, благодаря чему свет, проходящий через среду, имеет вид мутной полосы. Мутность её объясняется рассеянием светового луча и зависит от различных причин. Если линейные размеры частиц больше длины падающей световой волны, то рассеяние света обусловлено преломлением света на границе раздела «частица – растворитель» и отражением света частицами. Если же линейные размеры частицы меньше длины волны падающего света, то наблюдается дифракция световой волны, огибание ею частицы.

Интенсивность рассеянного света с увеличением числа рассеивающих частиц возрастает; на этой закономерности основаны два родственных аналитических метода определения концентрации вещества: нефелометрия и турбидиметрия.

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИМ методом анализа называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ методом анализа называют метод, основанный на измерении интенсивности потока, проходящего через раствор, содержащий взвешенные частицы, при этом интенсивность проходящего потока уменьшается вследствие поглощения и рассеяния падающего светового потока.

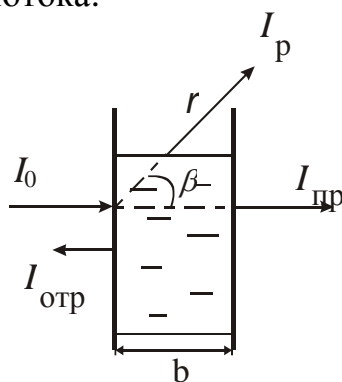


Рис. 1. Схема распределения световых потоков в нефелометрии и турбидиметрии

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

I_p – интенсивность рассеянного светового потока;

$I_{отр.}$ – интенсивность отраженного светового потока;

$I_{пр.}$ – интенсивность прошедшего светового потока.

Согласно рис. 1 можно записать:

$$I_0 = I_p + I_{пр.} + I_{отр.} \quad (31)$$

Значение интенсивности отраженного света в условиях стандартизации опытов является постоянным, а интенсивности рассеянного и проходящего потока зависит от концентрации взвешенных частиц в растворе.

В 1871 году Релей вывел уравнение, которое описывает рассеяние света небольшими частицами:

$$I_p = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (32)$$

где n_1 и n – коэффициенты преломления частиц и среды;

N – общее число частиц;

V – объём частиц;

λ – длина волны падающего света;

r – расстояние от наблюдателя;

β – угол, образованный падающим и рассеянным светом.

При нефелометрических определениях величины коэффициентов преломления, r и β остаются постоянными. Поэтому уравнение (32) преобразуется к виду:

$$I_p = I_0 \cdot K \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (33)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (33) следует, что интенсивность рассеянного светового потока пропорциональна числу дисперсных частиц, т.е. концентрации определяемого вещества.

На интенсивность рассеянного светового потока влияет не только количество, но и размеры частиц – обстоятельство, значительно усложняющее практическое выполнение нефелометрического анализа.

Кроме этого, согласно уравнению (33), интенсивность рассеянного света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Поэтому рекомендуется применять падающий свет с коротким участком длин волн, т.е. необходимо применять светофильтры. Если анализируемую суспензию облучают белым светом, то, в результате значительно большего рассеяния коротких волн рассеянный свет имеет голубой оттенок, а проходящий – красный.

При турбидиметрических измерениях связь между интенсивностью прошедшего через суспензию света и размером частиц взвеси описывается уравнением:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{np}} = k \frac{cbd^3}{d^4 + a\lambda^4}, \quad (34)$$

где c – концентрация поглощающих частиц в растворе;

b – толщина поглощающего слоя;

d – средний диаметр поглощающих частиц;

k и a – константы, зависящие от природы суспензии и метода измерения;

λ – длина волны.

Уравнение (34) справедливо только для сильно разбавленных суспензий. При аналитических определениях методом турбидиметрии пользуются для данной серии анализов одним и тем же прибором, суспензии готовят строго по методике. Это означает, что определения проводятся при постоянных k , d , α и λ в уравнении (34); последнее в результате этого преобразовывается к виду:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{np}} = kbc \quad (35)$$

Таким образом, основное уравнение турбидиметрии подобно уравнению Бугера – Ламберта – Бера для поглощения света окрашенными растворами. По этой причине для турбидиметрии пригодны колориметры, фотоколориметры, спектрофотометры.

Как следует из уравнений (32) и (34) интенсивность рассеянного света в значительной степени зависит от размера частиц взвеси. Поэтому при осуществлении этих методов анализа необходимо соблюдать ряд условий, определяющих успех работы.

1. Вследствие того, что при работе этими методами обычно применяют сильно разбавленные растворы, получаемые взвеси должны иметь ничтожную растворимость.

2. Получение правильных результатов при анализе суспензий зависит от методики получения суспензий и от воспроизводимости их оптических свойств. На эти результаты влияют следующие факторы:

- концентрация ионов, образующих осадок;
- отношение между концентрациями смешиваемых растворов;
- скорость смешивания;
- порядок смешивания;
- время, требуемое для получения максимальной мутности;
- стабильность дисперсности;
- присутствие посторонних веществ;
- температура;
- наличие защитных коллоидов.

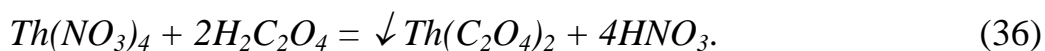
Таким образом, для получения правильных результатов в нефелометрических и турбидиметрических определениях необходима строгая стандартизация условий подготовки растворов.

3. Взвеси должны быть стабильны (устойчивы) во времени. Для увеличения стойкости взвесей часто применяют защитные коллоиды (желатин, крахмал и т. д.).

Указанные ограничения приводят к тому, что эти методы оказываются менее точными, чем фотометрические. Однако с их помощью можно определять ионы, которые не дают устойчивых окрашенных соединений, т.е. они дополняют фотометрические методы.

3. ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Реакция нефелометрического определения тория основана на осаждении тория щавелевой кислотой:



При этом оксалат тория образует устойчивую мутную суспензию.

Определение тория проводится методом стандартных серий (калибровочных графиков). С этой целью готовят растворы по следующей методике.

К растворам 0,1 N азотнокислого тория ($Th(NO_3)_4$) в количествах, равных: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл, добавляют 5 мл спирта; (2 – 3) мл 0,1 N раствора щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$), выдерживают каждый раствор в течение двух – трёх минут и доводят дистиллированной водой до метки 50 мл в мерной колбе. Далее, спустя 15 минут, проводят измерение на турбидиметре типа 2100 AN в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Лабораторный турбидиметр 2100AN измеряет мутность в диапазоне 0,0 – 10000 NTU (нефелометрические единицы мутности) с автоматическим выбором диапазона смещением десятичной точки.

Как правильно выполнять измерение мутности:

- Прибор должен прогреться 30 мин, если расчет соотношения включен, и 60 мин, если выключен. Как правило, при обычных измерениях оставляют прибор включенным в течение 24ч в сутки.
- Соберите представительную пробу в чистый контейнер. Наполните кювету пробой до отметки (примерно 30мл). Держа кювету за верхнюю часть, закройте ее крышкой.

- Держа кювету за верхнюю ее часть, протрите, чтобы удалить капли воды и отпечатки пальцев.

- Нанесите на стенки кюветы (сверху вниз) несколько капель силиконового масла. Нанесенного количества должно хватить на то, чтобы стенки покрылись тонким слоем масла. С помощью прилагаемой ткани, распределите масло равномерно по всей поверхности, после чего удалите избыток. Кювета должна казаться почти сухой (масла не должно быть видно, или едва заметно).

- Установите необходимый фильтр.

Как правило, для этого используют фильтр USERA, но можно также использовать фильтр на 860 нм.

- Поместите кювету в кюветное отделение прибора и закройте крышку. В режиме измерения пропускания, оптической плотности или цветности, при нажатии CAL/Zero выставляется «аналитический нуль», т.е. 100% пропускания, 0 единиц цветности или оптической плотности (пока выставляется аналитический нуль, на дисплее будет идти обратный отсчет).

Чтобы сразу же обновить показания дисплея, нажмите ENTER.

- Установите ручной или автоматический выбор диапазона измерения при помощи клавиши RANGE.

- Установите режим усреднения (вкл/выкл) нажатием клавиши SIGNAL AVG.

- Установите расчет соотношения (вкл/выкл) нажатием клавиши RATIO.

Значения более 40 NTU требуют расчета соотношения.

- Выберите подходящие единицы измерения (NTU, EBC или Neph) нажатием клавиши UNIRS/EXIT.

- Нажмите SAMPLE чтобы отредактировать номер пробы, показанные на режимном дисплее – с зеленым СИД – (индикатор рядом с клавишей загорится – это значит, что выбран режим SAMPLE).

- Клавишами ↑, ↓ и → редактируется любое значение дисплея, если мигает одна цифра.

- Считайте и запишите результат или нажмите PRINT, чтобы распечатать измеренное значение, единицы измерения, номер пробы, время и дату на внешний принтер или RS232 интерфейс.

Определять мутность нужно сразу после отбора пробы, чтобы предотвратить влияние температуры и оседания частиц на значение мутности образцов.

По полученным данным строят калибровочный график в координатах «содержание тория в стандартном растворе азотнокислого тория (мг/50 мл) – показания мутнометра».

Пробу исследуемого раствора (контрольного) обрабатывают аналогично стандартным растворам. Далее проводят измерение и по предварительно построенному графику определяют концентрацию тория в пробе.

Отчет о работе должен содержать:

- теоретические основы метода;
- ход определения;
- градуировочный график;
- расчет относительной ошибки определения содержания тория;
- выводы.

IV. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТ

1. Работать только в халате и на отведенном для этой работы месте.
2. В вытяжном шкафу работать при включенной вентиляции.
3. Строго выполнять требования инструкции по работе с радиоактивными веществами и с агрессивными химическими веществами.
4. Отработанные радиоактивные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.
5. Для отбора всех видов растворов (радиоактивные, кислоты, щелочи и др.) необходимо использовать стеклянные пипетки с резиновой грушей, автоматические пипетки-дозаторы, либо специально отведенную для этого мерную посуду.
6. С концентрированными кислотами и щелочами работать только в вытяжном шкафу.
7. Пользоваться электроплиткой только с закрытой спиралью.
8. К работе с приборами допускаются лица, изучившие инструкцию и паспорт к прибору, действующие правила эксплуатации и правила работы с химическими растворами.
9. Запрещается вскрывать приборы, работать на неисправном оборудовании, оставлять приборы включенными без присмотра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч.1. – С.-Пб.: АНО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебник для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, Б. И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. – 361 с: ил.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. / Под ред. Ю. А. Золотова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. – 503 с: ил.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2т.: Пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер – М.: Мир: «Издательство АСТ», 2004. – 728 с.
5. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608с.
6. Марков В.К. и др. Уран, методы его определения. – М.: Атомиздат, 1960 г.
7. Аналитическая химия урана / Под ред. А.П. Виноградова – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 431с.
8. М.С. Милюкова, Н.И. Гусев, И.Г. Сентюрин, И.С. Складенко. Аналитическая химия плутония. - М.: Наука, 1965. – 454с.
9. Д.И. Рябчиков, Е.К. Гольбрайх. Аналитическая химия тория. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 296 с.
10. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа.- Л.: Химия, ЛО: Химия, 1986. – 432 с.
11. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III.-М.: Атомиздат, 1971г.

Учебное издание

ЖЕРИН Иван Игнатьевич,
АМЕЛИНА Галина Николаевна,
ЕГОРОВ Николай Борисович,
ЛЕОНОВА Лилия Александровна

Оптические методы определения урана и тория

Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа»: часть 1 «Оптические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики»


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 05.11.2012. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 9,01. Уч.-изд.л. 8,16.
Заказ . Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru