

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Под редакцией И.И. Жерина

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

2-е издание

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК [661.87.+661.88]:543.4(075.8)

ББК 35.20:34.23я73

О-60

Авторы

И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, Н.Б. Егоров,

А.Ю. Водянкин, В.Ф. Усов

О-60

Оптические методы определения урана и тория: учебное пособие / под ред. И.И. Жерина; Томский политехнический университет. – 2-е изд. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 134 с.

ISBN 5-98298-299-7

В основу учебного пособия положен курс лекций по физико-химическим методам анализа. Рассмотрены принципы контроля продукции на производстве, методы подготовки проб для анализа, оптические методы анализа, применяемые для определения урана и тория в различных объектах.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Атомная энергетика, ядерный топливный цикл, безопасное обращение с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом, обеспечение безопасности и противодействие терроризму» и рассчитано на магистрантов, обучающихся по программе «Технология материалов современной энергетики» направления 550800 «Химическая технология и биотехнология», и на студентов, обучающихся по специальности 240600 «Химическая технология материалов современной энергетики», может быть использовано при подготовке студентов нехимических специальностей физико-технических факультетов высших учебных заведений.

УДК [661.87.+661.88]:543.4(075.8)

ББК 35.20:34.23я73

Рецензент

Доктор химических наук,
профессор кафедры неорганической химии ТГПУ

Л.П. Ерёмин

ISBN 5-98298-299-7

© Авторы, 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Принципиальные основы контроля производства.....	7
1.1. Задачи органов технического контроля.....	8
1.2. Заводские лаборатории и их задачи.....	8
1.3. Классификация методов контроля.....	9
1.3.1. Производственная классификация.....	9
1.3.2. Научно-методическая классификация.....	10
Глава 2. Обработка результатов измерений (наблюдений).....	12
Глава 3. Чувствительность методов анализа.....	16
Глава 4. Опробирование материалов.....	18
4.1. Опробирование твёрдых материалов.....	20
4.2. Опробирование жидкостей и пульп.....	23
4.3. Ситовой анализ.....	24
Глава 5. Спектроскопия.....	28
5.1. Основные понятия спектроскопии.....	28
5.2. Абсорбционные методы анализа.....	28
5.2.1. Поглощение света растворами.....	30
5.2.2. Спектры поглощения.....	33
5.2.3. Чувствительность спектрофотометрических методов анализа.....	36
5.2.4. Выбор реактива для анализа.....	37
5.2.5. Селективность фотометрических методов анализа.....	38
5.3. Фотоколориметрические и спектрофотометрические методы анализа актиноидных элементов.....	39
5.3.1. Фотометрические методы анализа актиноидных элементов по спектрам поглощения их ионов в среде минеральных кислот.....	40
5.3.2. Определение урана и плутония из органических сред.....	43
5.3.3. Спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов, основанные на образовании простейших неорганических комплексных соединений.....	45
5.3.3.1. Определение урана с пероксидом водорода.....	45
5.3.3.2. Определение урана с помощью ферроцианида калия.....	48
5.3.3.3. Определение урана с помощью роданид-ионов.....	48
5.3.4. Спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов по спектрам поглощения интенсивно окрашенных комплексов.....	49
5.4. Методы определения содержания вещества.....	53
5.4.1. Метод сравнения оптических плотностей.....	53
5.4.2. Метод определения содержания вещества по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения.....	54
5.4.3. Метод уравнивания.....	55
5.4.4. Метод градуировочного (калибровочного) графика.....	55

Глава 6. Люминесцентные методы анализа.....	61
6.1. Теоретические основы люминесценции	61
Влияние посторонних веществ на люминесцентные методы	67
6.2. Практика люминесцентного анализа актиноидных элементов	69
6.2.1. Люминесценция по свечению UO_2^{2+} в водных растворах.....	70
6.2.1.1. Люминесценция водных растворов.....	70
6.2.1.2. Люминесцентные реакции комплексообразования в водных растворах.....	71
6.2.2. Люминесценция кристаллофосфоров.....	73
6.2.2.1. Влияние примесей на люминесценцию кристаллофосфоров.....	75
6.2.2.2. Методики определения урана по люминесценции кристаллофосфоров.....	76
6.2.3. Люминесцентные методы анализа, основанные на образовании тройных комплексов (цветные твёрдофазные реакции).....	77
6.2.4. Люминесценция твёрдых тел.....	78
Глава 7. Эмиссионный спектральный анализ.....	80
7.1. Теоретические основы эмиссионного спектрально анализа.....	80
7.2. Способы испарения пробы	92
7.3. Спектральный анализ актиноидных элементов	92
7.4. Количественное определение элементов-примесей	93
Глава 8. Рентгено-флуоресцентный анализ.....	95
8.1. Рентгеновская флуоресценция	96
8.2. Процессы взаимодействия излучения с веществом.....	99
8.2.1. Фотонное возбуждение	99
Безызлучательный переход. Эффект Оже. Флуоресцентный выход...	101
8.2.2. Возбуждение заряженными частицами	103
8.3. Аппаратура, используемая в РФЛА	104
8.3.1. Рентгеновская трубка	104
8.3.2. Радиоактивные источники	107
8.3.3. Детекторы рентгеновского излучения.....	109
8.3.4. Амплитудный анализатор	114
8.4. Способы рентгенофлуоресцентного анализа.....	115
Глава 9. Методы анализа по поглощению и рассеянию лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества (нефелометрия и турбидиметрия).....	122
Список литературы	127
ПРИЛОЖЕНИЕ	129

ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия в ряде стран возникла новая крупная отрасль промышленности, связанная с добычей и переработкой атомного, а также редкометаллического и редкоземельного сырья. Налажено производство ядерного топлива, конструкционных материалов, необходимых в реакторостроении, а также ряда вспомогательных материалов, используемых в атомной промышленности. Не менее важным является переработка сырья с целью извлечения ценных сопутствующих элементов. В России в настоящее время расширяется применение атомной энергии в мирных целях в народном хозяйстве, медицине, науке.

Во всем мире происходит увеличение объёма производства редких, рассеянных и радиоактивных металлов, которое влечет за собой необходимость дальнейшего совершенствования существующих технологий и создания новых автоматизированных процессов.

Процессы производства редких, рассеянных и радиоактивных металлов относятся к области тонкой технической технологии. Физико-химические свойства этих металлов резко ухудшаются при наличии даже микроскопически малых количеств примесей. Так, например, принято считать, что в ядерно-чистом уране содержание нейтронно-активных примесей (бор, кадмий, редкие земли) не должно превышать $(10^{-5}-10^{-6})\%$; содержание примесей, в меньшей степени захватывающих нейтроны (железо, кремний, ванадий и др.), должно составлять $(10^{-3}-10^{-4})\%$.

В свою очередь процессы получения ядерного топлива отличаются значительной сложностью технологии и современным оборудованием. В подобных условиях получение высоких технологических показателей, в первую очередь, по извлечению и чистоте металлов зависит от совершенства организации производства.

Уже на первом этапе переработки руд ведется опробирование руд с производством их полного химического и минералогического анализа. Технологические процессы требуют контроля за режимом операций (температурой, расходом реагентов, концентрацией, давлением и прочими технологическими параметрами).

Для контроля последующих стадий переработки облучённого ядерного топлива также необходима большая аналитическая работа, неизбежно осложняемая на этой стадии дистанционным управлением. Требования исключительной чистоты, применяемые к ядерному топливу, к редким, рассеянным и радиоактивным элементам, могут быть со-

блюдены только при проведении тщательных контрольных анализов каждой партии материалов, поступающей в производство и на каждой стадии. Вследствие способности к делению при переработке плутония и обогатённого урана для устранения опасности критических явлений контрольные анализы необходимо производить с высокой точностью.

При таком большом объёме работ (и росте промышленности) работники контроля производства встречаются с возрастающими техническими затруднениями. Чтобы решить эти проблемы, необходимо использовать современные методы аналитического разделения и определения концентраций продуктов; особенно нужно расширять применение новейших приборов в лабораториях и на заводах.

Осуществление этих задач на производстве возлагается на органы контроля, в первую очередь, на центральные заводские лаборатории и отделы технического контроля.

ГЛАВА 1

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА

Весь контроль за технологическим процессом и качеством продукции на предприятиях осуществляется отделами технологического контроля (ОТК) и заводскими лабораториями.

Надлежащий контроль и учёт результатов деятельности предприятия позволяют вскрыть и устранить недостатки, выявить резервы производства и узкие места по отдельным фазам производственного процесса и в целом наладить согласованную работу всех аппаратов на оптимальных качественных и количественных показателях с минимальными затратами труда, энергии, реагентов и т. д.

На предприятиях современным направлением является наиболее полная автоматизация производственных процессов и контроль за технологическими показателями, внедрение новой техники, обеспечивающей более высокую производительность труда и позволяющей значительно увеличить наработку продукции на существующих производственных площадях и мощностях.

В связи с этим эффективная деятельность любого производства невозможна без исследовательской работы, поставленной на высоком научно-техническом уровне, с использованием приборов новых поколений, позволяющих проводить исследования с высокой точностью, избирательностью и чувствительностью. В настоящее время невозможно представить современное предприятие без аналитической лаборатории, оснащенной приборами новых поколений.

Контроль за ходом технологического процесса ведётся не одной лабораторией, а целым комплексом лабораторий и отделов контроля. Как правило, наиболее важные исследования и анализы проводятся в центральных заводских лабораториях (ЦЗЛ), а непосредственный контроль за ходом процесса осуществляется цеховыми лабораториями и отделами технического контроля. В целом развитость органов контроля предприятия зависит от объёма структуры производства, а также стоимости продукции. В этой связи различаются также и задачи отделов технического контроля и заводских лабораторий. Однако можно выделить типовые задачи, которые выполняются органами контроля предприятий.

1.1. Задачи органов технического контроля

В задачи ОТК входят:

- 1) контроль сырья, полуфабрикатов и продуктов с точки зрения их качества, соответствия их техническим условиям и стандартам;
- 2) контроль за сохранением сырья, полуфабрикатов и продуктов в течение всего технологического процесса;
- 3) контроль за подготовкой тары для транспортировки;
- 4) контроль за правильностью упаковки и маркировки;
- 5) контроль за подготовкой транспорта, погрузкой и выгрузкой продукции.

Штаты ОТК составляются в зависимости от объема и специфики производства с тем условием, чтобы охватывать все необходимые места контроля.

Начальник ОТК имеет очень большие права на предприятии, вплоть до остановки производства. На контролеров ОТК возложен весь контроль за качеством продукции на местах, они определяют сортность и годность продукции.

1.2. Заводские лаборатории и их задачи

Задачей *цеховой* лаборатории является текущий контроль за ходом технологического процесса. В некоторых отдельных случаях перед цеховыми лабораториями ставятся исследовательские задачи, но они не являются их основной работой.

Перед *центральной заводской лабораторией* стоят следующие задачи:

- 1) изучение действующих производств как с технической, так и с экономической стороны с целью всестороннего его улучшения;
- 2) изучение передового опыта как иностранной, так и отечественной техники и внедрение его на производство;
- 3) обобщение опыта своего предприятия, систематическое обследование действующего производства, выявление узких мест технологии;
- 4) проведение научно-исследовательских работ;
- 5) подготовка аналитических данных и методик для предлагаемых заводу проектов;
- 6) выполнение всех анализов, не предусмотренных схемой цехового контроля, а также проведение арбитражных анализов;
- 7) методическое руководство цеховыми лабораториями, ОТК, КИП и др. отделами контроля;
- 8) подбор и подготовка кадров для цеховых лабораторий.

В состав ЦЗЛ входят следующие типовые отделы:

- 1) аналитический;
- 2) отдел организации контроля;
- 3) научно-исследовательский;
- 4) оперативно-исследовательский.

В задачи аналитического отдела входят:

- 1) анализ сырья, реагентов, поступающих на предприятие;
- 2) анализ полупродуктов, предназначенных для передачи из цеха в цех;
- 3) анализ готовой продукции всех цехов предприятия;
- 4) выполнение внеплановых анализов.

В задачи отдела организации контроля входят:

- 1) организация контроля производства в новых цехах, на новых установках, подбор кадров для них;
- 2) методическое регулярное наблюдение за цеховыми лабораториями, составление инструкций, обеспечение реактивами, решение спорных вопросов.

В задачи научно-исследовательского отдела входят:

- 1) изучение существующих производств, поиски путей их улучшения, повышение производительности труда;
- 2) внедрение в практику завода новых видов сырья, новых методов производства;
- 3) проверка изобретений и рационализаторских предложений.

В задачи оперативно-исследовательского отдела входит систематическое обследование производств, накопление материала по ходу технологического процесса, выявление узких мест, уточнение расходных коэффициентов, выявление причин нарушения технологии.

1.3. Классификация методов контроля

В условиях производства методы контроля следует различать в отношении целевого назначения по производственной и научно-методической сущности.

1.3.1. Производственная классификация

С этой точки зрения следует различать маркировочные, экспрессные, контрольные и арбитражные методы.

Маркировочные методы применяются для установления химического состава различных материалов, сырья, продуктов предприятия. Маркировочные методы должны отличаться повышенной точностью, поскольку их результаты входят в основу различных технологических

расчётов, денежных расчётов с поставщиками сырья, материалов и потребителями продукции. Применяются также для установления соответствия сырья, материалов и продукции определенным ГОСТ и ТУ.

Скорые (экспрессные) методы применяются преимущественно для контроля за течением технологического процесса в отдельных и наиболее ответственных его фазах. Важнейшей особенностью этой группы анализов является повышение скорости их выполнения (в отдельных случаях даже за счёт снижения точности результатов анализа в пределах допустимого).

Контрольные методы применяются в тех случаях, когда возникает необходимость проверки и уточнения результатов, полученных с помощью маркировочных методов, или же когда надлежит установить содержание того или иного компонента для каких-либо ответственных целей. Отличительная особенность этих методов – повышенная точность. В некоторых случаях эти методы стандартизируются.

Арбитражные анализы. Многие случаи контрольного анализа, встречающиеся на практике во взаимоотношениях между поставщиком и потребителем продукции, вызываются арбитражем, т. е. проведением объективного и авторитетного анализа с целью наиболее правильного установления состава продукта, соответствия его кондиции, ГОСТ или ТУ. Арбитражные анализы применяются для разрешения официальных рекламаций, они должны быть «гостированы» и обладать повышенной точностью. Арбитражный анализ ведётся обычно нейтральной, незаинтересованной стороной.

1.3.2. Научно-методическая классификация

В этом отношении все методы анализа можно разделить на три группы:

- 1) химические;
- 2) физико-химические;
- 3) физические методы.

Предметом настоящего курса являются физико-химические методы анализа.

Широкое распространение физико-химических методов анализа связано с тем, что они обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль·л⁻¹, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум составляет $(10^{-9}-10^{-10})$ моль·л⁻¹. Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, вольтамперомет-

рический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях.

В зависимости от используемых свойств различают следующие группы физико-химических методов.

1. Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем:

- а) спектрофотометрические;
- б) рефрактометрические;
- в) поляриметрические;
- г) люминесцентные;
- д) спектральные методы.

2. Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем:

- а) потенциметрические;
- б) вольтамперометрические (полярографические);
- в) кондуктометрические;
- г) электролитические методы.

3. Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем:

- а) масс-спектрометрические;
- б) радиохимические;
- в) метод электронного парамагнитного резонанса;
- г) метод ядерного магнитного резонанса.

Принципиально для физико-химических исследований различных систем могут быть использованы и другие свойства этих систем, например, плотность, теплопроводность и другие.

Применение физико-химических методов анализа дает возможность в производственных условиях проводить автоматический контроль процессов и их автоматическое регулирование.

Контрольные вопросы к главе 1

1. Сформулируйте задачи органов технического контроля предприятия.
2. Какова структура заводской лаборатории?
3. Дайте краткую характеристику методам контроля согласно производственной классификации.
4. На какие группы делят методы анализа в соответствии с научно-методической классификацией? Чем отличаются эти методы друг от друга?
5. Какие свойства лежат в основе разделения различных методов физико-химического анализа на группы? Назовите эти группы.

ГЛАВА 2

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ (НАБЛЮДЕНИЙ)

При проведении любых анализов почти всегда проводят не одно, а ряд повторных измерений для дальнейшей статистической их обработки. Отдельные варианты измерений всегда отличаются друг от друга и разброс их определяет точность измерения и характеризуется случайной ошибкой наблюдения.

Среднее значение полученного результата x в силу ряда причин может отличаться от истинного значения B . Эта разница определяет правильность определения D , т. е. $D = x - B$.

Главной задачей анализа является установление величин, наиболее близких к истинному составу. Необходимо строго различать понятия о *правильности* и *воспроизводимости (сходимости)* результатов.

Правильность характеризуется отсутствием систематической погрешности.

Воспроизводимость результатов характеризует лишь разброс цифр вокруг некоторого среднего значения. Сама по себе воспроизводимость не является гарантией правильности результатов (в анализе возможна систематическая ошибка).

Для расчета воспроизводимости берут данные « n » параллельных опытов и определяют среднее значение.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i . \quad (1)$$

Отдельные варианты более или менее могут отклоняться от среднего, т. е. $d_i = x_i - \bar{x}$ (d_i – единичное отклонение – это отклонение отдельного измерения от среднего). Эти отклонения характеризуют *абсолютную ошибку определения*.

В табл. 1 приведён пример математической обработки результатов анализа при фотометрическом определении меди, где D – значение оптической плотности.

По значениям отклонений d вычисляют дисперсию V по формуле:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} d^2}{n - 1} = \frac{234 \cdot 10^{-4}}{9} = 26 \cdot 10^{-4} . \quad (2)$$

Величина $\bar{S} = \sqrt{V}$ называется *стандартным отклонением отдельного определения*:

$$\bar{S} = \sqrt{26 \cdot 10^{-4}} = 5,1 \cdot 10^{-2}$$

и характеризует *воспроизводимость*.

Таблица 1

Математическая обработка результатов анализа

№	Первичная обработка				Вторичная обработка			
	D	\bar{D}	$d \cdot 10^2$	$d^2 \cdot 10^4$	D	\bar{D}	$d \cdot 10^2$	$d^2 \cdot 10^4$
1	0,27	0,37	-10	100	-	0,37	-	-
2	0,34		-3	9	0,34		-3	9
3	0,34		-3	9	0,34		-3	9
4	0,36		-1	1	0,36		-1	1
5	0,36		-1	1	0,36		-1	1
6	0,37		0	0	0,37		0	0
7	0,38		+1	1	0,38		+1	1
8	0,39		+2	4	0,39		+2	4
9	0,40		+3	9	0,40		+3	9
10	0,47		+10	100	-		-	-
сумма	3,68		-	234	2,94		-	34

Математическая теория ошибок требует определения ещё одной величины, *точности прямого измерения E*. Эта величина определяется по уравнению:

$$E_{\alpha, k} = t_{\alpha, k} \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}}, \quad (3)$$

где $E_{\alpha, k}$ – доверительный интервал – область, внутри которой находится истинное значение измеряемой величины; $t_{\alpha, k}$ – коэффициент нормированных отклонений или критерий Стьюдента (ввел его английский химик Госсет). Величина критерия Стьюдента определяется по специальным таблицам в зависимости от значения степени надежности (или доверительной вероятности) α и числа степеней свободы $K = n - 1$ (табл. 2). В большинстве случаев в аналитической практике α принимают равным 0,95 или 0,99.

Таблица 2

Коэффициенты нормированных отклонений

$\alpha \backslash K$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
0,99	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17

Для рассматриваемого нами примера (табл. 1) $K = n - 1 = 9$ при $\alpha = 0,95$; $t_{0,95;9} = 2,26$ (табл. 2).

Следовательно, $E_{\alpha,k} = 2,26 \frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10}} = 3,5 \cdot 10^{-2}$. Тогда $D = 0,37 \pm 0,035$,

т. е. ошибка определения довольно высока ($\pm 10\%$ отн.)

Из табл. 1 видно, что первый и десятый результаты имеют большие отклонения и они могут быть исключены вследствие грубых ошибок. Математическая теория ошибок позволяет определить такие грубые ошибки при помощи трёх критериев:

1) по стандартному отклонению отдельного измерения:

$$d_{\text{груб}} > 3 \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}}, \quad (4)$$

2) по точности прямого измерения:

$$d_{\text{груб}} > E_{\alpha,k} \cdot \sqrt{2}, \quad (5)$$

3) по Q-критерию, который вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (6)$$

где R – размах варьирования (разность между предельными значениями измеряемых величин). Грубой ошибкой считают ту, для которой Q-критерий больше табличного значения (табл. 3).

Таблица 3

Значения Q-критерия

$K \backslash \alpha$	3	4	5	6	7	8	9	10
0,95	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,46	0,45
0,99	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58	0,53	0,48

Применяя эти критерии для рассматриваемого случая, получаем:

$$d_{\text{груб}} > 3 \cdot \frac{5,1 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{10}} \approx 5 \cdot 10^{-2},$$

$$d_{\text{груб}} > 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{2} \approx 5 \cdot 10^{-2},$$

$$Q = \frac{0,47 - 0,40}{0,47 - 0,27} = \frac{0,07}{0,2} = 0,35.$$

Следовательно, по первым двум критериям первое и последнее измерения могут быть исключены как грубые ошибки. Исключив эти ошибки и снова проделав указанные выше вычисления, мы можем сказать, что величина оптической плотности измерена с точностью

$$D = 0,37 \pm 0,02.$$

Таким образом, стандартное отклонение \bar{S} , а также точность прямого измерения $E_{\alpha,k}$ характеризуют точность результатов наблюдений.

Для оценки точности наблюдения сравнивают значение стандартного отклонения с точностью отсчётов на применяемых приборах. Если оно лежит в пределах точности отсчётов, то измерения проведены удовлетворительно.

При проведении анализов физико-химическими методами ошибки могут возникнуть на разных этапах работы. В качестве основных этапов можно указать следующие:

- 1) отбор средней пробы и взятие навески (\bar{S}_1);
- 2) подготовка навески к анализу – растворение, выделение анализируемого вещества, проведение аналитической реакции и т. д. (\bar{S}_2);
- 3) проведение физико-химического измерения (\bar{S}_3).

На каждом из указанных этапов возникающие стандартные отклонения различны по величине и общее стандартное отклонение может быть определено по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\bar{S}_1^2 + \bar{S}_2^2 + \bar{S}_3^2}. \quad (7)$$

В ряде случаев систематическая ошибка метода может быть обнаружена путём проведения анализа вещества с точно установленным содержанием определяемого элемента.

Если по данным систематической обработки истинное значение определяемой величины ($x_{ист.}$) находится в пределах полученного среднего с учётом точности прямого измерения:

$$\bar{x} - E_{\alpha, \kappa} < x_{ист.} < \bar{x} + E_{\alpha, \kappa}, \quad (8)$$

то это свидетельствует об отсутствии систематической ошибки опыта.

Абсолютные ошибки не всегда достаточны для характеристики точности проведённых измерений, т. к. они не связаны с абсолютным значением определяемой величины. Поэтому чаще прибегают к определениям относительных ошибок.

Относительным стандартным отклонением Δ называется выраженное в относительных единицах или процентах отношение стандартного отклонения к среднему значению измеряемой величины:

$$\Delta = \frac{\bar{S}}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Относительное значение точности прямого измерения вычисляют также по формуле:

$$\Delta = \frac{E_{\alpha, \kappa}}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (10)$$

По точности многие физико-химические методы анализа уступают классическим, а особенно весовому методу. Нередко, когда весовым и объёмным методами достигается точность, определяемая сотыми и десятными долями процента, при выполнении анализа физико-химическими методами ошибки определений составляют (5–10) %, а иногда и значительно больше.

ГЛАВА 3

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В ряде случаев решающим критерием при выборе метода анализа является чувствительность. Это относится, например, к исследованию содержания микропримесей в полупроводниковых материалах, в ядерно-чистом уране и плутонии, при некоторых геохимических исследованиях и т. д.

Для количественной характеристики чувствительности наибольшее значение имеют следующие способы.

1. Указывается предельное процентное содержание данной примеси, при этом необходимо знать также воспроизводимость результатов и численные значения холостого опыта.

Указанная характеристика достаточна, когда результат получается непосредственно при анализе материала. Если же анализируемый материал предварительно подвергается обработке, отделению от других компонентов и т. п., тогда приведённой характеристики недостаточно.

2. В этом случае чувствительность выражают в весовых единицах определяемого вещества в том объёме раствора (или массы образца), который реально использовался в конечной стадии определения. Например, в 50 мл раствора – 2 мкг Fe (но не 0,04 мкг в 1 мл).

Чувствительность обусловлена не только интенсивностью сигнала, но также интенсивностью и флуктуацией фона.

Чувствительность есть предельная минимальная концентрация (предельное количество) вещества, при котором интенсивность сигнала в некоторое число «n» раз превышает среднее значение колебаний (флуктуаций) фона.

По чувствительности первое место занимают масс-спектрометрический и радиоактивационный методы анализа.

Для сравнения приведём чувствительность определения некоторых элементов различными методами:

- объёмными можно лишь определить около 10^{-1} %;
- весовыми – около 10^{-2} %;
- спектрофотометрическим и фотометрическим – $(10^{-3} - 10^{-5})$ %;
- флюорометрическим $(10^{-6} - 10^{-7})$ %;
- радиометрическим – $(10^{-8} - 10^{-9})$ %.

Контрольные вопросы к главе 2 и 3

1. Что является главной задачей анализа?
2. Сформулируйте понятия: «правильность определения», «воспроизводимость результатов анализа».
3. Запишите выражение для расчета абсолютной ошибки отклонения.
4. Какие величины характеризуют точность результатов наблюдений?
5. Как определить точность прямого измерения?
6. Что такое «относительное стандартное отклонение»?
7. Назовите способы определения чувствительности метода анализа.
8. Дайте определение понятию «чувствительность анализа».

ГЛАВА 4

ОПРОБИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Опробирование материалов – это процесс отбора и обработки проб, взятых из месторождений, полупродуктов и продуктов производства с целью определения физических и химических свойств материала. Для опробирования отбирают среднюю пробу.

Средней пробой называют часть опробуемого материала по весу не менее минимально допустимой, в которой все составляющие компоненты содержатся в том же соотношении, что и во всей первоначальной массе. Среднюю пробу получают объединением и тщательным перемешиванием частичных проб.

Пробы, которые с достаточной степенью надежности характеризуют исходное вещество, называют *представительными*. Представительность пробы обеспечивается правильным определением числа разовых проб и выбором места точек их отбора.

В зависимости от назначения пробы разделяют на:

- 1) минералогические,
- 2) химические или технологические,
- 3) пробы для ситового или седиментационного анализа.

Различие между пробами заключается преимущественно в количестве материала, отбираемого из исходной средней пробы для проведения того или иного исследования. Одна и та же проба может служить одновременно для различных целей.

Для получения средней пробы правильного состава решающее значение имеет методика отбора пробы, в том числе количество частичных проб и выбор мест точек отбора.

Генеральная средняя проба составляется из нескольких *частичных проб*, отбираемых в разных местах опробуемой партии материала.

От генеральной пробы путем сокращения и, если необходимо, измельчения отбирают *лабораторную пробу*, из которой непосредственно берут навеску для анализа.

Число частичных проб устанавливается специальными правилами для каждого опробуемого материала. Для сыпучих материалов число частичных проб (n) часто вычисляют по формуле:

$$n = \left(\frac{r \cdot R}{m} \right)^2, \quad (11)$$

где r и R – вероятностная погрешность частичной и средней проб;
 m – коэффициент, зависящий от степени гарантии:

Степень гарантии, %	82	96	99
m	0,50	0,33	0,25

Минимальный вес опробуемого материала зависит от следующих факторов:

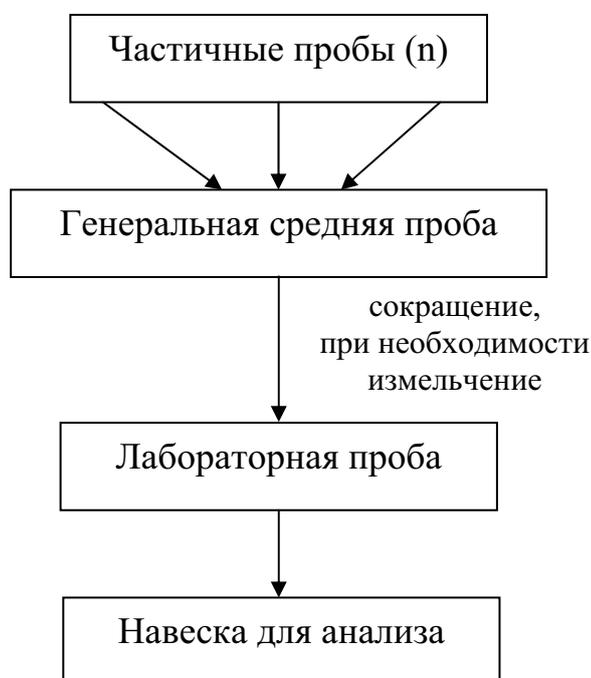
- 1) крупности материала;
- 2) содержания искомого компонента в опробуемом материале;
- 3) требуемой точности опробования;
- 4) характера распределения в исходном материале зёрен определяемого вещества.

Для сыпучих материалов минимальный вес частичной средней пробы вычисляют по формуле:

$$W = K \cdot d^a, \quad (12)$$

где W – вес пробы в кг, d – эквивалентный диаметр частиц, K и a – постоянные величины, зависящие от крупности материала и вкраплённости ценного компонента; значение этих величин устанавливаются эмпирически для различных материалов: значение a обычно лежит в пределах от 1,5 до 2,7; для руд коэффициент K равен (0,05–0,2).

Все эти формулы являются эмпирическими и разрабатываются для каждого конкретного объекта.



4.1. Опробирование твёрдых материалов

Во всех случаях различают отбор пробы *от неподвижно лежащего материала* или *из его потока*.

Для отбора проб из потока применяют методы продольных струй или поперечных сечений.

Метод продольных струй (рис. 1) заключается в делении материала (в потоке) на ряд полос вдоль пробы. Отбирают одну или несколько чередующихся полос. Метод пригоден для отбора проб однородного состава. Для неоднородного материала становится заметно неоднородное расположение частиц по крупности.

Пробы из неоднородного материала предпочитают отбирать *методом поперечных сечений* (рис. 2). В этом случае отсекают в пробу по всему сечению равные порции материала через равные промежутки времени. Для правильного отбора пробы большое значение имеет частота отсекания.

От неподвижно лежащего материала частичные пробы отбирают в разных точках опробуемой массы материала, пользуясь специальными правилами:

1) от сыпучих материалов, находящихся в мелкой таре (мешки, контейнеры, бочки и т. п.), пробы берут щупом сверху, из средних и со дна тары из небольшого числа мест (2–10 %) опробуемой партии;

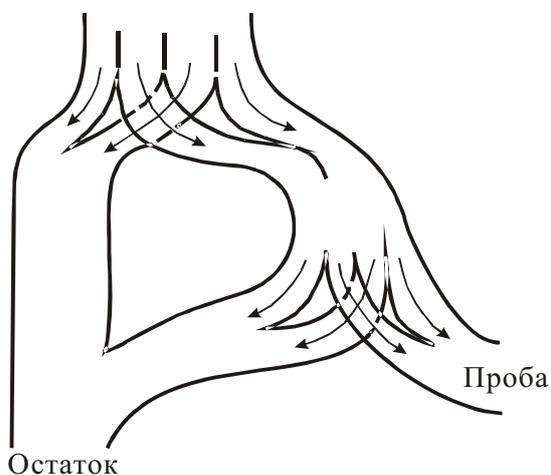


Рис. 1. Схема отбора проб методом продольных струй

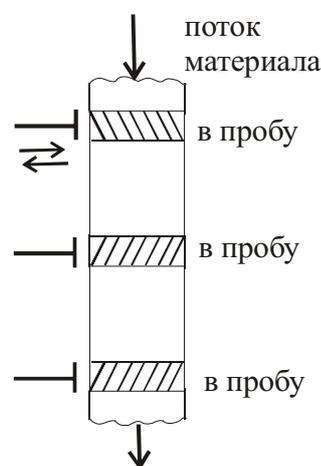


Рис. 2. Схема отбора проб методом поперечных сечений

2) пробу сыпучих материалов, находящихся в вагоне, обычно отбирают по схеме двойного конверта (рис. 3);

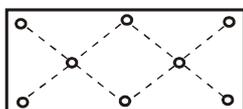


Рис. 3. Схема отбора проб «двойной конверт»

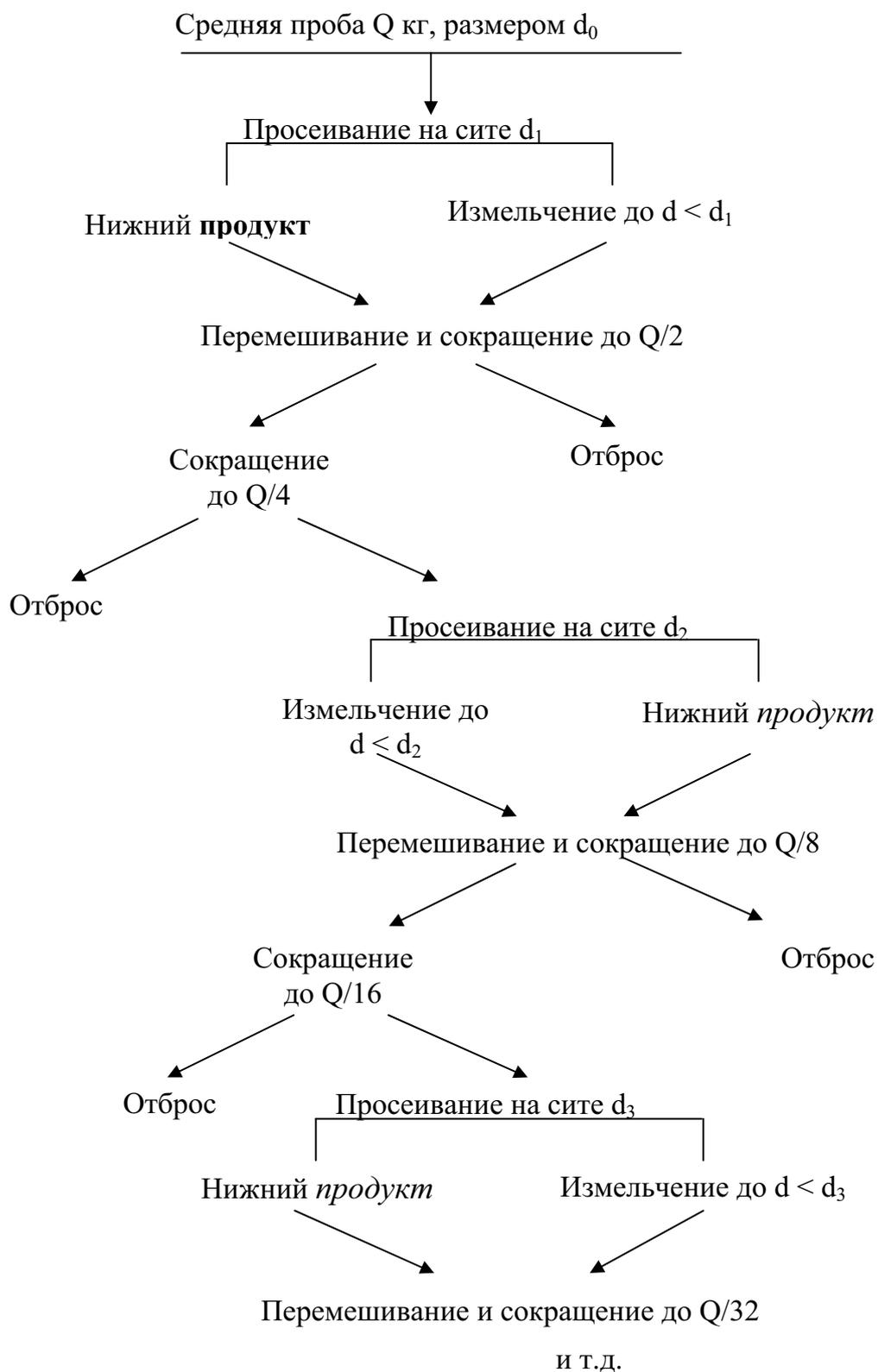


Рис. 4. Типовая схема подготовки пробы к радиохимическому анализу

3) для материалов, находящихся в штабелях, наиболее распространён метод вычерпывания, заключающийся в отборе лопатой небольших порций материала из разных точек его поверхности.

Масса пробы должна быть пропорциональна массе опробуемой партии. При отборе крупнокускового материала необходимо следить за тем, чтобы в пробе отношение кусков разной величины было таким же, как и во всей массе материала.

Обработка пробы твёрдых материалов состоит из дробления, измельчения, перемешивания и сокращения, типовая схема подготовки пробы к анализу приведена на рис. 4.

Дробление материала производят в несколько приемов (рис. 4).

Перемешивание имеет целью устранить неравномерность состава пробы в разных ее точках. В зависимости от крупности кусков и массы пробы применяют следующие методы подготовки.

1. Способ «кольца и конуса» (рис. 5), заключающийся в том, что исходную пробу формируют в виде конуса и рассыпают в виде кольца попеременно. Эта операция повторяется 2–4 раза. Этот способ применим для пробы массой 200–2500 г и крупности кусков не выше 50–60 мм.

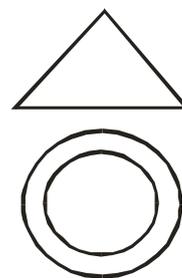


Рис. 5. Способ «кольца и конуса» для подготовки пробы

2. *Перекапывание*, при котором пробу рассыпают на брезент или лист кальки в зависимости от массы пробы и попеременно поднимают его за углы. Операцию повторяют многократно, меняя углы. Способ применим для проб массой не более 20–25 г, в пробе не должно быть крупных кусков.

3. *Просеивание*, при котором пробу пропускают через сито, размер которого в 2–3 раза больше размера самых крупных кусков. Обычно операцию повторяют 2–3 раза.

4. *Механическое перемешивание* в специальных аппаратах (например, в мельницах, бочках с диагональным валом и т. п.). Способ применим для проб массой 1–2 кг.

Сокращение в зависимости от крупности и массы материала производят различными методами.

1. *Фракционный отбор* заключается в том, что после перемешивания отбирается определённая часть материала. Например, от 10 лопат 2 идет в сокращенную пробу.

2. *Прокладка канав* через материал, которому придан вид параллелепипеда. В сокращенную пробу отбирается материал, вынутый из канав.

3. *Квартование*: конус материала, сделанный после перемешивания, делят на 4 части (рис. 6). Отбирают две противоположные части, укладывают их в новый конус и снова повторяют операцию до тех пор, пока вес пробы не достигнет определенного значения.

4. *Деление в делителях* различной конструкции, где сокращение пробы производится механическим способом, иногда с одновременным измельчением (например, как при отборе проб от движущегося материала).

Указанные выше операции повторяются до массы, необходимой для её анализа (около 1 кг). После этого проба измельчается до крупности 100–200 мкм и отправляется в лабораторию.

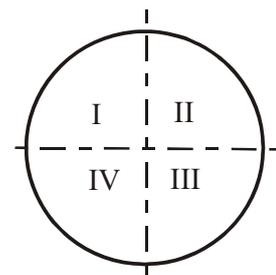


Рис. 6. Схема квартования пробы

4.2. Опробирование жидкостей и пульп

Жидкие реагенты и пульпы ввиду бóльшей равномерности их состава позволяют значительно уменьшить количество подготовительных операций и массу пробы. Обычно для отбора пробы из аппарата, где жидкость хорошо перемешивается, достаточно отбора единичной пробы в необходимом для анализа количестве. Пробы однородных неподвижных жидкостей могут быть взяты пробоотборниками из разных слоёв жидкости по высоте.

При опробировании жидкостей и пульпы необходимо обратить внимание на то, что в них может наблюдаться расслаивание. В этом случае необходим отбор частичных проб из разных мест аппаратов и различных слоёв по высоте. Эти операции проводятся с помощью специальных пробоотборников (рис. 7). Частичные пробы тщательно перемешивают в общей ёмкости и отбирают из неё пробу для анализа.

При отборе средней пробы из партии жидкости, находящейся в мелкой таре, также отбирают частичные пробы, минимальные массы которых регламентируются.

Иногда требуется знать среднее количество вещества, находящегося в аппарате (или среднюю концентрацию), или количество вещества, переработанного за определённый промежуток времени. В то же время эти величины могут изменяться в ходе

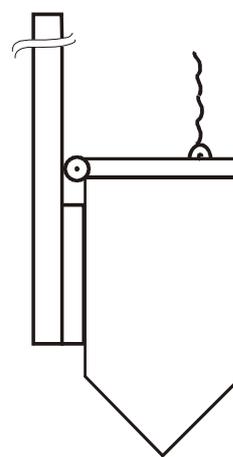


Рис. 7. Пробоотборник для отбора проб из емкостей и аппаратов

технологического процесса. В этом случае также необходимо отбирать частичные пробы. Для определения минимально необходимого числа частичных проб рекомендуется пользоваться уравнением

$$N_{\min} = K \frac{\delta^2}{\Delta^2} + \eta \quad (13)$$

Так как

$$N_{\min} = \frac{T}{t}, \text{ то } t = \frac{T}{K \frac{\delta^2}{\Delta^2} + \eta}, \quad (14)$$

где N_{\min} – число частичных проб, из которых должна состояться учётная (часовая, сменная и т. п.) проба при заданной точности опробирования; T – период взятия одной учётной пробы, состоящей из N частичных проб в принятой единице времени; t – интервал времени между взятием частичных проб; δ – среднеквадратичное отклонение свойств раствора или пульпы по определяющему признаку (например, концентрации); Δ – величина допустимой ошибки для принятой методики анализа, % абс.; K – коэффициент, зависящий от желательной точности опробирования, по Локотову этот коэффициент определяется по табл. 4, η – дополнительный коэффициент, близкий к единице.

Таблица 4

Значение коэффициента K

Гарантия точности опробования, %	50	60	70	80	90	95,5	99,5
K	0,45	0,70	1,07	1,64	2,70	4,0	8,0

Опробование газообразных продуктов ввиду их однородности аналогично методам опробования однородных жидкостей. (Следует иметь ввиду, что в статических условиях необходимо учитывать скорость диффузии разнородных газов для обеспечения полного смешивания).

4.3. Ситовой анализ

В практике переработки руд большое значение имеют процессы дробления и измельчения. Обычно руды представляют собой сростки ценных минералов и пустой породы. Для интенсификации процессов извлечения ценных компонентов и увеличения выхода его необходимо вскрыть (растворить) руду или освободить зёрна ценного компонента от окружающей их пустой породы.

Необходимая степень измельчения зависит не от минералогического состава и не от содержания металла в руде, а от размера зёрен ценного компонента и характера их вкрапленности.

В зависимости от вкрапленности руды разделяют на три группы:

- 1) крупновкрапленные,
- 2) мелковкрапленные,
- 3) весьма тонковкрапленные.

Обычно, чем меньше вкрапленность, тем тоньше помол. С тонкостью помола и вкрапленностью связаны вопросы чистоты концентратов, а также целый ряд других технических и экономических вопросов гидрометаллургических производств.

Кроме того, на различных других стадиях химической технологии часто приходится сталкиваться с процессами измельчения. Например, при производстве порошков, предназначенных для изготовления ТВЭЛов, кроме чистоты к ним предъявляются определённые технические требования и к помолу (т. е. гранулометрическому составу), а стабильность работы аппаратов кипящего слоя («КС») практически полностью определяется гранулометрическим составом материала (в соответствии с уравнением Стокса).

Контроль за процессами дробления и измельчения осуществляется обычно посредством ситового анализа, которым устанавливается гранулометрический состав материала с количественным распределением по отдельным фракциям.

Ситовой анализ применим для материалов крупностью 10–0,04 мм. Для более крупных материалов применяют грохочение, для более тонких порошков – седиментационный или микроскопический анализ.

Методом ситового анализа является *метод стандартных сит*. В современной практике ситового анализа применяются проволочные сита следующих систем.

1. Система «меш», в которой за основу принято число отверстий на одном линейном дюйме (25,4 мм), и это число называется «меш». Особенностью данной системы является то, что диаметр проволоки, из которой плетется сито, равен величине отверстия. Это позволяет быстро определить размер отверстий любого сита. Например, сито 400 меш характеризуется размером отверстий:

$$25,4 \text{ мм} : 400 = 0,0635 \text{ мм.}$$

Чем меньше число «меш», тем больше размер отверстий.

Недостатком этой системы является отсутствие определённой зависимости между последующим и предыдущим номерами сит во всей серии сит.

2. Шкала Тейлора, которая также характеризуется числом «меш». В ней номер сита равен числу «меш». Основным в этой системе является сито № 200, в котором размер отверстия равен 0,074 мм. В этой сис-

теме переходной множитель ситовой шкалы равен $\sqrt{2} = 1,414$ для основного ряда сит и для дополнительного ряда множитель – $\sqrt[4]{2} = 1,189$.

Например, сито № 150 имеет размер отверстия $0,074 \cdot 1,414 = 0,104$ мм. При соответствующем подборе калиброванной проволоки число отверстий на 1 дюйм будет равно 150.

3. Наиболее часто сита классифицируют *линейным размером их отверстий*. Например, по ГОСТ номер сетки соответствует размеру стороны ячейки в свету в мм (табл. 5).

Таблица 5

*Соответствие номера сетки размеру ячейки
(согласно классификации сит по линейным размерам их отверстий)*

№ сетки	2,5	2	1,25	0,7	0,4	0,25	0,1	0,04
Номинальный размер стороны ячейки, мм	2,5	2,0	1,25	0,7	0,4	0,25	0,10	0,04
Номинальный диаметр проволоки, мм	0,5	0,5	0,4	0,3	0,15	0,13	0,07	0,03

Кроме приведенных выше шкал, пользуются иногда также и другими шкалами.

Ситовой анализ проводится обычно ручным или механическим способами; в зависимости от свойств исследуемого материала применяется сухой или мокрый методы анализа. Ситовой анализ тонкого материала проводится только мокрым способом во избежание сильного пыления.

Точность ситового анализа зависит в первую очередь от полноты отсева материала. Следовательно, при выполнении этих анализов необходимо обеспечить надлежащую продолжительность встряхивания сит, что достигается лучше всего применением механического встряхивания. Продолжительность просеивания обычно составляет 15 – 30 минут. Рассев принято считать удовлетворительным, если в течение 1 минуты через отверстия сита будет проходить не больше 1 % оставшегося на сите материала.

Величина навески для ситового анализа зависит от размера зёрен анализируемого материала (табл. 6).

Таблица 6

Величина навески для ситового анализа

Размер зёрен, мм	11–8	8–6	6–4	4–2	2–1	1–0,5	0,5–0,25	меньше 0,25
Навеска, г	12500	5000	2000	1000	500	250	100	50

Ситовой анализ дает удовлетворительные результаты для порошков размером не менее (0,04–0,07) мм. Анализ более тонких порошков таким методом проводить не представляется возможным из-за трудности изготовления более мелких сит и из-за склонности мелких частиц твёрдого материала к агрегированию (слипанию) за счёт сил сцепления.

Контрольные вопросы к главе 4

1. Что понимают под «опробированием» материалов?
2. Что такое «средняя проба»?
3. Какие бывают пробы в зависимости от назначения?
4. Назовите последовательность действий при подготовке пробы твёрдого материала для анализа.
5. Какие факторы влияют на минимальный вес пробы?
6. Назовите и дайте краткую характеристику методам опробирования твёрдых материалов.
7. Каковы особенности опробирования жидкостей и пульпы?
8. Для чего применяется ситовой анализ? Назовите известные Вам системы сит.
9. Что влияет на величину навески для ситового анализа?

ГЛАВА 5 СПЕКТРОСКОПИЯ

5.1. Основные понятия спектроскопии

Спектроскопия занимает ведущее положение среди современных инструментальных методов анализа. Метод основан на различных формах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и служит для определения структуры соединений, свойств атомов и молекул, для качественного и количественного анализа веществ.

Высокочувствительные оптические методы анализа в настоящее время получили широкое распространение в промышленности.

По характеру взаимодействия излучений энергии и способу её 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 первичной лучистой энергии с определённым веществом;
- 4) *спектральные методы анализа*.

5.2. Абсорбционные методы анализа

Абсорбционные методы анализа основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения, в том числе и света анализируемым веществом.

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

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1, \quad (15)$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с = $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с);
 ν – частота поглощаемого излучения, см⁻¹.

Энергия излучения обычно характеризуется электромагнитным спектром. На схеме и в табл. 7 представлены области электромагнитного излучения и обозначены их границы.

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 вращения		
Длина волны λ , см	10 ⁻⁵		10 ⁻⁴		10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10

Таблица 7

Области электромагнитного излучения и их границы

Название области	Границы длин волн		Границы частот, Гц	Волновое число, см ⁻¹
	в используемых единицах	в метрах		
Рентгеновская	10 ⁻² –10 ² Å	10 ⁻¹² –10 ⁻⁸	10 ²⁰ –10 ¹⁶	
дальняя	УФ	10–200 нм	10 ¹⁶ –10 ¹⁵	25000–13000
ближняя		200–400 нм	2·10 ¹⁵ –7,5·10 ¹⁴	
Видимая область	400–750 нм	4·10 ⁻⁷ –7,5·10 ⁻⁷	7,5·10 ¹⁴ –4·10 ¹⁴	
ближняя	ИК	0,75–2,5 м	4·10 ¹⁴ –1,2·10 ¹⁴	13000–4000
средняя		2,5–50 м	2,5·10 ¹⁴ –6·10 ¹²	4000–200
дальняя		50–1000 м	6·10 ¹² –10 ¹¹	200–10
Микроволновая	0,1–100 см	1·10 ⁻³ –1	10 ¹¹ –10 ⁸	10–10 ⁻²
Радиоволновая	1–1000 м	1–1·10 ⁻³	10 ⁸ –10 ⁵	–

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185–400 нм) и видимой (400–760 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 бóльшей 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 ±(1–2) % отн. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются более высокой точностью ± (0,1–0,5) % отн.

5.2.1. Поглощение света растворами

Интенсивность падающего светового потока при прохождении через поглощающий раствор разлагается на составляющие (рис. 8):

$$I_0 = I + I_{\text{погл}} + I_{\text{отр}}, \quad (16)$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор; $I_{\text{отр}}$ – интенсивность светового потока, отражённого от границы раздела: для каждой оптической системы (кюветы) эта величина постоянная; $I_{\text{погл}}$ – интенсивность светового потока, поглощённого раствором.

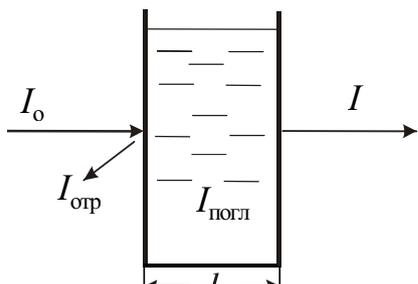


Рис. 8. Схема распределения светового потока при его прохождении через поглощающий раствор

Зависимость интенсивности светового потока, прошедшего через поглощающий раствор, от толщины слоя этого раствора (при постоянной концентрации определяемого вещества) приведена на рис. 9.

Связь между концентрацией поглощающего раствора и его оптической плотностью D выражена законом Бера, согласно которому *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя:*

Связь между интенсивностями падающего светового потока и светового потока, прошедшего через слой раствора, устанавливается законом Бугера–Ламберта: *однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества:*

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha l} \quad \text{при } (\alpha = \text{const}), \quad (17)$$

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

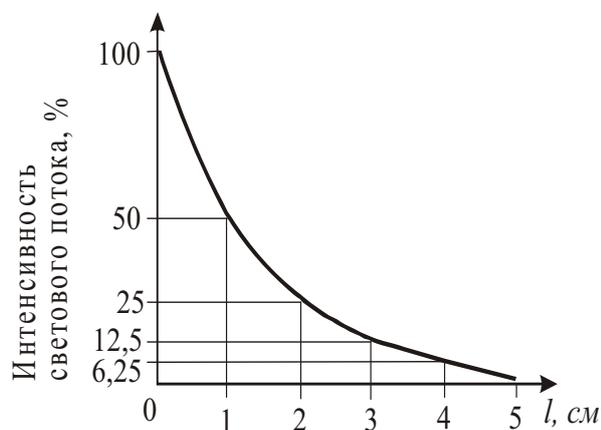


Рис. 9. Зависимость интенсивности светового потока, прошедшего через поглощающий раствор, от толщины слоя этого раствора

$$D = kc, \quad (18)$$

где
$$D = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (19)$$

тогда
$$I = I_0 \cdot 10^{-kc}. \quad (20)$$

Оптическая плотность (или поглощение) равна нулю для абсолютно прозрачного раствора и стремится к бесконечности для абсолютно непрозрачного раствора.

Пропускание T характеризует способность раствора пропускать свет:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kcl}. \quad (21)$$

Если концентрация выражается в моль·л⁻¹, а l в см, то уравнение (17) можно выразить:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (22)$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения.

Выражение (22) называется основным законом светопоглощения или объединённым законом Бугера–Ламберта–Бера: *количество электромагнитного излучения, поглощённого раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора.*

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора (рис. 10) и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l, \quad (23)$$

т. е. здесь $D = f(c)$.

Эти уравнения выведены для монохроматического света, т. е. света определённой длины волны.

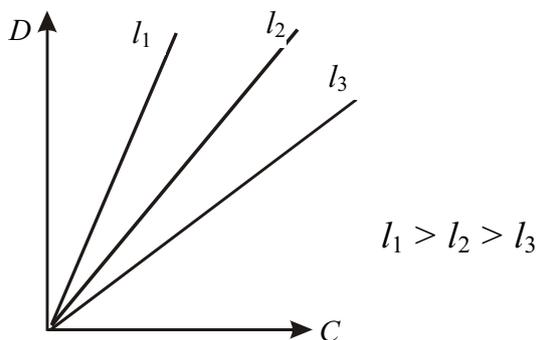


Рис. 10. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации поглощающего вещества (при соблюдении закона Бера)

Величина молярного коэффициента светопоглощения $\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l}$ зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворённого вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворённого вещества, т. е. это удельная величина.

Для разных веществ величина молярного коэффициента светопоглощения меняется 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 в растворе и степенью монохроматичности поглощаемого света.

Присутствие посторонних электролитов вызывает деформацию молекул или комплексных окрашенных соединений, вследствие чего изменяется интенсивность и цвет 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 окрашенного соединения, тем меньше сказывается влияние помех.

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

$$\Delta = \frac{K_{\text{н}}}{p \cdot c} (n-1) \cdot 100\%, \quad (24)$$

где Δ – относительное отклонение от закона Бера, %; p – кратность избытка реактива-красителя; n – кратность разбавления раствора; $K_{\text{н}}$ – константа нестойкости окрашенного соединения определяемого вещества с реактивом-красителем, обратная константе образования этого соединения:

$$K_{\text{н}} = \frac{1}{K_{\text{обр}}}. \quad (24)$$

Недостаточная монохроматичность поглощаемого светового потока обычно вызывает отрицательные отклонения от закона Бера: чем шире интервал длин волн поглощаемого света, тем уже область определяемых концентраций, где соблюдается закон Бера.

5.2.2. Спектры поглощения

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

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.

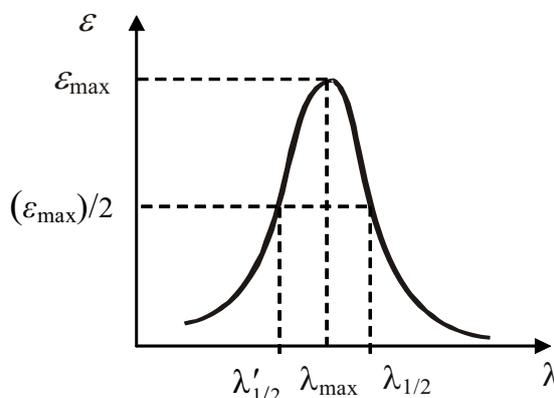


Рис. 11. Характеристика максимума поглощения излучения

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 (рис. 11). Максимум поглощения света в определённой спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность.

При работе с окрашенными растворами всегда желательно проводить измерения в области спектра, где достигается максимальное поглощение (рис. 12). В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность фотоколориметрических методов анализа.

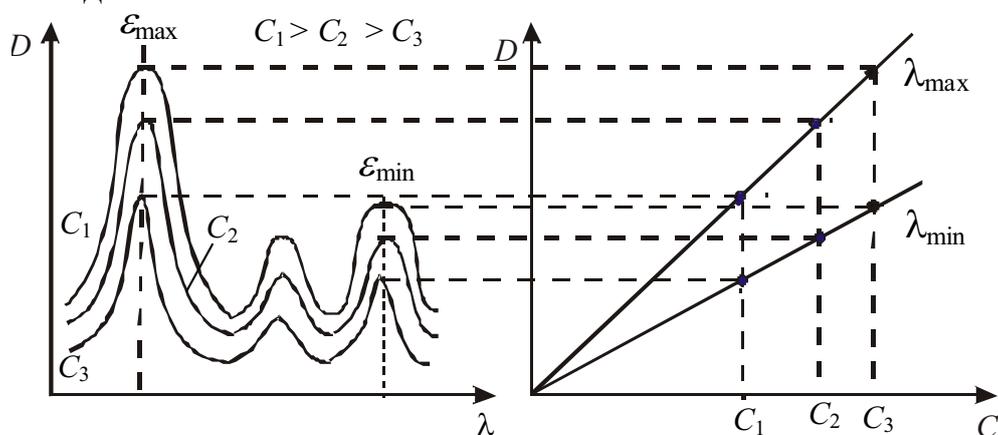


Рис. 12. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны падающего света и концентрации раствора

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. 13). При выборе светофильтров для фотоколориметров удобно пользоваться таблицей дополнительных цветов (табл. 8) В спектрофотометрах используются монохроматоры (призмы или дифракционные решетки).

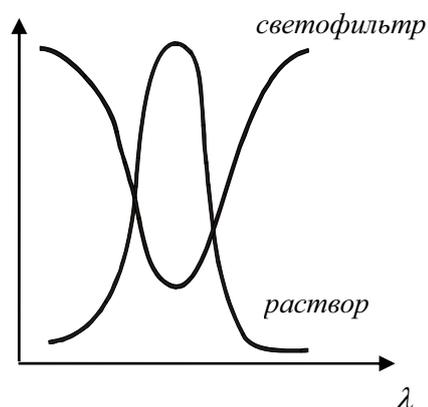


Рис. 13. Выбор светофильтра для анализа поглощающего раствора

Таблица 8

Таблица дополнительных цветов

Окраска исследуемого раствора	Приблизительная область длины волны, нм	Окраска подходящего светофильтра	Приблизительная область длины волны, нм
Фиолетовая	400–450	Жёлто-зеленая	560–575
Синяя	450–480	Жёлтая	575–590
Зелено-синяя	480–490	Оранжевая	590–625
Сине-зеленая	490–500	Красная	625–750
Зеленая	500–560	Пурпурная	–
Жёлто-зеленая	560–575	Фиолетовая	400–450
Жёлтая	575–590	Синяя	450–480
Оранжевая	590–625	Зелено-синяя	480–490
Красная	625–750	Сине-зеленая	490–500

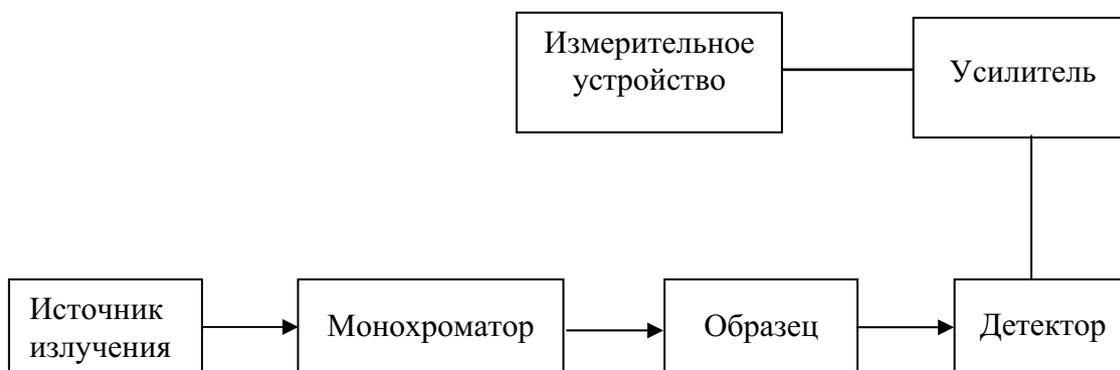


Рис. 14. Принципиальная схема прибора для абсорбционной спектроскопии

На рис. 14 приведена принципиальная схема прибора, используемого в абсорбционной спектроскопии.

В спектрофотометрах монохроматор включает призму или решётку, разлагающие это излучение источника в непрерывный спектр, из которого с помощью узкой щели выделяется полоса нужной ширины.

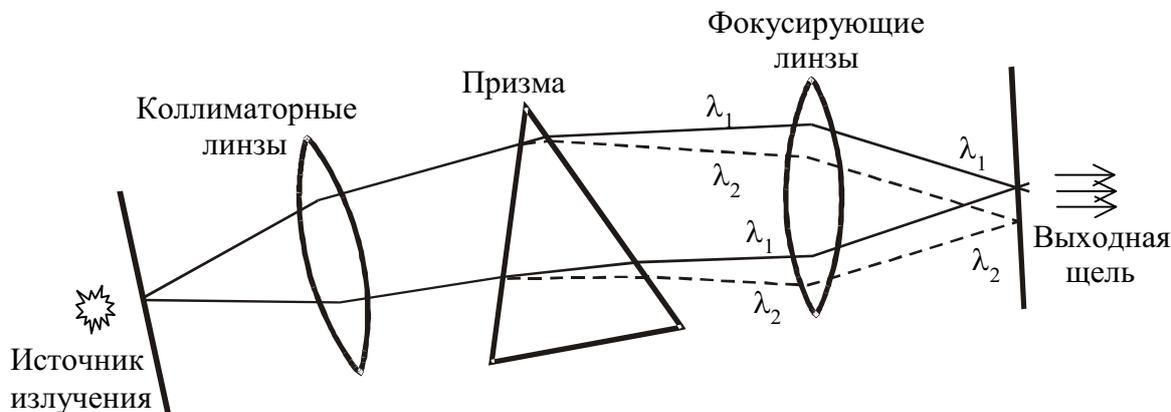


Рис. 15. Схема призменного монохроматора

На рис. 15 изображена схема одного из призмных монохроматоров. Сначала поток излучения проходит через входную щель, в результате чего исключается рассеянное излучение, и попадает на одну из граней призмы. Здесь происходит преломление светового потока и изменение его направления. При увеличении частоты и уменьшении длины волны показатель преломления призмы и изменение направления увеличиваются. При выходе из призмы излучение снова преломляется. На рис. 15 штриховыми и сплошными линиями показаны пути двух потоков излучения с разными частотами, а также входная щель, пропускающая часть диспергированного излучения и отсекающая остальное. Область частот или длин волн, пропускаемых выходной щелью, можно менять поворотом призмы.

Выходящий из выходной щели поток проходит через образец и затем попадает на детектор. В инфракрасной абсорбционной спектроскопии в качестве детектора может быть использована термopара; в спектроскопии видимой и ультрафиолетовой областей наибольшее распространение имеют фотоэлементы и фотоумножители. В детекторе возникает электрический ток, линейно меняющийся при изменении мощности потока; этот ток усиливается и измеряется или регистрируется.

В реальных системах присутствует много поглощающих компонентов, вклад каждого из них учитывает правило аддитивности: *если в растворе содержится «n» светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона светопоглощения оптическая плот-*

ность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов (рис. 16) – в этом и проявляется принцип аддитивности (или правило) оптических плотностей:

$$D = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_n c_n l = l \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i c_i). \quad (25)$$

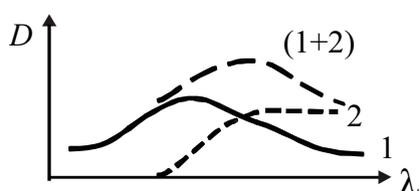


Рис. 16. Иллюстрация правила аддитивности оптических плотностей: 1 и 2 – оптические плотности отдельных компонентов; (1+2) – оптическая плотность раствора

5.2.3. Чувствительность спектрофотометрических методов анализа

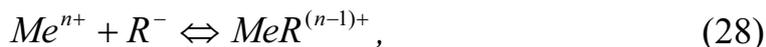
Для оценки чувствительности используют максимальные значения молярных коэффициентов светопоглощения ε_{\max} , согласно уравнению:

$$c_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l_{\max}}. \quad (27)$$

Если принять за минимальную величину оптической плотности раствора $D_{\min} = 0,001$, а значение молярного коэффициента оптической плотности соединения $\varepsilon_{\max} = 100000$, то для кюветы толщиной 1 см $c_{\min} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹, а для кюветы 10 см – $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-9}$ моль·л⁻¹.

В случае, если значение оптической плотности равно 0,001, согласно выражению (18) $D = 0,001 = \lg \frac{I_0}{I}$, откуда $I = I_0 \cdot 10^{-0,001}$, т. е. наблюдается практически полное пропускание.

Если же окрашенное вещество представляет собой электролит, имеющий не очень малую константу диссоциации, то чувствительность реакции будет определяться не только минимально наблюдаемой концентрацией продукта реакции (т. е. окрашенного комплексного соединения), но и концентрацией определяемого иона, который останется несвязанным. Так для реакции



константа диссоциации для которой определяется выражением

$$K_d = \frac{[Me^{n+}] \cdot [R^-]}{[MeR^{(n-1)+}]}, \quad (29)$$

МОЖНО ЗАПИСАТЬ:

$$\begin{aligned}
 C'_{\min} &= [MeR^{(n-1)+}] + [Me^{n+}] = [MeR^{(n-1)+}] + K_{\delta} \frac{[MeR^{(n-1)+}]}{[R^{-}]} = \\
 &= [MeR^{(n-1)+}] \cdot \frac{[R^{-}] + K_{\delta}}{[R^{-}]} = C_{\min} \frac{[R^{-}] + K_{\delta}}{[R^{-}]} \quad (30)
 \end{aligned}$$

где C'_{\min} – реальная концентрация Me^{n+} в растворе; C_{\min} – концентрация Me^{n+} , определяемая спектрофотометрически в форме светопоглощающего окрашенного комплексного соединения.

Тогда

$$C'_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l} \cdot \frac{[R^{-}] + K_{\delta}}{[R^{-}]} \quad (31)$$

5.2.4. Выбор реактива для анализа

Большинство соединений редких, рассеянных и радиоактивных элементов в водных растворах обладают весьма низким светопоглощением, поэтому непосредственное их фотометрирование характеризуется низкой чувствительностью и избирательностью. Для резкого увеличения (до 100 000 раз) значений последних применяют специфические реагенты-красители, которые образуют интенсивно окрашенные комплексные соединения, характеризующиеся очень высокими значениями констант устойчивости и молярных коэффициентов светопоглощения.

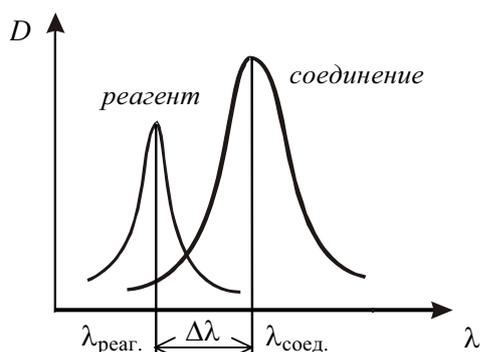


Рис. 17. Смещение максимумов поглощения окрашенного соединения и реагента

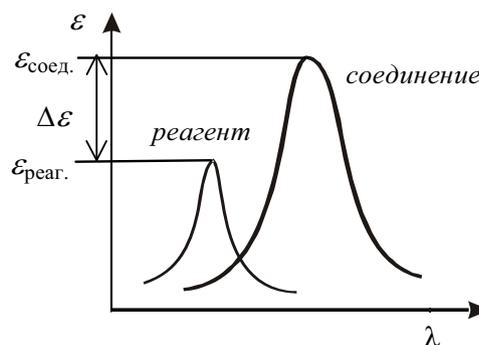


Рис. 18. Изменение величины молярного коэффициента светопоглощения окрашенного соединения и реагента

Реактив для фотометрического определения выбирается, исходя из специфического взаимодействия анализируемого вещества с определённым аналитическим реагентом. Лучшим реактивом при прочих рав-

ных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает:

1) наибольшее смещение максимума поглощения окрашенного соединения и реагента (рис. 17): $\Delta\lambda = \lambda_{\text{соед.}} - \lambda_{\text{реаг.}}$;

2) наибольшее абсолютное и относительное изменение величины молярного коэффициента светопоглощения при образовании соединения (рис. 18): $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{соед.}} - \varepsilon_{\text{реаг.}}$ и $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{соед.}}/\varepsilon_{\text{реаг.}}$;

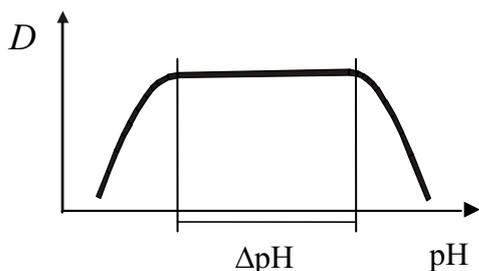


Рис. 19. Интервал рН, в котором оптическая плотность раствора постоянна

3) наибольшую разницу в значениях рН при образовании окрашенного соединения и реагента;

4) наибольший интервал значений рН, в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора окрашенного соединения (при длине волны, соответствующей максимальному значению молярного коэффициента светопоглощения ε_{max} данного соединения) (рис. 19).

5.2.5. Селективность фотометрических методов анализа

Для оценки селективности фотометрической методики обычно исследуют влияние мешающего компонента на значения оптической плотности для трёх концентраций стандартных растворов, отвечающих началу, середине и верхнему пределу градуировочной кривой. Соотношения концентраций мешающего и определяемого компонентов ($C_{\text{меш.}}/C_{\text{опр.}}$) изменяются в широких пределах от 0,1 до 1000.

Затем строят зависимости $D = f(C_{\text{меш.}})$ при постоянных значениях концентраций определяемого элемента. Предельной минимальной концентрацией мешающего компонента считается концентрация, при которой наблюдается малое, но устойчивое изменение оптической плотности по сравнению с оптической плотностью стандартного раствора в отсутствие примеси. Объективным и рекомендуемым ИЮПАК критерием для оценки мешающего влияния примеси является её минимальная концентрация, при которой стандартное отклонение оптической плотности раствора, содержащего мешающий компонент, в 2 или 3 раза (2S или 3S) превосходит стандартное отклонение метода в отсутствие примеси. Значение S рассчитывают статистически из результатов параллельных определений оптической плотности стандартного раствора в отсутствие примеси.

Полученные результаты проверяют также в присутствии двух или более посторонних компонентов, которые содержатся в анализируемых

объектах и по отдельности не оказывают мешающего влияния, но в совокупности могут влиять на оптическую плотность раствора.

Для установления мешающего влияния примесей применяют маскирующие реагенты. Эффективное маскирование достигается при отношении (условных) констант устойчивости комплексов с определяемым и мешающим ионами более 10^4 и $\varepsilon_{\text{примеси}} \rightarrow 0$. Часто для отделения примесей применяют ионный обмен и экстракцию.

5.3. Фотоколориметрические и спектрофотометрические методы анализа актиноидных элементов

На сегодняшний день фотоколориметрия и спектрофотометрия – это самые распространённые методы определения редких и рассеянных 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 с 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 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 соеди-

нений, 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 точность, обусловленная низкой воспроизводимостью оптических свойств гетерогенных систем.

5.3.1. Фотометрические методы анализа 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. Например, в среде ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) спектры U^{4+} и UO_2^{2+} имеют вид (рис. 20):

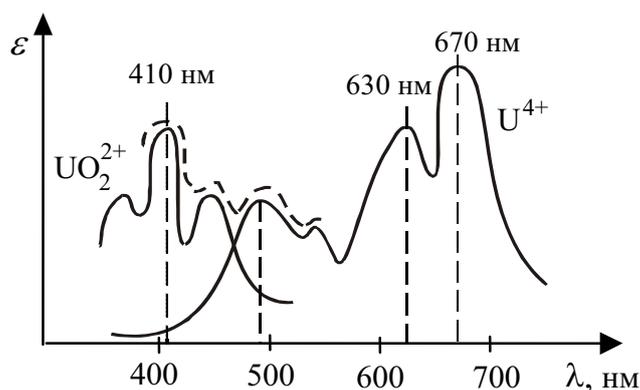


Рис. 20. Спектры поглощения ионов U^{4+} и UO_2^{2+} в среде ортофосфорной кислоты, — — — — суммарный спектр поглощения

На практике задача определения урана в степенях окисления (4+) и (6+) при их одновременном присутствии встречается довольно часто, например, при вскрытии U_3O_8 кислотами-неокислителями.

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 переведён в шестивалентное состояние, необходимо выделить область спектра (410–430) нм (синий светофильтр). Для определения урана в четырёхвалентном состоянии 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+} регистрируют суммарный спектр при $\lambda < 520$ нм, а при $\lambda > 520$ нм регистрируют поглощение только U^{4+} (в соответствии с правилом аддитивности), т. к. $\varepsilon_{\lambda > 520}^{\text{UO}_2^{2+}} = 0$.

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

Проводят два измерения при соответствующих полосах поглощения каждой из форм (при 410 и 670 нм):

$$\begin{cases} 1) D_{\text{изм}}^{410} = (\varepsilon_{\text{U}^{4+}}^{410} \cdot c_{\text{U}^{4+}} + \varepsilon_{\text{UO}_2^{2+}}^{410} \cdot c_{\text{UO}_2^{2+}}) \cdot l \\ 2) D_{\text{изм}}^{670} = (\varepsilon_{\text{U}^{4+}}^{670} \cdot c_{\text{U}^{4+}} + \varepsilon_{\text{UO}_2^{2+}}^{670} \cdot c_{\text{UO}_2^{2+}}) \cdot l \end{cases}, \quad (32)$$

$$\text{но } \varepsilon_{\text{UO}_2^{2+}}^{670} = 0, \text{ т. е. } D_{\text{изм}}^{670} = \varepsilon_{\text{U}^{4+}}^{670} \cdot c_{\text{U}^{4+}} \cdot l \Rightarrow c_{\text{U}^{4+}} = \frac{D}{\varepsilon \cdot l}. \quad (33)$$

Таким образом, при $\lambda = 670$ нм определяют содержание U^{4+} , а при $\lambda = 410$ нм – общее содержание урана (со степенью окисления 4+ и 6+) и затем, по разности этих величин, можно определить в растворе содержание шестивалентного урана. На практике используют метод предварительной калибровки.

Рассматриваемый метод имеет слабую чувствительность (1–10 г·л⁻¹), поскольку значения молярных коэффициентов светопоглощения невелики $\varepsilon_{\max} = (50–100)$.

Сложнее обстоит дело при определении плутония. В отличие от урана у плутония возможны 4-валентные состояния (Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+}), в каждом из которых наблюдается поглощение при определённой длине волны (рис. 21). Но этот метод является единственным, по-

звояющим определить все четыре валентные формы при их совместном присутствии.

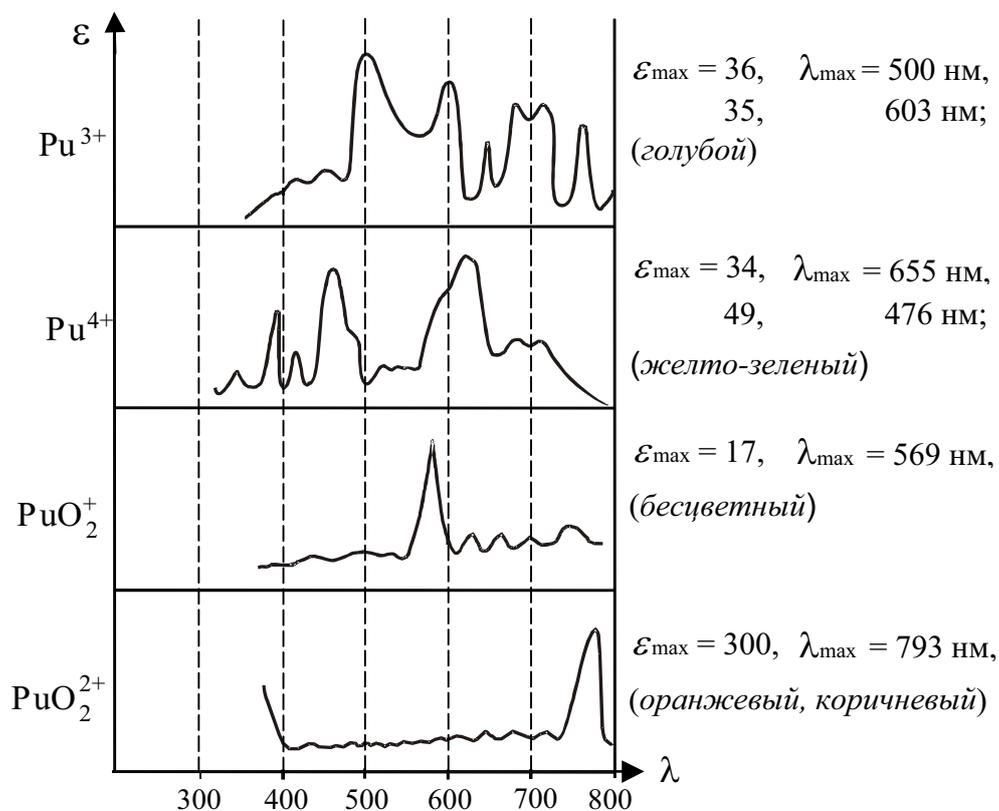


Рис. 21. Спектры поглощения ионов плутония

Значения ϵ_{\max} для всех ионных форм невысоки за исключением PuO_2^{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.

Общая концентрация плутония может быть определена тем же способом, что и для урана, т. е. для этого необходимо стабилизировать Pu в одной валентной форме. Как правило, этого достигают созданием сильно сернокислой среды: в $(2-4) \text{ N H}_2\text{SO}_4$ в отсутствие как окислителей, так и восстановителей плутоний стабилизируется в состоянии Pu^{4+} .

В трёхвалентное состояние плутоний переводят восстановителем, например с помощью цинка или солянокислого гидроксилamina ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) в растворах $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$.

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 плутония должно проводиться в строго сопоставимых условиях.

Pu^{6+} имеет очень узкую полосу поглощения (рис. 21), поэтому перед определением необходимо тщательно настраивать спектрофотометр.

Из рис. 21 можно определить, в какие цвета могут быть окрашены растворы плутония: 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:

$$\begin{cases} D_{\text{изм}}^{\lambda_1} = l \cdot (\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}}^{\lambda_1} \cdot c_{\text{Pu}^{3+}} + \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}}^{\lambda_1} \cdot c_{\text{Pu}^{4+}} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^+}^{\lambda_1} \cdot c_{\text{PuO}_2^+} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}^{\lambda_1} \cdot c_{\text{PuO}_2^{2+}}) \\ D_{\text{изм}}^{\lambda_2} = l \cdot (\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}}^{\lambda_2} \cdot c_{\text{Pu}^{3+}} + \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}}^{\lambda_2} \cdot c_{\text{Pu}^{4+}} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^+}^{\lambda_2} \cdot c_{\text{PuO}_2^+} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}^{\lambda_2} \cdot c_{\text{PuO}_2^{2+}}) \\ D_{\text{изм}}^{\lambda_3} = l \cdot (\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}}^{\lambda_3} \cdot c_{\text{Pu}^{3+}} + \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}}^{\lambda_3} \cdot c_{\text{Pu}^{4+}} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^+}^{\lambda_3} \cdot c_{\text{PuO}_2^+} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}^{\lambda_3} \cdot c_{\text{PuO}_2^{2+}}) \\ D_{\text{изм}}^{\lambda_4} = l \cdot (\varepsilon_{\text{Pu}^{3+}}^{\lambda_4} \cdot c_{\text{Pu}^{3+}} + \varepsilon_{\text{Pu}^{4+}}^{\lambda_4} \cdot c_{\text{Pu}^{4+}} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^+}^{\lambda_4} \cdot c_{\text{PuO}_2^+} + \varepsilon_{\text{PuO}_2^{2+}}^{\lambda_4} \cdot c_{\text{PuO}_2^{2+}}). \end{cases} \quad (34)$$

Метод очень удобен и является единственным для решения этой задачи.

5.3.2. Определение урана и плутония из органических сред

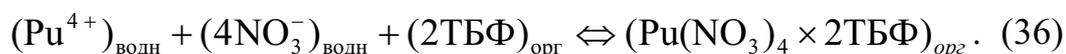
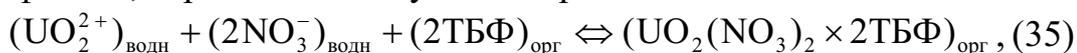
Методы определения урана и плутония из органических сред имеют конкретное прикладное значение при переработке облученного топлива экстракционным способом.

При переработке облученного ядерного топлива часто встает задача определения урана и плутония (в топливе реакторов на тепловых нейтронах и быстрых нейтронах), урана и тория (в топливе уран-ториевых реакторов) при их совместном присутствии.

Для отделения урана и плутония от продуктов деления, а также для разделения U и Pu (т. е. для тонкой их очистки) наиболее часто применяются растворы ТБФ в «керосине» (ТБФ – трибутиловый эфир фосфорной кислоты $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$).

Торий также экстрагируется, но его соединения не окрашены (в видимой области растворы соединений тория не поглощают свет), т. е. он не мешает определению урана и плутония.

Процесс экстракции урана и плутония, представляющий собой перераспределение компонентов между двумя несмешивающимися жидкими фазами, отражается следующими реакциями:



Реакции равновесные, при создании определённых условий равновесие необратимо сдвинуто вправо, т. е. в сторону перехода актиноидов в органическую фазу. Это достигается определённой кислотностью, концентрацией ТБФ и введением «высаливателей» – веществ, дающих в растворе ионы NO_3^- .

Оптимальные условия проведения экстракции:

$$c_{\text{NO}_3^-} = 6 \text{ M} \quad (\text{в виде } \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3);$$

$$\text{pH} = (1-3) \quad (\text{HNO}_3);$$

$$C_{\text{ТБФ}} = 20-25 \% \text{ масс. в кerosине.}$$

Спектры поглощения U (6+) и Pu (4+) в органической фазе очень сильно различаются:

- U (6+) в видимой части спектра не имеет полос поглощения (прозрачен); максимум поглощения (для $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{ТБФ}$) отвечает длине волны $\lambda = 250 \text{ нм}$, т. е. находится в УФ-области;
- Pu (4+) в видимой части спектра имеет несколько полос поглощения (рис. 22).

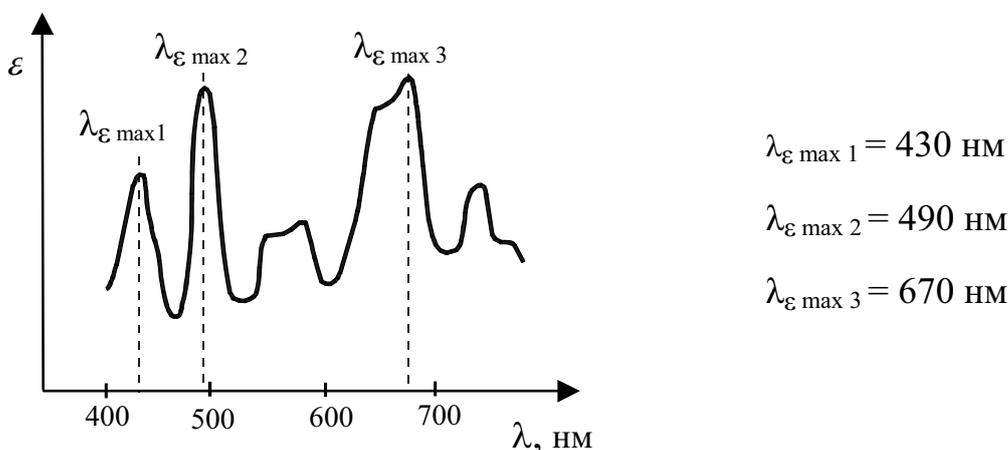


Рис. 22. Спектр поглощения Pu^{4+} в видимой части спектра

Для Pu^{4+} оптическая плотность зависит от концентрации ТБФ (рис. 23). Максимальное поглощение наблюдается при концентрации ТБФ в «керосине» 20–25 % масс. Достоинством метода является то, что уран и плутоний не мешают определению друг друга и, кроме того, не нужна предварительная подготовка растворов.

К недостаткам можно отнести невысокую чувствительность метода:

- предел обнаружения UO_2^{2+} составляет $0,02-5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ в УФ-области;
- предел обнаружения Pu^{4+} составляет $0,3-1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Точность определения составляет $\pm 1 \%$ отн.

Метод хорош своей избирательностью, поскольку при экстракции происходит отделение U и Pu от большинства сопутствующих элементов (продуктов деления), т. е. одновременно происходит подготовка пробы.

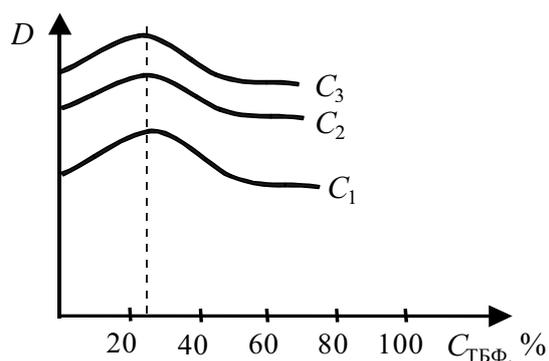


Рис. 23. Зависимость светопоглощения Pu^{4+} от концентрации ТБФ в «керосине»

5.3.3. Спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов, основанные на образовании простейших неорганических комплексных соединений

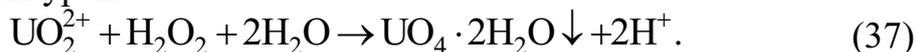
Наиболее распространенными неорганическими комплексообразователями являются пероксид водорода (H_2O_2), ферроцианид калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, роданид аммония NH_4CNS .

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

5.3.3.1. Определение урана с пероксидом водорода

Пероксид водорода пригоден только для определения уранил-иона UO_2^{2+} . С торием H_2O_2 даёт нерастворимый осадок Th_2O_7 ; плутоний во всех формах образует пероксид $\text{Pu}(\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, также выпадающий в осадок. Таким образом возможно селективное определение урана с пероксидом водорода в присутствии тория и плутония.

В сильноокислых растворах ($\text{pH} \leq 1$) пероксид водорода осаждает шестивалентный уран:



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

Понижение кислотности (увеличение pH) раствора приводит к увеличению растворимости пероксида урана. При $\text{pH} \geq 3$ образуется хорошо растворимый уранил-гидропероксид-ион:



В слабокислых растворах этот ион имеет ярко-желтую окраску с максимумом поглощения при $\lambda = 400\text{--}440$ нм.

На чувствительность и воспроизводимость определения урана этим методом существенное влияние оказывает кислотность раствора (рис. 24).

Оптимальным является значение $\text{pH} = (4\text{--}6)$, 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 окислителем – пероксидом водорода), а также ионы, дающие с H_2O_2 окрашенные соединения (W, Mo, Zr, Nb, Ta....). При наличии последних их либо предварительно отделяют, либо выбирают другую методику.

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 $\left[\text{UO}_2\text{OOH}(\text{SO}_4)_2\right]^{3-}$.

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



У этого соединения зависимость оптической плотности от величины pH раствора имеет вид (рис. 25). Определение ведут при $\text{pH} = 12$, что достигается применением смеси (0,5М КОН + 2М Na_2CO_3); в этих растворах исключён гидролиз, растворы устойчивы. Цвет растворов ярко-жёлтый. Интенсивность окраски при снижении pH падает вследствие невысокой константы равновесия реакции (39).

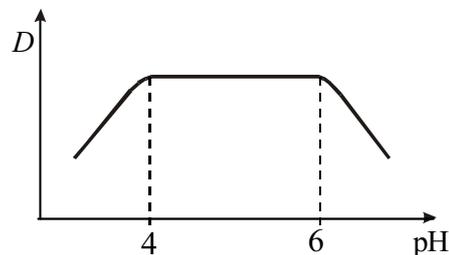


Рис. 24. Зависимость поглощения света уранил-гидропероксид-ионом от pH раствора

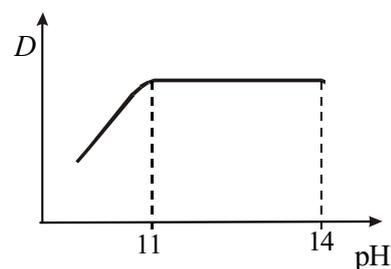


Рис. 25. Зависимость поглощения света уранил-дикарбонат-гидропероксид-ионом от pH раствора

Наряду с основной реакцией (39) ион UO_2^{2+} может давать комплексный анион с карбонат-ионом:



Для подавления последней реакции необходим 5–10-кратный избыток пероксида водорода, чтобы равновесие реакции (39) сдвинуть необратимо вправо.

На рис. 26 приведены спектры поглощения уранил-трикарбонатного и уранил-дикарбонат-гидропероксидного ионов в случае их совместного присутствия. Коэффициент светопоглощения уранил-дикарбонат-пероксид-иона $[\text{UO}_2\text{OON}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ имеет максимальное значение ϵ_{max} в области длин волн

$\lambda_{\text{max}} = 340\text{--}360$ нм, но определение проводят при $\lambda = 400\text{--}440$ нм, чтобы менее заметно было поглощение карбонатного комплекса. Этим методом можно определить уранил-ион UO_2^{2+} . Если ему сопутствуют Th^{4+} и Pu , то торий осаждается пероксидом водорода как в кислой, так и в щелочной среде. Плутоний же в среде H_2O_2 стабилизируется в четырехвалентном состоянии и тоже осаждается:

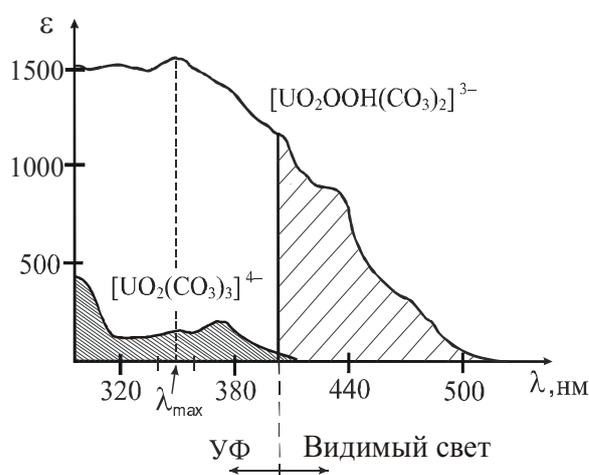
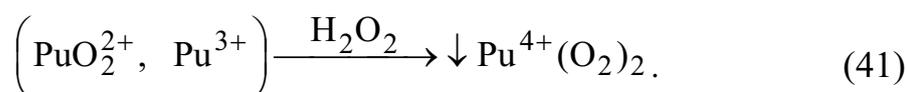


Рис. 26. Спектры поглощения ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2\text{OON}(\text{CO}_3)_2]^{3-}$

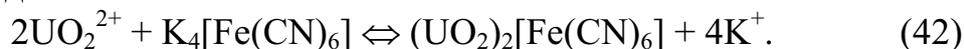


Как и в случае с чисто пероксидным методом (т. е. без карбонатов), определению мешают восстановители, органические примеси, а также ионы, дающие с пероксидом водорода цветные реакции. К ним относятся редкие металлы IV, V и VI групп, т. е. металлы подгруппы Ti (Ti, Zr, Hf); V (V, Nb, Ta); Mo (Mo, W).

Этот метод нашёл широкое применение для анализа различных материалов, содержание урана в которых составляет 0,1–5 %. Методика анализа проста, не требует дорогих реактивов.

5.3.3.2. Определение урана с помощью ферроцианида калия

Определение основано на образовании окрашенного комплекса с ферроцианид-ионом:



Решающее значение для этой реакции имеет величина pH раствора:

- при $\text{pH} < 4$ происходит разрушение этого соединения (диссоциация);
- при $\text{pH} \geq 5,5$ начинается осаждение ферроцианида уранила;
- при $\text{pH} > 7$ – полное осаждение, образуется тёмно-красный осадок ферроцианида уранила (это используется для качественного открытия урана).

Поэтому реакцию проводят в присутствии буферного раствора (ацетатного либо формиатного), стабилизирующего pH раствора в интервале от 4 до 5,5. Максимальное светопоглощение наблюдается в области длин волн $\lambda = 480\text{--}500$ нм.

Этот метод обладает повышенной чувствительностью, предел определения составляет ~ 10 мг·л⁻¹. По сравнению с предыдущими метод не обладает особыми преимуществами, к тому же он характеризуется малой избирательностью. Мешают многие элементы IV, V, VI групп, а также комплексообразующие ионы.

5.3.3.3. Определение урана с помощью роданид-ионов

Эта методика основана на образовании окрашенного недиссоциирующего соединения:



Основное преимущество метода заключается в возможности проводить определение при пониженном значении pH (рис. 27). Одним из достоинств этой методики является возможность определения в сильноокислых средах: оптимальной является величина $\text{pH} = 1\text{--}2$; в кислых растворах подавляются помехи со стороны многих других элементов.

Мешающие примеси устраняются добавлением соответствующих комплексообразователей: HCl (для Cu, Ni), аскорбиновой кислоты (для Fe) и др.

Максимальное светопоглощение наблюдается в области 400 нм, при этом чувствительность метода составляет ~ 10 мг·л⁻¹, т. е. приблизительно такая же, как и для ферроцианидного комплекса с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

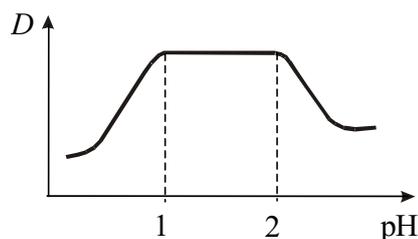


Рис. 27. Зависимость светопоглощения роданида уранила от pH раствора

В заключение необходимо отметить, что рассмотренные спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов, основанные на образовании простейших неорганических комплексных соединений, обладают повышенной чувствительностью по сравнению с методами определения из органических сред.

5.3.4. Спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов по спектрам поглощения интенсивно окрашенных комплексов

Наиболее распространенными органическими комплексообразователями являются ализарин, аскорбиновая кислота, оксихинолин. Применение их в спектрофотометрии позволяет повысить чувствительность определения по сравнению с неорганическими комплексообразователями.

Краткая характеристика наиболее распространенных органических комплексообразователей приведена в табл. 9.

Основным недостатком представленных в таблице реагентов является низкая селективность при определении урана. Объясняется это тем, что образующиеся комплексные соединения имеют низкие значения констант образования. Реакции проводят в области pH, близкой к нейтральной (слабокислая, нейтральная, слабощелочная).

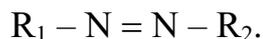
Наибольший интерес с точки зрения спектрофотометрического определения актинидов представляют азо-красители, которые имеют интенсивную окраску и очень сильно меняют её в присутствии различных металлоионов.

Таблица 9

Краткая характеристика некоторых органических комплексообразователей

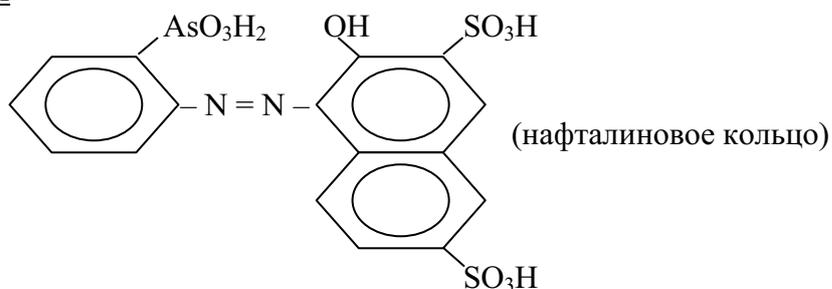
Реактив	Окраска	Условия реакции (pH)	Мешающие элементы
Ализарин	голубая	нейтральная или слабокислая	большинство катионов
Аскорбиновая кислота	желтая	слабокислая среда	большинство катионов
Ортооксихинолин	желто-коричневая	слабощелочная	большинство катионов
Морин	красная	нейтральная или слабощелочная	Al, Fe; In, Sc, Me ⁴⁺
Сульфосалициловая кислота	желтая	слабокислая	Fe, Cu, Mn, Cr, Mo

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

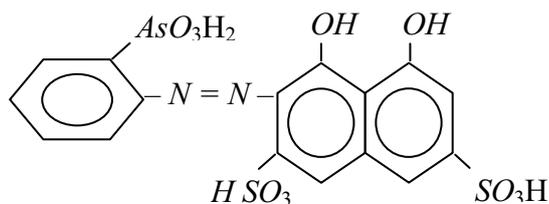


В рассматриваемом аспекте наибольшее значение имеют реагенты группы арсеназо, торон, фосфоназо:

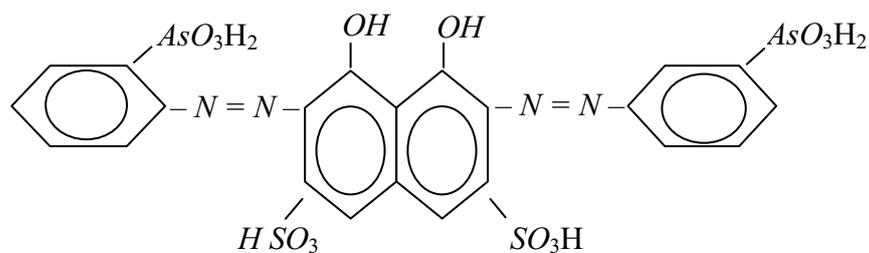
ТОРОН I



АРСЕНАЗО I



АРСЕНАЗО III (две азо-группы)



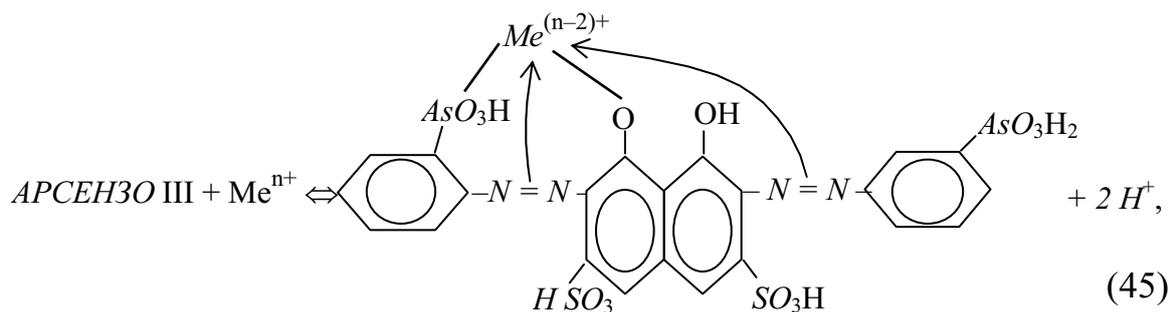
Реагенты имеют красно-коричневую окраску.

В последнее время находят применение реагенты группы *фосфоназо* – 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 4-валентном состоянии.

Все эти реагенты ведут себя в растворе по типу кислот:



Например, для арсеназо III:



т. е. обмен идет по кислотному механизму. Замещение идет по первым двум ступеням диссоциации, при этом наряду с образованием двух металлических связей происходит образование двух внутрикомплексных связей металлоиона с азо-группами (на схеме реакции 45 показаны стрелками). Образование этих связей приводит к перераспределению заряда внутри молекулы и деформации молекулы, вследствие чего и происходит изменение окраски (на рис. 28 приведены спектры арсеназо III и его комплекса с U^{4+}).

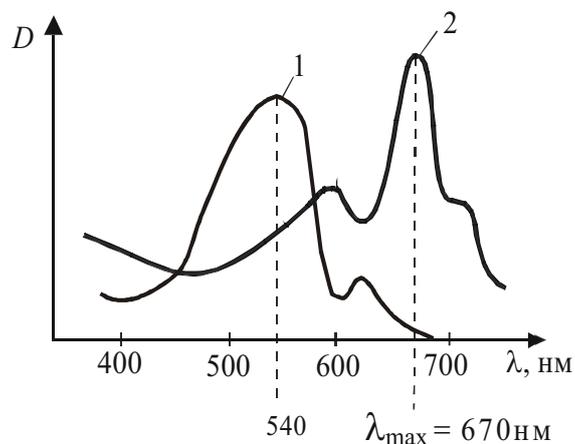


Рис. 28. Спектры поглощения арсеназо III (1) и комплексного соединения U^{4+} с арсеназо III (2)

Кроме четырёхвалентного урана этими методами определяют также Th^{4+} и Pu .

Несомненным достоинством этого метода является отсутствие необходимости в контроле содержания красителя, т. к. он не мешает определению (табл. 10).

*Спектральные характеристики растворов Th^{4+}
с реагентами группы арсеназо*

Реагент (R)	$\lambda_{\epsilon \max}$		ϵ_{MeR}	$\frac{\epsilon_{MeR}}{\epsilon_R}$	$\lambda_{\text{оптим.}}$	Чувстви- тельность, мкг·л ⁻¹
	R	MeR		ϵ_R (при $\lambda_{\text{оптим.}}$)		
Арсеназо I	500	550	23 000	100	580	0,01–1
Торон I	475	505	10 000	10	545	
Арсеназо II	510	550	20 000	12	600	
Торон II	480	520	10 000	4	560	
Арсеназо III	540	665	130 000	100	665	

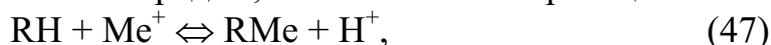
Большие значения молярных коэффициентов светопоглощения обеспечивают высокую чувствительность этих методов определения. По чувствительности эти методы являются лучшими из спектрофотометрических в видимой области.

Высокие значения ϵ обусловлены в значительной мере прочностью образующихся комплексных соединений, которая (прочность) в свою очередь определяется большой величиной заряда металла-иона. Например, для реакции



константа равновесия составляет $K_p = 7 \cdot 10^3$, в то время как для уранил-роданидного комплекса эта величина в 1000 раз меньше.

Величина K_p (т. е. прочность соединения) определяет и избирательность определения актиноидных элементов: чем выше K_p (для основной реакции), тем лучше избирательность. На устойчивость комплексов мешающих элементов с реагентом-красителем существенно влияет величина рН: повышенная кислотность подавляет помехи со стороны элементов, обладающих меньшим зарядом, в соответствии с реакцией:



т. е. повышение кислотности сдвигает равновесие влево, разрушая эти комплексы. Таким образом устраняют влияние одно-, двух- и трёхзарядных ионов металлов полным разрушением их окрашенных соединений. Правда, при этом происходит некоторое уменьшение K_p основной реакции, но эта мера вполне оправдана.

Например, при определении U^{4+} таким образом устраняют влияние редкоземельных металлов при соотношении ($U^{4+} : \Sigma PЗЭ$) = (1–60). Мешают определению Zr^{4+} , Th^{4+} .

При определении Th^{4+} мешают Zr^{4+} , Ti^{4+} , U^{4+} .

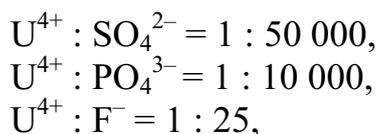
Определение Pu^{4+} можно проводить при следующем соотношении мешающих ионов:



Определение шестивалентного урана (UO_2^{2+}) этим методом можно проводить в области концентраций $20 - 2000 \text{ мкгU} \cdot \text{л}^{-1}$, т. е. при соблюдении закона Бера. Комплекс уранил-иона с арсеназо III устойчив при $\text{pH} = (4-5)$, повышение кислотности с целью устранения помех приводит к разрушению самого комплекса, т. е. он имеет более низкое по сравнению с U^{4+} значение константы образования.

На практике избирательность этого метода определения UO_2^{2+} значительно повышают с помощью предварительной экстракционной очистки от мешающих примесей. Повышенной экстрагируемостью (ТБФ) обладают лишь Th^{4+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} .

Что касается влияния анионов в этом методе, то вследствие больших значений K_p самой аналитической реакции оно значительно меньше. Например, U^{4+} можно определить в присутствии анионов при соотношении:



т. е. константы устойчивости комплексов катиона с неорганическими анионами много меньше, чем с органическими анионами реагентов-красителей этой группы.

В заключение следует отметить, что спектрофотометрические методы определения актиноидных элементов с рассмотренными красителями в настоящее время являются наиболее чувствительными и наиболее избирательными.

5.4. Методы определения содержания вещества

В основе всех методов фотометрических измерений лежит закон Бугера–Ламберта–Бера (уравн. 22).

5.4.1. Метод сравнения оптических плотностей

Для определения содержания вещества берут аликвотную часть исследуемого раствора, проводят реакцию образования комплексного соединения с выбранным реагентом и измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора. Затем по той же методике готовят 2–3 стандартных окрашенных раствора определяемого веще-

ства с известной концентрацией 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 значительных погрешностей, концентрации исследуемого и стандартных растворов должны быть близки (а значит, и их оптические плотности). 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 D 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:

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon \cdot c_x \cdot l_x; \\ D_{cm} &= \varepsilon \cdot c_{cm} \cdot l_{cm}. \end{aligned}$$

Разделив одно выражение на другое, получим:

$$\frac{D_x}{D_{cm}} = \frac{\varepsilon \cdot c_x \cdot l_x}{\varepsilon \cdot c_{cm} \cdot l_{cm}}. \quad (48)$$

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:

$$c_x = c_{cm} \frac{D_x}{D_{cm}}. \quad (49)$$

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

5.4.2. Метод определения содержания вещества 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 плот-

ности стандартных растворов рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения:

$$\varepsilon = D_{cm} / (C_{cm} \cdot l_{cm}). \quad (50)$$

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

$$C_x = D_x / (\varepsilon \cdot l_x). \quad (51)$$

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.

5.4.3. Метод уравнивания

В этом случае проводят уравнивание оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов одного и того же вещества за счет изменения толщины поглощающего слоя. При этом получается система уравнений:

$$\begin{aligned} D_{cm} &= \varepsilon \cdot C_{cm} \cdot l_{cm}, \\ D_x &= \varepsilon \cdot C_x \cdot l_x \\ D_{cm} &= D_x, \end{aligned} \quad (52)$$

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

$$C_x = C_{cm} \frac{l_{cm}}{l_x}. \quad (53)$$

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

5.4.4. 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 %.

Контрольные вопросы к главе 5

3. Назовите области электромагнитного излучения.
4. Какова природа светопоглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях электромагнитного излучения?
5. Дайте определение закона Бугера–Ламберта. Запишите его математическое выражение, назовите величины, входящие в него.
6. Дайте определение закона Бугера–Ламберта–Бера. Запишите его математическое выражение, назовите величины, входящие в него.
7. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Чем он отличается от коэффициента светопоглощения? Какие факторы на него влияют?
8. Объясните физический смысл понятий «оптическая плотность» и «пропускание». В каких единицах они измеряются и в каких пределах изменяются?
9. Что называют спектром поглощения вещества и в каких координатах его можно представить?
10. Как выбирают область спектра, в которой следует проводить анализ окрашенных растворов?
11. Назовите условия, при которых соблюдается закон Бера. Чем объясняются отклонения от закона Бера?
12. Что такое светофильтры и как их выбирают?
13. Сформулируйте правило аддитивности оптической плотности.
14. Какова чувствительность фотометрических методов анализа? Какими факторами она определяется?

15. Назовите основные требования к реагенту для анализа. Поясните, какое влияние на результаты анализа окажет несоблюдение этих требований.
16. Назовите фотометрические методы, которые используются для анализа актиноидных элементов.
17. Назовите реагенты, которые используются для анализа актиноидных элементов.
18. Позволяют ли фотометрические методы анализа определить содержание в растворе элемента в разных степенях окисления?
19. Как примеси влияют на результаты определения?
20. Назовите способы определения содержания вещества, используемые в фотометрии. Дайте их краткую характеристику.
21. В чем сущность «метода градуировочного графика» и каковы его особенности?

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1. Определение содержания урана в пробе руды с помощью пероксида водорода

Реактивы для анализа:

- 1) «царская водка» ($\text{HNO}_3_{\text{конц.}}$ + $\text{HCl}_{\text{конц.}}$),
- 2) раствор нитрата аммония NH_4NO_3 , 40 %,
- 3) азотная кислота $\text{HNO}_3_{\text{конц.}}$,
- 4) раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , 5 %,
- 5) раствор гидроксида натрия NaOH , 25 %,
- 6) раствор пероксида водорода H_2O_2 , 30 %.

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, подкисленного азотной кислотой до $\text{pH} = 2-3$, остаток перемешивают стеклянной палочкой в течение 10 минут для растворения. Раствор фильтруют и осадок на фильтре промывают 10 мл 40 %-го раствора нитрата аммония.

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

К полученному раствору добавляют 2 мл 25 %-го раствора гидроксида натрия и 1 мл 30 %-го пероксида водорода. В мерной колбе доводят объем раствора до 50 мл. Данный раствор фотометрируют 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 %-го раствора карбоната натрия, 2 мл 25 % гидроксида аммония и 1 мл 30 %-го раствора пероксида водорода. Содержание урана в растворе (в [мг/50 мл]) определяют методом сравнения оптических плотностей.

2. Определение содержания урана в растворе с помощью ферроцианида калия

Реактивы для анализа:

- 1) раствор нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$, 3 гU/л,
- 2) раствор ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$, 3 %,
- 3) дистиллированная вода.

Из раствора с содержанием урана отбирают аликвоты по 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мл в мерные колбы на 50 мл. В каждую колбу приливают по 1 мл 3 %-го раствора ферроцианида калия, добавляют дистиллированную воду до метки, тщательно перемешивают и оставляют стоять в течение 5 минут. На фотоэлектроколориметре (в соответствии с инструкцией к прибору) измеряют оптическую плотность растворов 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, подготовив её таким же методом.

3. Определение содержания урана в растворе с помощью роданида аммония

Реактивы для анализа:

- 4) раствор нитрата уранила $UO_2(NO_3)_2$, 3 гU/л,
- 5) соляная кислота HCl, 1N,
- 6) раствор гидроксида калия KOH, 1M,
- 7) раствор хлорида олова $SnCl_2$, 10 % (50 г $SnCl_2$ + 50 мл HCl разбавляют до 500 мл),
- 8) раствор роданида аммония NH_4CNS , 8M,
- 9) дистиллированная вода.

Из раствора нитрата уранила отбирают аликвоту 2–5 мл, помещают её в мерную колбу на 25 мл и при помощи растворов соляной кислоты или гидроксида натрия устанавливают $pH = 0,2–1,0$. Добавляют 2 мл раствора хлорида олова и 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 раствора при 300 нм (УФ – область спектра). По той же методике готовят стандартный раствор, используя раствор нитрата уранила с известной концентрацией. Содержание урана в анализируемой пробе определяют методом сравнения оптических плотностей или методом определения молярного коэффициента светопоглощения.

4. Фотоколориметрическое определение содержания тория в растворе с помощью арсеназо-III

Реактивы для анализа:

- 1) раствор нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, 50 мкг Th /мл,
- 2) водный раствор арсеназо-III, 0,05 %,
- 3) соляная кислота HCl , 7 N.

В данной 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, затем по 1 мл водного раствора арсеназо-III. Концентрированной соляной кислотой растворы в каждой колбе доводят до метки (25 мл), тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре относительно холостого раствора. Для его приготовления берут в мерную колбу на 25 мл вводят 1 мл водного раствора арсеназо-III и доливают до метки соляной кислотой.

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

Для определения тория в пробе раствора проводят те же операции, что и при приготовлении стандартных растворов, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят содержание тория.

Если в пробе присутствует титан, цирконий (не более 1 мг), то в анализируемый раствор перед разбавлением вводят 1 мл 0,5 %-го раствора щавелевой кислоты.

5. Фотоколориметрическое определение урана в присутствии алюминия и ванадия с арсеназо-III

Реактивы для анализа:

- 1) стандартный раствор уранила, 0,1 гU/л,
- 2) раствор соляной кислоты HCl , 0,1 N,
- 3) соляная кислота HCl концентрированная (плотность 1,12 г/мл);
- 4) раствор аммиака NH_4OH , 10 %,
- 5) раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 5 %
- 6) водный раствор арсеназо-III, 0,1 %,
- 7) раствор уротропина, 25 %,
- 8) дистиллированная вода.

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

Далее анализируемый раствор, содержащий уран, ванадий и алюминий с $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$ (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:

- соляную кислоту (концентрированную) по каплям до $\text{pH} = 2$,
- 2 мл раствора уротропина,
- 2 мл раствора арсеназо-III.

Переливают полученный раствор в мерную колбу на 50 мл, споласкивают стакан дистиллированной водой, промывные воды также присоединяют к определяемому раствору и доводят общий объём до метки водой, тщательно перемешивают. 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 нитрата уранила (содержание урана в эталонном растворе должно составлять 100 мкг);
- 2 мл раствора уротропина,
- 2 мл раствора арсеназо-III.
- соляную кислоту (плотностью 1,12 г/мл) – до достижения $\text{pH} = 2$.

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

Холостой раствор готовят аналогично эталонному, но без добавления урана.

Фотометрирование проводят при $\lambda = 670$ нм, содержание урана определяют методом сравнения оптических плотностей.

ГЛАВА 6

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

6.1. Теоретические основы люминесценции

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, т. е. это свечение, избыточное над температурным. От излучения нагретых тел она отличается своей неравновесностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию излучающей системы, поэтому её называют холодным светом. Это определение отличает люминесценцию также от всех других видов неравновесного свечения – рассеяния и отражения света, комбинационного рассеяния и др.

Люминесценция возникает в результате поглощения веществами первичной энергии и испускания почти всей или некоторой части этой энергии в виде светового излучения. Таким образом, метод основан на реизлучении, т. е. на вторичном излучении света веществом.

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

- *фотолюминесценцию* (основана на свечении вещества при поглощении лучистой или световой энергии);
- *хемилюминесценцию* (свечение вещества под действием некоторых химических процессов);
- *триболюминесценцию* (люминесценция трения);
- *катодолюминесценцию* (свечение вызвано бомбардировкой электронами);
- *радиолюминесценцию* (под действием радиоактивного излучения);
- *рентгенолюминесценцию* (под действием рентгеновского излучения) и её другие виды.

Все люминесцирующие вещества имеют общее название – *люминофоры*.

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, порядка 10^{-4} –100 с);

- 2) *флюоресценция* (или *флуоресценция*) – 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 20-го столетия на основе квантовой теории света. Практическое использование этого метода началось еще позднее, примерно в 50-х годах двадцатого века. Люминесценция была особенно актуальна при геологоразведке урансодержащих материалов благодаря высокой избирательности и изумительной простоте метода.

Природа люминесцентного излучения может быть рассмотрена на простейшей энергетической модели молекулы (рис. 29). Перераспределение электронов после поглощения света при флюоресценции происходит в очень короткий период времени (10^{-7} – 10^{-9}) с. Переходы «з» соответствуют процессу колебательной дезактивации молекул и происходят во время столкновения с молекулами других веществ или растворителями. Они не сопровождаются излучением лучистой энергии.

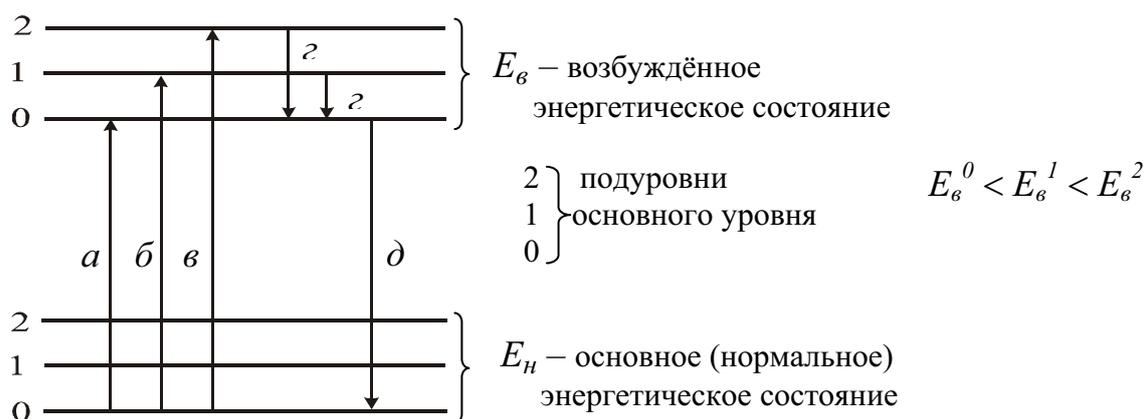


Рис. 29. Схема энергетических уровней молекулы, поясняющая возникновение люминесцентного свечения: E_n , E_e – энергетические (электронные) уровни

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

$$E_d = E_a < E_b < E_v, \quad E_d = h(\nu_e^0 - \nu_n^0). \quad (54)$$

Или другими словами:

$$E_{\text{изл}} \leq E_{\text{погл}} \text{ и } \nu_{\text{погл}} > \nu_{\text{изл}}; \quad \lambda_{\text{погл}} < \lambda_{\text{изл}}.$$

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. 30).

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.

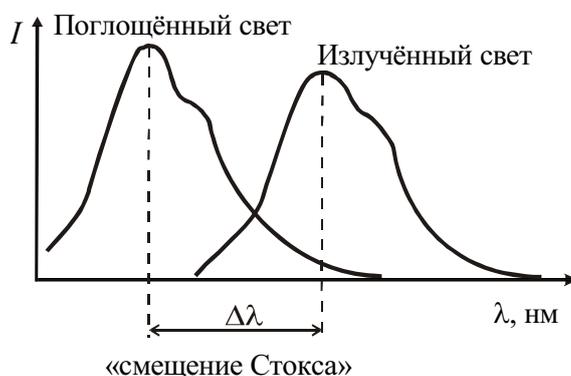


Рис. 30. Смещение спектра люминесценции относительно спектра поглощенного света

Флюоресценция характеризуется четырьмя основными свойствами:

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

Коротко рассмотрим эти свойства.

Спектр люминесценции (рис. 31) 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.

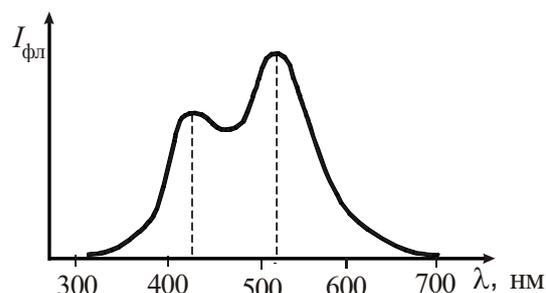


Рис. 31. Спектр люминесценции как характеристика вещества

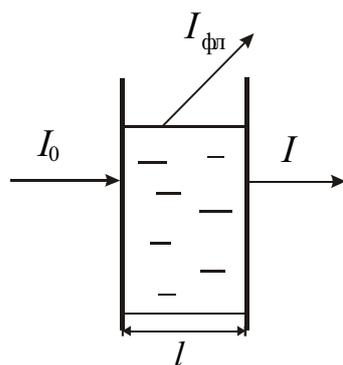
Для соединений актиноидных элементов характерна флюоресценция, возбуждаемая ультрафиолетовым излучением. Для урановых соединений флюоресценция свойственна только тем, в которых он нахо-

дится 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 и др.

На характер люминесценции природных соединений урана влияют присутствующие в соединении 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+} , Mn^{2+} , Ni^{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.

Выход люминесценции является одной из важных её характеристик. Различают выход люминесценции *энергетический* $B_{\text{эн}}$, равный отношению излучаемой энергии к поглощенной:



$$B_{\text{эн}} = \frac{E_{\text{фл}}}{E_{\text{погл}}}, \quad (55)$$

и *квантовый* $B_{\text{кв}}$, равный отношению числа квантов излучаемых к числу поглощенных квантов светового потока:

$$B_{\text{кв}} = \frac{N_{\text{фл}}}{N_{\text{погл}}}. \quad (56)$$

Рис. 33. Схема распределения светового потока в люминесцентном анализе

Из сравнения выражений (55) и (56) видно, что:

$$B_{\text{эн}} = \frac{h\nu_{\text{фл}} \cdot N_{\text{фл}}}{h\nu_{\text{погл}} \cdot N_{\text{погл}}} = \frac{\nu_{\text{фл}}}{\nu_{\text{погл}}} \cdot B_{\text{кв}} = \frac{\lambda_{\text{погл}}}{\lambda_{\text{фл}}} \cdot B_{\text{кв}}. \quad (57)$$

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

$$B_{\text{кв}} > B_{\text{эн}}, \quad \text{т. к.} \quad \frac{\nu_{\text{фл}}}{\nu_{\text{погл}}} = \frac{\lambda_{\text{погл}}}{\lambda_{\text{фл}}} < 1. \quad (58)$$

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

$$I_{\text{фл}} = K \cdot N_{\text{фл}} = K \cdot N_{\text{погл}} \cdot B_{\text{кв}}, \quad (59)$$

$$N_{\text{погл}} = K \cdot (I_0 - I). \quad (60)$$

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера (уравн. 22):

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l},$$

тогда с учетом (58)–(60) можно записать, что:

$$I_{\text{фл}} = K \cdot I_0 \cdot B_{\text{кв}} (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (61)$$

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

$$e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} = 1 - \varepsilon \cdot c \cdot l + \frac{(\varepsilon \cdot c \cdot l)^2}{2!} - \frac{(\varepsilon \cdot c \cdot l)^3}{3!} + \text{и т. д.} \quad (62)$$

Ограничиваясь первыми двумя числами ряда, уравнение (61) преобразуется к виду:

$$I_{\text{фл}} = K \cdot I_0 \cdot B_{\text{кв}} \cdot \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (63)$$

При достаточно малых концентрациях вещества в растворе, когда квантовый выход $B_{\text{кв}}$ постоянный, и при стандартных условиях анализа (I_0 , ε , $l = \text{const}$) получаем, что интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации флюоресцирующего вещества (рис. 33), т. е. $I_{\text{фл}} = kc$. 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.

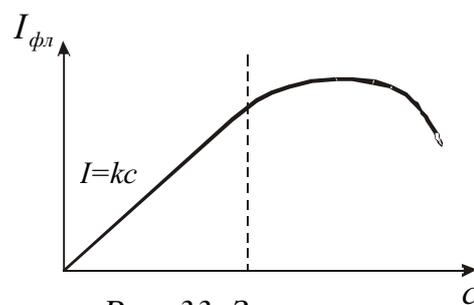


Рис. 33. Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации вещества

Выход люминесценции и интенсивность вторичного излучения зависят от ряда факторов:

- от длины волны возбуждающего света;
- от концентрации люминесцирующего вещества;
- от температуры тела;
- от наличия посторонних примесей.

Рассмотрим влияние указанных факторов на параметры люминесценции.

Характер зависимости величины квантового выхода и интенсивности флюоресценции от длины волны возбуждающего света приведён на рис. 34 и 35.

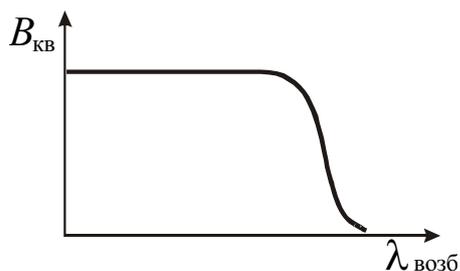


Рис. 35. Зависимость квантового выхода флуоресценции от длины волны возбуждающего света

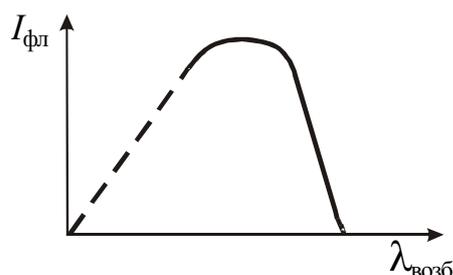


Рис. 36. Зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждающего света

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

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

С точки зрения количественного анализа наибольший интерес представляет взаимосвязь люминесценции с концентрацией (рис. 34). Для количественного определения пригодна область линейной зависимости. С повышением концентрации интенсивность люминесценции становится почти постоянной, а затем резко падает. Это уменьшение интенсивности люминесценции с увеличением концентрации называется *концентрационным гашением*. При этом происходит не только уменьшение интенсивности флуоресценции, но и смещение её спектра. Обычно максимум флуоресценции смещается в область более коротких волн.

Явление концентрационного гашения объясняется несколькими воздействиями:

- при увеличении концентрации происходит сближение флуоресцирующих молекул, что приводит к изменению их энергетических уровней и увеличению количества переходов, которые не сопровождаются излучением;
- при сближении молекул, даже без соударения, возникает возможность резонансного взаимодействия с передачей части энергии, это приводит к потере части энергии и уменьшению интенсивности флуоресценции;
- кроме того, при сближении молекул возникает возможность взаимодействия их между собой и с молекулами растворителя с образованием сложных ассоциатов, которые не обладают способностью флуоресцировать.

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:

$$B = B_0 \cdot e^{-k(c-c_0)}, \quad (64)$$

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. Температурное гашение флюоресценции объясняется тем, что с увеличением температуры увеличивается колебательная энергия молекул и возрастает количество безызлучательных переходов. Для исключения этого влияния определения проводятся, как правило, при комнатной температуре.

Влияние посторонних веществ на люминесцентные методы

Во многих случаях интенсивность люминесценции зависит от присутствия в растворе посторонних веществ. Некоторые вещества гасят люминесценцию, а иные наоборот – усиливают.

Количественную оценку гашения даёт величина, называемая *коэффициентом гашения*:

$$\Phi = \frac{I_{\text{л}}^{\text{прим}}}{I_{\text{л}}^{\text{чист}}} \cdot 100 \%, \quad (65)$$

где Φ – коэффициент гашения, $I_{\text{л}}^{\text{чист}}$, $I_{\text{л}}^{\text{прим}}$ – интенсивность люминесценции чистого вещества и в присутствии примеси.

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 мг UO_2^{2+} /л. С помощью известной добавки примеси $c_{\text{доб}}$ можно определить наличие коэффициента гашения:

$$I_{\text{л}} = K \cdot c_x, \quad (66)$$

$$I'_{\text{л}} = K \cdot (c_x + c_{\text{доб}}). \quad (67)$$

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

Поляризация флюоресцентного излучения происходит при возбуждении флюоресценции поляризованным светом, при этом она может наблюдаться как в плоскости, параллельной к оси колебания света i_{II} , вызывающего флюоресценцию, так и в плоскости, перпендикулярной к ней i_{\perp} (рис. 36).

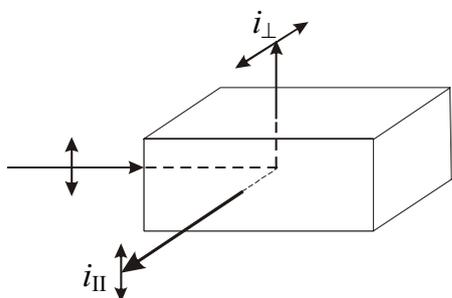


Рис. 36. Схема поляризации флюоресцентного излучения

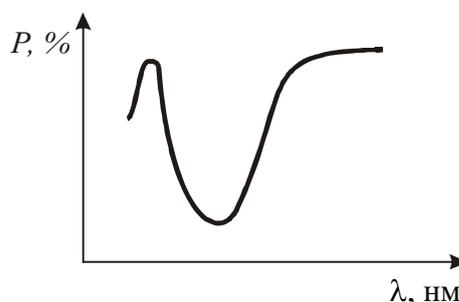


Рис. 37. Зависимость степени поляризации флюоресценции от длины волны возбуждающего света

Поляризационная способность флюоресцирующего раствора характеризуется *степенью поляризации*:

$$P = \frac{i_{\text{II}} - i_{\perp}}{i_{\text{II}} + i_{\perp}} \quad \text{или} \quad P = \frac{i_{\text{II}} - i_{\perp}}{i_{\text{II}} + i_{\perp}} \cdot 100 \%. \quad (72)$$

Степень поляризации, как и выход флюоресценции, зависит от длины волны (рис. 37). Спектральные кривые флюоресценции, вызываемые поляризованным светом, зависят от природы вещества и иногда дают возможность достаточно четко идентифицировать вещества с близкими спектрами поглощения. В затруднительных случаях спектр поляризации флюоресценции часто позволяет точнее идентифицировать вещества. Как и выход флюоресценции, степень поляризации зависит от рН, температуры, концентрации флюоресцирующего вещества. Между степенью поляризации флюоресценции и концентрацией в определённой области существует прямолинейная зависимость, однако для аналитических целей она используется редко. Практического применения поляризация флюоресценции пока не нашла.

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.

6.2. 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 немногих элементов, люминесцирующих самостоятельно, – это в основном уран и РЗЭ. В косвенном определении люминесценция служит индикатором окончания процесса определения данного вещества. Этот способ находит применение почти во всех методах объёмного анализа и особо широкое – в методе нейтрализации.

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 (некоторые твёрдые вещества, активированные небольшими добавками люминесцирующих веществ, приобретают интенсивное свечение): $(\text{CaO} + \text{РЗЭ} (10^{-3} \%))_{\text{сплав}}$; интенсивность свечения пропорциональна концентрации активатора.
- 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 – практически все соединения шестивалентного урана люминесцируют. Например, $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; UF_6 ; Na_2UO_4 и др. Всем им присуще жёлто-зелёное свечение. Наибольшей люминесцирующей способностью обладают соединения, в которых уран находится в виде уранил-иона: UO_2SO_4 ; $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ и т. д.

Рассмотрим подробнее названные методы количественного люминесцентного анализа.

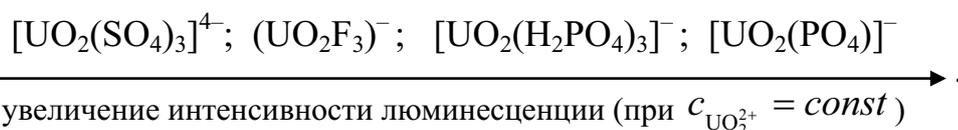
6.2.1. Люминесценция по свечению UO_2^{2+} в водных растворах

Различают люминесценцию непосредственно водных растворов и люминесценцию растворов комплексных соединений.

Спектр излучения, а также интенсивность люминесценции собственно водных растворов, содержащих уранил-ион, зависит от природы, концентрации урановой соли и свойств растворителя.

6.2.1.1. Люминесценция водных растворов

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



Впервые в 1947 году Левшин разработал методику люминесцентного 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 $\sim 0,01$ 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 с материалом кюветы (стекло, кварцевое стекло):



В фосфорнокислых 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. 38). Максимум на этой зависимости обусловлен концентрационным гашением.

Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации фосфорной кислоты приведена на рис. 39. 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 ($\text{U}^{6+} \rightarrow \text{U}^{4+}$).

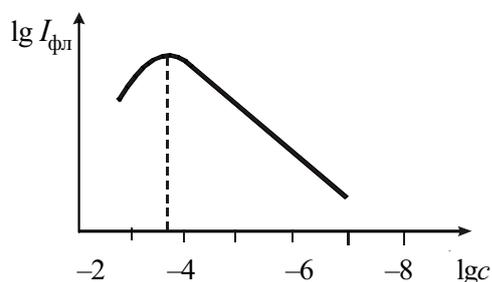


Рис. 38. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации урана в растворе в логарифмических координатах

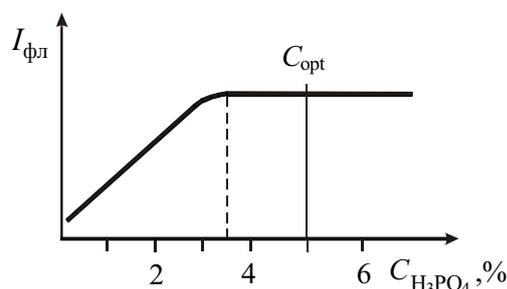


Рис. 39. Зависимость интенсивности флуоресценции урана от концентрации фосфорной кислоты

Средними гасителями считаются те, для которых при отношении концентраций $C_{\text{примесь}}/C_{\text{UO}_2^{2+}} \leq 10^3$ 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.

6.2.1.2. 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 флуоресцентного 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.

Во всех трех случаях сам определяемый элемент не люминесцирует. Эти реакции обладают очень высокой чувствительностью.

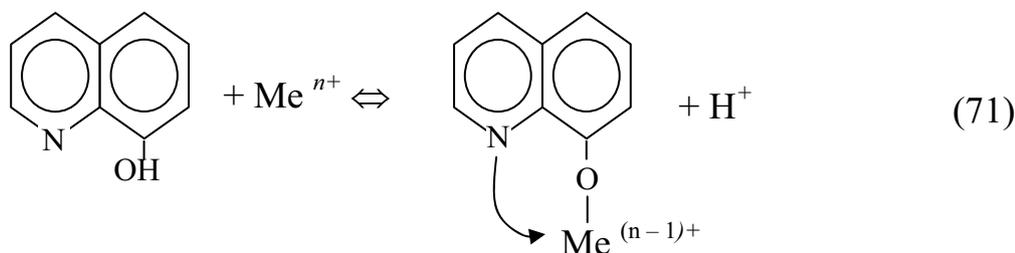
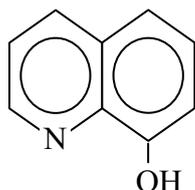
Одними из наиболее распространённых органических реагентов являются орто-оксихинолин и морин.

Диссоциация этих реагентов идет по кислотному механизму:



Реакции с катионами основаны на образовании внутрикомплексных соединений:

орто-ОКСИХИНОЛИН



Стрелкой на схеме показано смещение электронного облака к катиону металла вследствие наличия свободных орбиталей, т. е. некомпенсированности его положительного заряда, в результате происходит образование очень прочных комплексов.

Оксихинолин дает реакцию первого 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.

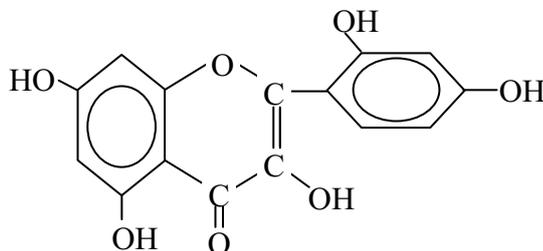
Эти методы позволяют определить и анионы. Например, известна реакция



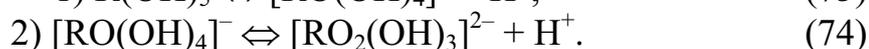
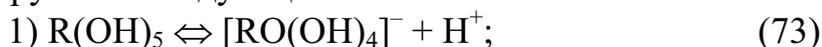
с высоким значением $K_{уст}$. В раствор, содержащий фторид-ион F^- , добавляют известное количество Al^{3+} (с избытком); избыточные ионы Al^{3+} определяют с помощью оксихинолина, который связывает оставшиеся свободные ионы Al^{3+} (значение константы устойчивости фторидного комплекса выше, чем $K_{уст}$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

Другой реагент – морин – дает реакции второго типа, когда в присутствии различных катионов изменяется интенсивность и окраска флюоресценции.

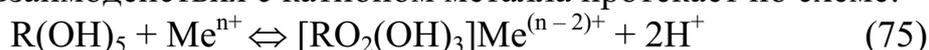
МОРИН



Диссоциация его протекает по двум первым ступеням из пяти фенол-гидроксильных групп по следующей схеме:



Реакция взаимодействия с катионом металла протекает по схеме:



с образованием прочных комплексов. Например, для тория: $\text{Th}[\text{RO}_2(\text{OH})_3]_2$, константа устойчивости этого соединения $K_{\text{уст}} = 10^{10}$, т. е. морин позволяет проводить люминесцентное определение тория с высокой избирательностью и чувствительностью.

В табл. 11 приведены условия образования комплексов некоторых ионов с морином и чувствительность определения этих элементов данным методом. Из таблицы видно, что чувствительность определения с использованием морина находится в интервале $0,5\text{--}1 \text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$, т. е. метод чрезвычайно чувствителен.

Таблица 11

Краткая характеристика морина в люминесцентном анализе

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

6.2.2. 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 люминесценции кристаллов – это теория полупроводниковых процессов, основанная на квантово-механической зонной теории твёрдых тел. В этом случае свечение имеет два механизма, названных Левшиным «свечением 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.

Впервые свечение фтористого натрия с ураном было замечено в 1926 году (Никольс). При облучении ультрафиолетовым светом такого кристаллофосфора возникает жёлто-зелёное свечение (т. е. в видимой части спектра). Спектр люминесценции находится в области 520–600 нм (рис. 40). Возбуждающее излучение находится в ультрафиолетовой области и не мешает определению, т. к. спектры возбуждения и излучения не пересекаются.

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. 41).

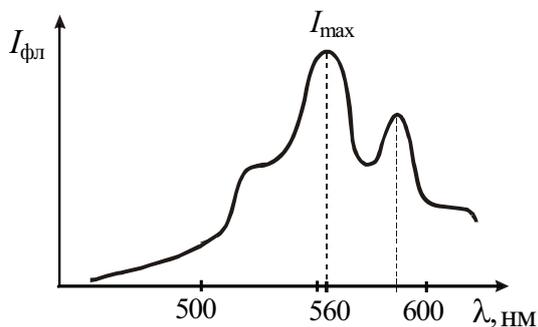


Рис. 40. Спектр флюоресценции кристаллофосфора фтористый натрий – уранил-ион

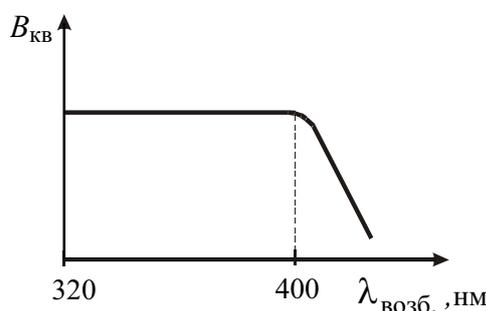


Рис. 41. Зависимость выхода флюоресценции кристаллофосфора фтористый натрий – уранил-ион от длины волны возбуждающего света

Снижение интенсивности наблюдается на границе видимой области спектра, что благоприятствует определению, поскольку спектры поглощения и излучения не накладываются друг на друга.

Область концентраций, пригодных для количественного определения урана, показывает зависимость $I_{\text{л}} = f(c)$, представленная на рис. 42. Линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации соблюдается при содержании урана от $5 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-8} г U/г NaF. Как и в предыдущих случаях, максимум на зависимости $I_{\text{л}} = f(c)$ обусловлен концентрационным гашением.

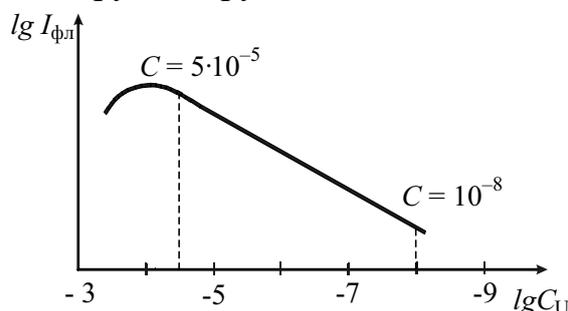


Рис. 42. Зависимость флюоресценции урана от его концентрации в логарифмических координатах (метод кристаллофосфоров на основе фторида натрия)

6.2.2.1. Влияние примесей на люминесценцию кристаллофосфоров

Некоторые примеси могут окрашивать основу. Например, марганец придает коричневый цвет, никель и медь – зеленый. 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.

Некоторые 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, РЗЭ и элементы-восстановители: Fe^{2+} , Sn^{2+} и др. К средним относятся железо, цинк, торий; слабые гасители – вольфрам, таллий.

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:

$$I_{\text{л}}^x = k(c_x + c_0), \quad (76)$$

где $I_{\text{л}}^x$ – 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.

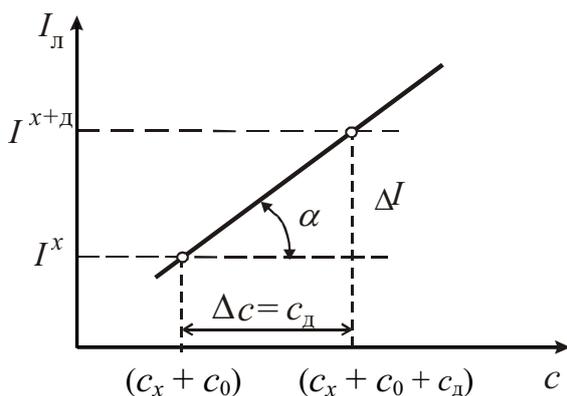
Коэффициент k зависит от состава раствора и концентрации примесей, но практически не зависит от содержания урана:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta I}{c_d} . \quad (76)$$

При дополнительном введении в образец определенного количества урана интенсивность люминесценции увеличивается (рис. 43):

$$I_{\text{л}}^{x+d} = k(c_x + c_0 + c_d) . \quad (77)$$

Решение двух последних уравнений дает:



$$c_x = \frac{I_{\text{л}}^x \cdot c_d}{I_{\text{л}}^{x+d} - I_{\text{л}}^x} - c_0 . \quad (78)$$

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.

Рис. 43. Определение содержания люминесцирующего вещества методом добавок

6.2.2.2. Методики определения урана по люминесценции кристаллофосфоров

На практике получили распространение две 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 метода является возможность загрязнения образца платиной, поскольку при температуре плавления фторида 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 твердого 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, которая составляет $0,1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, метод превышает предыдущий на порядок. При содержании урана в перлах $10^{-9} - 10^{-6}$ г погрешность определения не превышает $\pm (5-15) \%$ отн.

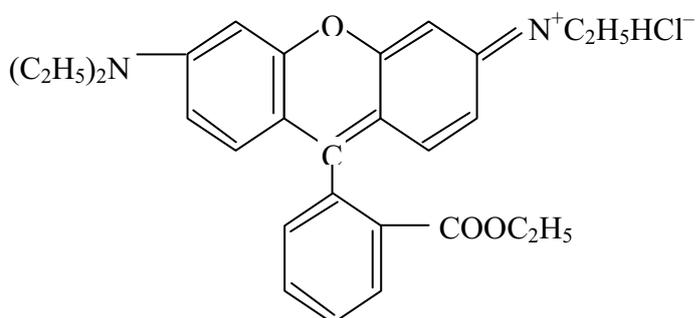
6.2.3. Люминесцентные методы анализа, основанные на образовании тройных комплексов (цветные твёрдофазные реакции)

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.

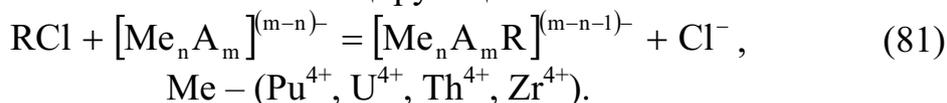
В качестве исходных реагентов применяются основные красители – производные аминов – родамины, например, родамин 3Б, который диссоциирует по схеме



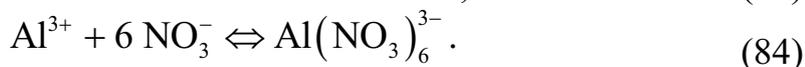
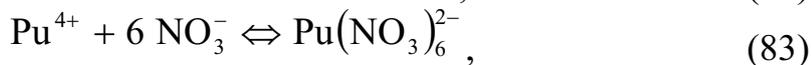
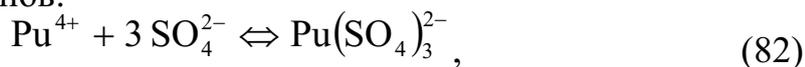
РОДАМИН 3Б



Сам этот реагент люминесцирует слабо, но при взаимодействии с анионным комплексом на основе многозарядного катиона он (родамин) 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 ионов NO_3^- необходим для образования комплекса). Чувствительность составляет около 1 мкг 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: ионы уранила UO_2^{2+} – до 0,5 мг, Fe^{3+} – до 1 мг, ($\text{Al}^{3+} + \text{PЗЭ}$) – 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.

6.2.4. Люминесценция твёрдых тел

О люминесценции твёрдых тел, содержащих уран (оксиды, соли), упоминалось выше. Необходимо лишь отметить, что в люминесцентном анализе твёрдых тел участвует только поверхность образца, т. е. метод является довольно грубым, но очень чувствительным для качественного анализа.

Контрольные вопросы к главе 6

1. Дайте определение люминесценции.
2. Что может являться источником возбуждения люминесценции? Назовите виды люминесценции.
3. Что является условием возникновения люминесценции?
4. Назовите основные параметры люминесценции.
5. Сформулируйте правило Стокса–Ломмеля. Объясните причину смещения спектра люминесценции в более длинноволновую область.
6. В какой ионной форме определяют уран методом люминесценции? Какое влияние оказывает на его свечение присутствие других ионов?

7. Что такое «энергетический выход люминесценции» и «квантовый выход люминесценции»? В каких единицах измеряются эти величины и в каких пределах изменяются? Как они связаны между собой?
8. Как интенсивность флюоресценции зависит от длины волны возбуждающего света и концентрации определяемого вещества?
9. Что такое «концентрационное гашение»? Назовите причины этого явления.
10. Сформулируйте правило Вавилова.
11. Охарактеризуйте влияние температуры на интенсивность люминесценции.
12. Каково влияние посторонних веществ на люминесцентные методы? Что такое коэффициент гашения?
13. Дайте краткую характеристику методам, используемым в практике люминесцентного анализа.
14. Что такое «кристаллофосфоры», как они образуются?
15. В чем заключается суть метода добавок?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Люминесцентное определение урана методом перлов»

В петельке диаметром 3–4 мм из платиновой проволоки в пламени спиртовой горелки сплавить фтористый натрий (98 % NaF + 2 % LiF) в виде корольков (нагревать до полного расплавления смеси). Включить кварцевую лампу и после ее прогрева (2 мин) убедиться, что корольки не обладают характерным для урана жёлтым свечением при облучении его ультрафиолетовым светом. Изготовить и проверить на отсутствие свечения таким же образом 8 корольков.

Далее приготовить шкалу стандартов путем погружения корольков в соответствующий раствор урана с концентрацией 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50 мг·л⁻¹ (или 12; 14; 16; 18; 20; 22; 24; 26; мг·л⁻¹). Каждый перл погружают в один из этих растворов на 5 секунд и затем проплавляют до прозрачного состояния в пламени спиртовки. После охлаждения перлов проводят измерение интенсивности свечения с помощью ЛЮФ–57. Пользуясь изготовленной стандартной серией, определяют концентрацию урана в полученном от преподавателя растворе, сравнивая интенсивность свечения королька с неизвестным содержанием урана со свечением перлов стандартной серии.

ГЛАВА 7

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

7.1. Теоретические основы эмиссионного спектрально анализа

Методами спектрального анализа проводится элементный состав вещества по атомным оптическим и рентгеновским характеристическим спектрам.

К оптическому спектральному анализу относятся *эмиссионный* и *флюоресцентный* методы, которые основаны на исследовании спектров испускания, а также *атомно-абсорбционный* метод, основанный на исследовании спектров поглощения.

К рентгеновскому спектральному анализу относятся анализ *по первичным спектрам* и *рентгеновский флюоресцентный* метод, основанные на исследовании спектров испускания, а также анализ *по спектрам поглощения*, имеющий ряд вариантов.

Возникновение как оптических, так и рентгеновских атомных характеристических спектров связано с перестройками атомных электронных оболочек в результате определённых внешних воздействий. Оптические и рентгеновские атомные спектры имеют аналогичное происхождение, но аппаратура и приёмы работы в этих методах различны.

Количественный спектральный метод анализа начал развиваться в 1915–1920-х годах. В России (тогда СССР) развитие и внедрение спектрального анализа в производство успешно проходило в результате работ Мандельштама, Лансберга, Русанова, Райского, Стриганова и др.

Процесс возникновения спектральных линий был объяснён Нильсом Бором в его теории строения атома. По Бору у атома водорода единственный электрон, вращающийся на данной орбите, обладает постоянным запасом энергии:

$$W_n = - \frac{R_g h}{n^2} \left(\frac{E}{e} \right)^2, \quad (85)$$

где W_n – энергия электрона на i -той орбите; E – заряд ядра; e – заряд электрона; $R_g = 3,2869 \cdot 10^{15}$ Гц – постоянная Ридберга; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с (или

Дж·Гц⁻¹) – постоянная Планка; n – квантовое число*, т. е. энергия квантована (принцип квантования); знак «минус» означает, что энергия выделяется. Для других элементов это уравнение имеет более сложный вид.

* Квантовые числа – набор целых чисел, однозначно описывающих орбиталь:

n – главное квантовое число,

l – орбитальное,

m – магнитное.

$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ – т. е. радиус мест наибольшей вероятности нахождения электрона в атоме водорода: $r = 0,53 \text{ \AA}$ при $n = 1$, $r = 2,12 \text{ \AA}$ при $n = 2$, $r = 4,77 \text{ \AA}$ при $n = 3$.

Значения этих радиусов относятся как квадраты главного квантового числа:

$$\frac{2,12^2}{0,53^2} = \frac{2^2}{1^2} = \dots$$

Орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ служит для характеристики формы орбитали, а, следовательно, и формы электронного облака вводится орбитальное квантовое число; оно отвечает значению орбитального момента количества движения электрона:

$$M = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} .$$

Орбитальное квантовое число l обычно обозначают буквами в соответствии со схемой:

орбитальное число	0	1	2	3	4	5
обозначение	s	p	d	f	g	h

Строение внешних электронных оболочек атомов определяет особенности атомных оптических спектров элементов, поэтому внешние валентные электроны называют оптическими. Атомы со сходными внешними электронными оболочками имеют не только сходные химические свойства, но и близкие по строению оптические спектры. Оптические характеристические спектры элементов можно наблюдать, если их атомы изолированы, т. е. когда исходное вещество атомизировано и имеет при этом малую плотность. В изолированном атоме распределение электронов на энергетических уровнях соответствует минимуму его внутренней энергии, и он находится в основном (нормальном) состоянии. При определенных условиях атом может быть переведен в возбужденное состояние или же в состояние ионизации.

Квантовое состояние атома с наименьшей энергией называется нормальным или основным. Электрон в этом состоянии наиболее прочно связан с ядром.

На ближайшей к ядру орбите энергия электрона условно считается равной нулю. Чем дальше орбита электрона от ядра, тем больше запас его энергии. Если веществу передать какое-то количество энергии, то часть атомов возбуждается. Возбужденным называется атом, у которого

электроны располагаются на более удалённых орбитах, т. е. атом, обладающий избыточной энергией. Возбуждённые атомы не устойчивы, и электроны легко переходят на ближайшие уровни, выделяя энергию в виде света. В нормальном состоянии атом может существовать неограниченное время, в возбужденном – в течение 10^{-8} – 10^{-10} секунд.

Если электрон при снятии возбуждения переходит с n -уровня на m -уровень, то при этом испускается квант света с энергией, равной разности энергий этих уровней:

$$\Delta E = W_n - W_m = h\nu. \quad (86)$$

Чем больше частота колебаний ν , тем больше энергия кванта. Частота излучаемых колебаний связана с длиной волны соотношением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (87)$$

где c – скорость света.

Воспользовавшись уравнениями (85) и (86), можно показать, что:

$$\nu = \frac{R_g \cdot E^2}{e^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (88)$$

Для водорода: $E = e$, тогда:

$$\nu = R_g \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (89)$$

Для других, более сложных атомов, формула оказывается намного сложнее.

Разберём на примере водорода характер спектра испускания раскалёнными газами или парами. У водорода электрон может находиться на разных энергетических уровнях. Значения радиусов электронных орбит и запасов энергий у водорода приведены в табл. 12.

Таблица 12

Значения радиусов электронных орбит и запасов энергий водорода

Главное квантовое число n	Орбита	Радиус электронной орбиты $r, \text{Å}$	Энергия электрона W , кал·моль $^{-1}$	$\frac{r_{n+1}}{r_n}$
1	1-я орбита	0,53	0	
2	2-я орбита	2,12	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$\frac{r_2}{r_1} = \frac{2^2}{1^2}; \frac{2,12}{0,53} = \frac{4}{1}$
3	3-я орбита	4,77	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$\frac{r_3}{r_2} = \frac{3^2}{2^2}; \frac{4,77}{2,12} = \frac{9}{4}$
4	4-я орбита	8,5	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$\frac{r_4}{r_3} = \frac{4^2}{3^2}; \frac{8,5}{4,77} = \frac{16}{9}$
5	5-я орбита	12,3	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$\frac{r_5}{r_4} = \frac{5^2}{4^2}; \frac{12,3}{8,5} = \frac{25}{16}$

Возбуждение атома происходит при нагревании, электрическом разряде, поглощении света и т. д. В любом случае атом поглощает определенные порции – кванты энергии, соответствующие разности энергетических уровней электронов.

Возбуждаясь, электрон может переходить на любой уровень и в предельном случае даже оторваться ($r = \infty$), т. е. происходит ионизация. При обратном переходе в нормальное состояние электрон может сразу переходить на нормальный уровень или этот переход происходит постепенно – скачками, при этом испускается квант с определённой энергией E и длиной волны λ (или частотой ν). Каждому переходу соответствует линия в спектре, получается ряд спектральных линий, т. е. излучение характеризуется не сплошным спектром, а дискретными линиями.

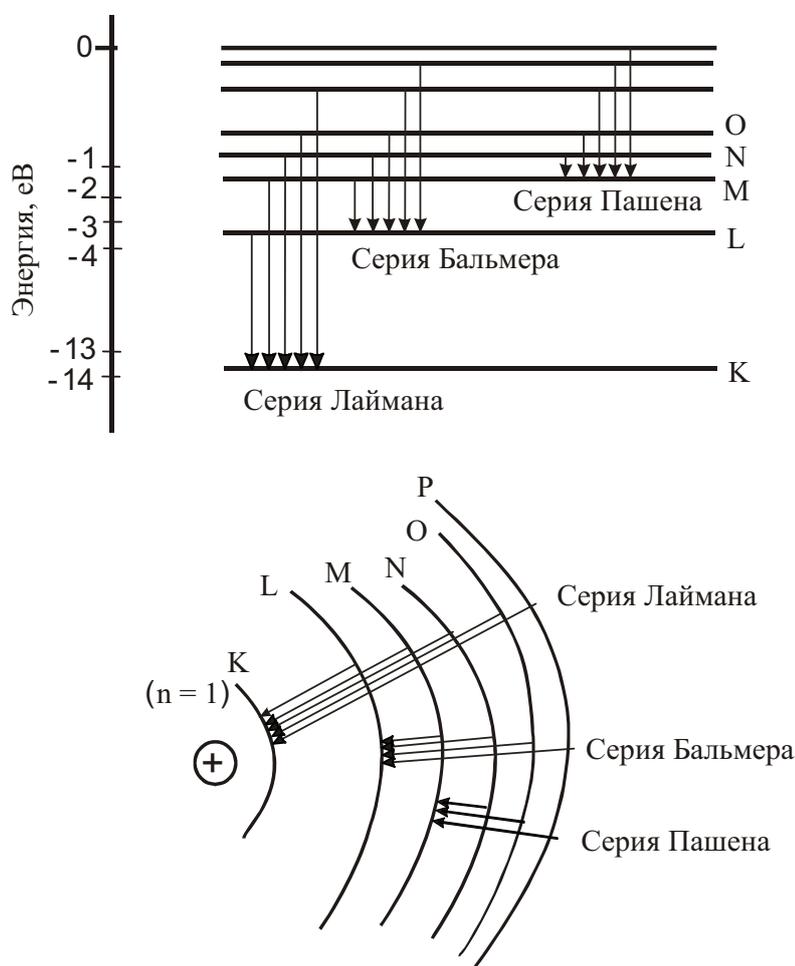


Рис. 44. Серии спектральных линий

Спектральные линии, возникающие при переходе электрона на один и тот же энергетический уровень, составляют серию спектральных линий (рис. 44):

$$\nu = R_g \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4 - \text{ для серии Лаймана,} \quad (90)$$

$$\nu = R_g \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4 - \text{ для серии Бальмера.} \quad (91)$$

Спектр водорода представлен на рис. 45. Из этого рисунка видно, что в видимой области находится серия Бальмера, в ультрафиолетовой (УФ) – серия Лаймана.

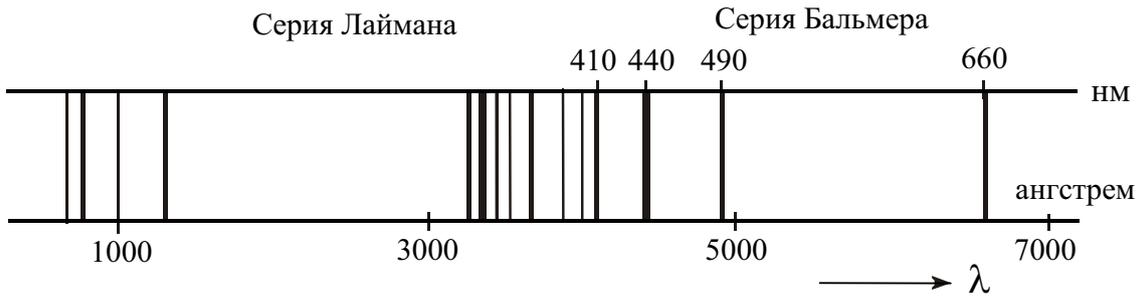


Рис. 45. Спектр водорода

Такой же вид имеют линейчатые спектры других элементов, однако они и их уравнения выглядят сложнее. Следует подчеркнуть, что каждая спектральная линия принадлежит только одному типу электронного перехода.

По Бору: если умножить уравнение (88) или (89) на h , то правую часть можно представить в виде разности энергий: $h\nu = R_g h \frac{1}{m^2} - R_g h \frac{1}{n^2}$, отвечающих двум различным состояниям атома («термам»). Эти состояния можно охарактеризовать с помощью квадратов целых чисел, т. е.

$$h\nu = f_1 \frac{1}{m^2} - f_2 \frac{1}{n^2},$$

где $h\nu$ – энергия излучаемого кванта, $f_1 \frac{1}{m^2}$ – энергия возбуждённого электрона,

$f_2 \frac{1}{n^2}$ – энергия электрона после излучения кванта.

В общем случае можно сказать, что частоты колебаний могут быть представлены в виде разности функций целых чисел:

$$\nu = f_1(m) - f_2(n), \quad (92)$$

где m – целое число, характеризующее серию; n – целое число, характеризующее линию в серии.

Все эти функции называются спектральными термами. *Спектральные термы* – это функции состояния электрона, разность которых опре-

деляет частоту колебаний излучаемой линии. Вследствие многочисленности спектральных линий они находятся на очень близком расстоянии друг от друга и часто сливаются; только при помощи спектральных аппаратов со значительной дисперсией можно обнаружить явление разделения этих линий на несколько самостоятельных – явление мультиплетности. Такие сложные линии, состоящие из двух линий, называются дуплетами, из трёх – триплетами и т. д.

Каждый атом в зависимости от строения способен дать только определенные спектральные линии, т. е. спектр является индивидуальной характеристикой атома.

Число допустимых энергетических состояний атома изменяется периодически по мере увеличения номера элемента. Наиболее просты схемы энергетических состояний элементов первой группы, имеющих по одному внешнему электрону при заполненных предыдущих оболочках. Наиболее сложные схемы у переходных элементов, лантаноидов, актиноидов, т. е. у элементов с достраивающимися внутренними *d*- и *f*-подуровнями.

В отличие от абсорбционной спектроскопии, где излучение какого-либо источника проходит через образец, в эмиссионной спектроскопии источником является сам образец. На рис. 46 приведена схема, используемая в основном в эмиссионных методах.

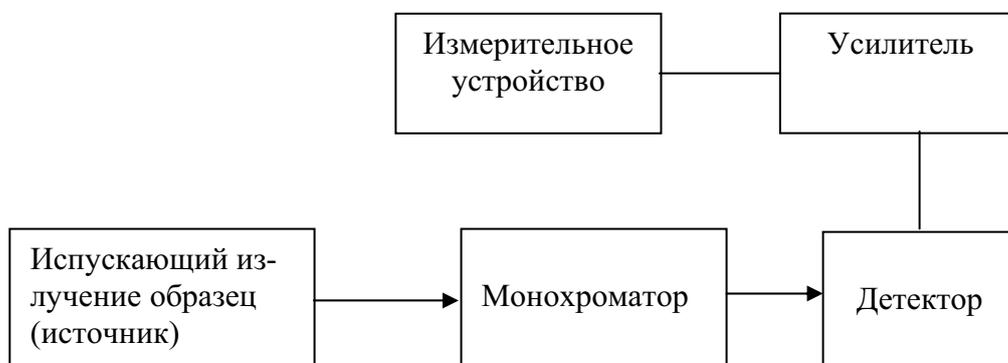


Рис. 46. Блок-схема приборного оформления эмиссионной спектроскопии

Разложение излучения в спектр проводят в спектральных приборах, которые можно разделить на две группы:

- 1) призмные спектральные приборы;
- 2) приборы с дифракционными решетками.

В основе этой классификации лежит способ разложения излучения в спектр: с помощью призмы или пропусканием его через щели дифракционной решетки с последующей интерференцией. Применяемые в

спектрографах второго типа дифракционные решетки могут быть пропускающими или отражательными. Приборы обоих типов равноценны по эффективности действия.

В эмиссионной спектроскопии (в аналитических целях) используют следующие способы возбуждения вещества:

- 1) пламя (2000–3000 °С) – для атомов с низким потенциалом возбуждения;
- 2) электрическую дугу (до 8000 °С) – получающийся дуговой спектр принадлежит, в основном, нейтральным молекулам;
- 3) электрическую искру (до 40000 °С) – искровой спектр принадлежит, в основном, ионам.

Для анализа растворов наиболее широко применяют пламена и плазму. Для прямого анализа твёрдых проб обычно используют дугу и, в большей степени, искру. В большинстве случаев и в дуге, и в искре получается смесь линий первого и второго типа, которые отличаются своей интенсивностью.

Для создания аналитического пламени используют специальные газовые смеси. В табл. 13 приведены составы горючих смесей, используемых для возбуждения атомов в пламенных анализаторах.

Таблица 13

Горючие смеси для пламенного анализатора

Горючий газ	Окислитель	Температура пламени, К	Скорость распространения фронта горения, см·с ⁻¹
пропан	воздух	2200 (холодное)	–
ацетилен	воздух	2400 (холодное)	266
водород	воздух	2320 (холодное)	440
ацетилен	закись азота	2950 (горячее восстановительное)	180
водород	кислород	3033 (горячее)	3680

Если белый луч пропустить через слой паров и газов или через раствор, то в спектральном аппарате обнаружится спектр поглощения, состоящий из ряда полос и линий.

Качественный спектральный анализ проводится расшифровкой спектра по длинам волн.

Существуют различные способы определения длины волны спектральных линий и расшифровки спектров. Основными из них являются:

- 1) определение волны с помощью спектров-нормалей (чаще спектра железа);
- 2) непосредственное использование линии с известной длиной волны.

В настоящее время точно измерены и сведены в таблицы длины волн большого числа спектральных линий (около 400000). Пользуясь этими спектрами – *нормальными* – можно легко определить длину волны любой спектральной линии.

В видимой и ультрафиолетовой области для этой цели чаще всего используют спектр железа, который является удобной шкалой длин волн. Спектр железа имеет большое число спектральных линий, расположенных по всем областям в виде характерных групп. Для облегчения работы по расшифровке составлен атлас спектра железа, в котором определены длины волн всех линий спектра железа. Атлас изготовлен путем фотографирования спектра железа на спектрографе ИСП-28 и отпечатан в двадцатикратном размере на специальном приборе спектропроекторе по отдельным участкам. Таким образом, спектр железа в области от 2000 до 6000 Å представлен в виде 23 карт-планшеток. На каждой планшетке, кроме шкалы длин волн в спектре железа, показано положение интенсивных линий других элементов, их длины волн и интенсивности.

Для определения длины волны неизвестной линии находят характерные группы в спектре и в атласе, совмещают их друг с другом на экране спектропроектора и против штриха, совпадающего с неизвестной линией в спектре пробы, учитывают соответствующую длину волны и символ химического элемента. Чтобы сделать заключение о наличии в пробе этого элемента, нужно убедиться, что в спектре имеются и другие его линии. Если в спектре только самые чувствительные линии элемента, то необходимо убедиться в отсутствии наложений линий других элементов. Если необходимо установить в пробе линии заранее заданных элементов, то по таблицам спектральных линий выбирают наиболее интенсивные линии этих элементов и отыскивают их в спектре.

Другой более точный метод определения длины волны, который применяется, главным образом, при работе с линейчатыми спектрами – это непосредственное использование линии с известной длиной волны, или, как называют некоторые авторы, путем интерполяции. Метод основан на измерении расстояния между линиями с известной длиной волны и линией элемента, длину волны которого нужно определить.

Для определения длины волны (λ_x) неизвестной линии в спектре нормали выбирают две резкие линии так, чтобы анализируемая линия лежала между ними, и измеряют расстояние между ними (рис. 47). В качестве нормалей лучше брать узкие и резкие линии, так как в широких линиях трудно определить ее центр.

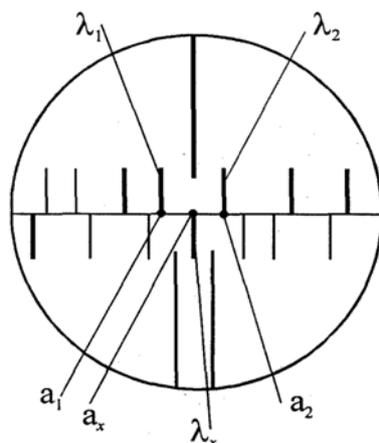


Рис. 47. Спектр в поле зрения измерительного микроскопа (измерительная шкала не нанесена):

λ_1, λ_2 – длина нормалей железа; λ_x – длина волны неизвестной линии;
 a_1, a_2, a_x – отсчеты по измерительной шкале прибора нормалей 1, 2 и определяемой линии соответственно

Длина волны неизвестной определяется по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{x(\lambda_1 - \lambda_2)}{a}, \quad (93)$$

где λ_x – длина аналитической линии; $x = (a_x - a_1)$ – расстояние между первой линией нормали и аналитической; $a = (a_2 - a_1)$ – расстояние между линиями, выбранными в качестве нормалей.

Пример: пусть длина линий железа выбранных в качестве нормалей:

$$\lambda_1 = 3495,3 \text{ \AA} \text{ и } \lambda_2 = 3506,5 \text{ \AA};$$

пусть по шкале измерительного прибора получены следующие ответы:

$$a_1 = 2,54, a_x = 2,81, a_2 = 3,07;$$

$$x = a_x - a_1 = 2,81 - 2,54 = 0,27;$$

тогда $a = a_2 - a_1 = 3,07 - 2,54 = 0,53$.

Длина неизвестной линии: $\lambda_x = 3495,3 + \frac{0,27 \cdot (3506,5 - 3495,3)}{0,53} = 3501,1 \text{ \AA}.$

Точность определения длины волны зависит от линейной дисперсии спектрального аппарата и точности определения расстояния между линиями. Чем меньше дисперсия и точнее замерены расстояния, тем точнее результат.

Для увеличения изображения спектров и точного измерения расстояния между линиями применяются различные приборы. Простейшим из них является измерительная лупа, дающая десятикратное увеличение. Расстояние между линиями можно также измерить с помощью линейки на экране спектропроектора. Однако более удобными и точными прибо-

рами являются измерительные микроскопы, дающие 15-тикратное увеличение. Эти приборы позволяют получить достаточную точность, которая может быть повышена, если измерения производить несколько раз и брать среднее из отдельных измерений расстояния между линиями.

Чтобы определить какому элементу принадлежит линия с установленной длиной волны, проверяют последнюю по атласу спектра железа.

Количественный спектральный анализ основывается на измерении интенсивности (яркости) линий данного элемента, которая является функцией содержания элемента в пробе. Степень почернения фотопластинки (S) определяется как логарифм отношения интенсивности светового потока, падающего на пластинку, к интенсивности светового потока, прошедшего через данное место пластинки (рис. 48):

$$S = \lg \frac{i_0}{i}. \quad (94)$$

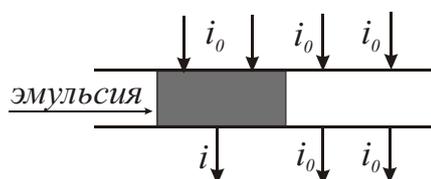


Рис. 48. Изменение интенсивности светового потока, прошедшего через фотопластинку

Связь между интенсивностью спектральной линии и концентрацией можно представить эмпирическим выражением – уравнением Ломакина–Шейбе:

$$I = a \cdot c^b, \quad (95)$$

где I – интенсивность спектральной линии; a – постоянная, объединяющая свойства линии (искровая, дуговая, узкая, широкая и т. д.), скорость испарения, скорость диффузии; c – концентрация элемента в пробе; b – постоянная.

В логарифмических координатах получается линейная зависимость:

$$\lg I = \lg a + b \lg c. \quad (96)$$

Однако интенсивность спектральных линий зависит не только от содержания элемента в пробе, но и от условий возбуждения и парообразования (скорость испарения, величина поверхности испарения, нестабильности горения и т. д.). Кроме этого, степень почернения отдельных линий спектра на фотопластинках зависит от свойств светочувствительной эмульсии, от способов проявления, фиксирования и сушки фотопластинок. Поскольку все эти параметры трудно поддерживать постоянными, для количественной оценки спектры анализируемых веществ регистрируют на пластинке со спектрами эталонов.

Количественные определения, основанные на измерении абсолютной интенсивности линии, как правило, недостаточно точны, и анализ

проводят по относительным интенсивностям линий. Под *относительной интенсивностью линии* понимают отношение её интенсивности к интенсивности другой спектральной линии, называемой линией сравнения. Линию сравнения выбирают так, чтобы она принадлежала спектру элемента, содержание которого в пробах неизменно. Часто в качестве элемента сравнения выбирают основной элемент пробы или какой-нибудь дополнительный элемент, специально вводимый в одних и тех же количествах в каждую анализируемую пробу (так называемый внутренний стандарт) или эталоны.

Эти линии в общем случае должны отвечать следующим требованиям:

- обе линии должны быть одинакового происхождения (дуговые, искровые или пламенные);
- их длины волн не должны заметно отличаться друг от друга (при визуальном наблюдении они должны быть одинакового цвета и находиться одновременно в поле зрения окуляра);
- на выбранные для анализа линии не должны накладываться линии других элементов.

Такие линии называются *гомологическими парами*.

В зависимости от способа регистрации методы количественного анализа разделяются на визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

Вследствие своей универсальности во второй половине XX века наиболее распространенными были фотографические методы регистрации спектра. В настоящее время они все больше вытесняются фотоэлектрическими.

Основными этапами фотографических методов являются:

- 1) снятие спектра,
- 2) проявление, фиксация, сушка фотопластин,
- 3) качественная расшифровка спектра,
- 4) количественная расшифровка спектра.

Связь между интенсивностью света, падающего на фотопластинку, и её почернением дается так называемой характеристической кривой фотопластинки (рис. 49).

Для участка нормальной экспозиции

$$S = \gamma \lg(I \cdot t^p) - \gamma\gamma', \quad (97)$$

где I – интенсивность спектральной линии; t – время экспозиции; γ' – инерция пластины; p – константа близкая к 1; $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ – контрастность фотопластинки, $[\gamma] = \frac{S}{\lg I}$.

Основной задачей всех фотографических методов количественного анализа является определение относительной интенсивности спектральных линий, снятых на фотопластинку, т. е. определение степени почернения анализируемой линии S_x относительно линии стандарта S_{cm} . Если почернение обеих линий находится на прямолинейном участке кривой почернения (рис. 49), то

$$S_{cm} = \gamma \lg(I_{cm} t_1^p) - \gamma \gamma', \quad (98)$$

$$S_x = \gamma \lg(I_x t_2^p) - \gamma \gamma'. \quad (99)$$

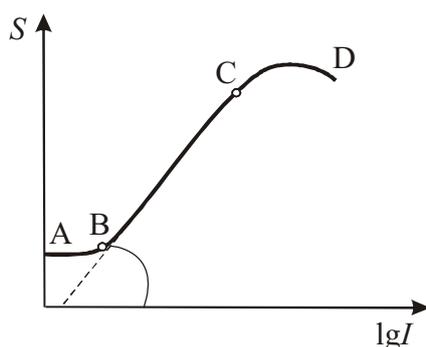


Рис. 49. Зависимость степени почернения фотопластинки от интенсивности падающего света:

AB – область недодержек; CD – область передержек; $\operatorname{tg} \alpha = \gamma$ – контрастность

Так как $t_1 = t_2$ (поскольку обе линии принадлежат одному спектру), то:

$$S_{cm} - S_x = \gamma \lg \frac{I_{cm}}{I_x}, \quad (100)$$

т. е. относительную интенсивность двух линий можно определить по разности почернений, зная контрастность пластины γ .

Почернение спектральных линий по спектрограммам измеряют при помощи микрофотометра. Калибровочные графики ($\Delta S = S_x - S_{ст}$) приведены на рис. 50.

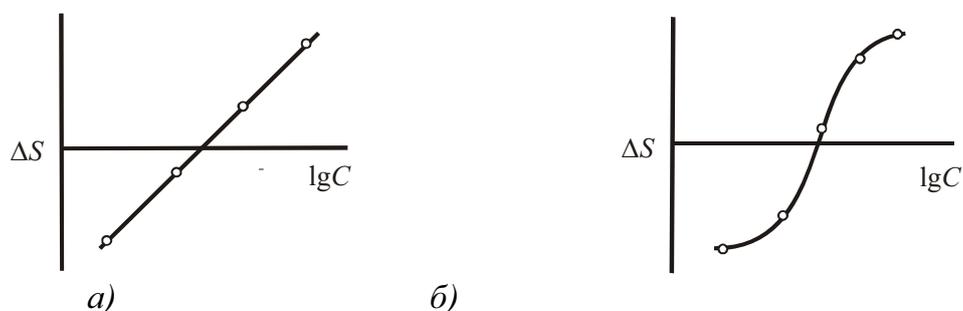


Рис. 50. Градуировочные графики: а) линейный, б) нелинейный

Вместо фотопластинок все большее применение для регистрации спектров находят фотоэлементы, ФЭУ или полупроводниковые элементы. В этих случаях также должна соблюдаться линейная зависимость между величиной сигнала и интенсивностью спектральной линии в широкой области значений.

7.2. Способы испарения пробы

1. Испарение пробы из углубления в нижнем электроде дуги (рис. 51).

Этот способ используют для больших количеств пробы; элементы испаряются с разной скоростью из-за различной летучести элементов; недостатком способа является неодновременность испарения пробы.

Шейку в нижнем электроде иногда делают для уменьшения теплоотвода по электроду.

2. Испарение проб, спрессованных в таблетки: пробу смешивают со связывающим веществом (медь, уголь), прессуют таблетки, вставляют в углубление электрода и сжигают.

3. Вдувание порошкообразной пробы в дугу или в пламя (рис. 52).

4. Материал пробы используется в качестве электрода.

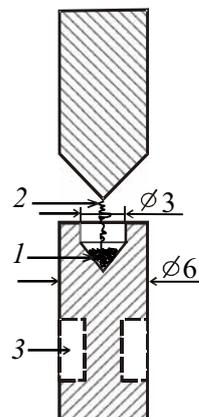


Рис. 51. Испарение пробы из нижнего электрода дуги:
1 – проба, 2 – дуга, 3 – шейка электрода

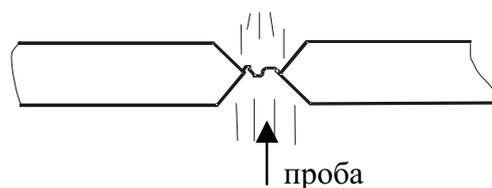


Рис. 52

7.3. Спектральный анализ актиноидных элементов

Спектральное определение малых количеств урана и тория в рудах представляет собой сложную задачу, т. к. чувствительность обнаружения этих элементов невелика по следующим причинам:

- 1) низкая летучесть оксидов урана и тория;
- 2) сложность спектра с большим числом линий малой интенсивности (например, для урана в области 2400–2600 Å наблюдается более 2000 спектральных линий);
- 3) уран, плутоний и торий относятся к элементам с высокой энергией возбуждения;
- 4) наряду с возбуждением происходит ионизация и появляется большой темный фон.

Чувствительность метода составляет: для урана 0,1–0,05 % (в последнее время 0,005 %), для тория – 1 %.

При определении урана в качестве линий сравнения рекомендуются вещества, близкие по химическим свойствам (Mo, V). При определении тория – Zr, La, Ce, PЗЭ.

7.4. Количественное определение элементов-примесей

Спектральное определение примесей имеет большее значение, чем спектральный анализ собственно урана, тория и плутония. Строго говоря, спектральный анализ главным образом используют для определения примесей, а не основного компонента.

Этот метод имеет значение в первую очередь для нейтронно-активных примесей: В, Cd, Li. Метод должен быть чувствительным (10^{-5} %) и точным.

Для решения этой задачи применяют *метод испарения примесей*, в котором используются различия в летучести оксидов урана и примесей (все указанные вещества, в том числе и их оксиды, более летучи, чем уран).

Определение ведут следующим образом: вначале пробу урана прокачивают и превращают в U_3O_8 , оксиды (~ 100 мг) вносят в графитовый стаканчик и пропуская ток через электроды нагревают пробу до 2000 °С. Основная часть примесей испаряется за 1 минуту (~ 90 %). Пары этих примесей конденсируются на другом электроде, который отправляют на спектральный анализ.

Метод испарения позволяет избежать следующих трудностей:

- 1) спектр U состоит из большого числа слабых линий на очень интенсивном сплошном фоне; метод испарения позволяет объединить спектр линиями U, устранить и ослабить непрерывный спектр урана;
- 2) повышается чувствительность, т. к. при испарении происходит концентрирование примесей.

Чувствительность метода при определении элементов, %

В	Со	Ni	Cr	Be
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$

Средняя погрешность определения составляет ~ 10 % отн.

Метод прямого определения примесей без предварительного испарения требует использования очень чистых электродов, изготовление которых затруднительно. Кроме того, чувствительность этого метода ниже, чем в методе испарения. Определить содержание Th, Ti, W, Gd в уране с необходимой чувствительностью не удастся. Метод испарения

для этих целей не может быть применен, т. к. летучесть оксидов этих элементов ниже летучести U_3O_8 . Для этого используют химико-спектральные методы, например концентрирование с помощью экстракции.

Наряду с методом испарения используется и *метод фракционной дистилляции*. Проба актиноидного элемента шихтуется с добавками средней летучести (например, NaF), не перекрывающими линии в спектре, в количестве $\sim 4-5\%$. Шихту вводят в дугу и снимают спектр. В этом случае происходит интенсивное испарение добавки, ускоряется процесс испарения примесей и затормаживается испарение труднолетучего соединения. Чувствительность метода составляет $10^{-4}-10^{-6}\%$.

Контрольные вопросы к главе 7

1. Опишите механизм образования спектральных линий. Сформулируйте понятие спектральных термов. Назовите типы спектров.
2. Назовите способы возбуждения веществ в эмиссионной спектроскопии, дайте их характеристику.
3. Опишите способы определения длины волны спектральных линий.
4. На чем основан количественный спектральный анализ? Запишите основные уравнения, используемые в количественном определении.
5. Назовите способы испарения пробы.
6. Дайте характеристику спектрального анализа актиноидов.
7. Опишите методы количественного определения элементов-примесей в уране и его оксидах.

ГЛАВА 8

РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА) – один из методов рентгеноспектрального анализа (РСА), основанных на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом.

Рентгеновским называют излучение, открытое в 1895 г. Вильгельмом Рентгеном электромагнитное излучение с длиной волны 0,01–100 нм (между ультрафиолетовым и гамма-излучением) с энергией 0,01–150 кэВ (кило-электрон-Вольт). Для РСА чаще всего используют излучение с энергией 10–70 кэВ.

Обычно выделяют три области использования спектрометрии рентгеновского излучения:

- 1) определение элементного состава (элементный анализ);
- 2) изучение электронной структуры (получение информации о химических связях);
- 3) измерение дифракции рентгеновского излучения для определения атомной структуры (кристаллография).

Особенно широкие возможности имеет использование спектрометрии для определения элементного состава и атомной структуры.

Рассматривая средства и методы спектрометрии рентгеновского излучения, можно следующим образом сформулировать преимущества использования этого метода:

- 1) элементный анализ по характеристическому рентгеновскому излучению несложен благодаря относительной простоте рентгеновских спектров;
- 2) анализ по рентгеновскому излучению является неразрушающим;
- 3) анализируемое вещество может находиться в разнообразных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном; может быть в виде порошка, пульпы и т. д. В некоторых случаях анализируемое вещество может присутствовать в образце в нескольких агрегатных состояниях;
- 4) требования, предъявляемые к приготовлению образца, часто невысоки; можно анализировать, например, образцы различного размера, вида и формы можно определять содержание нескольких элементов одновременно и получать информацию в реальном масштабе времени;
- 5) высокая эффективность системы с твердотельным детектором допускает во многих случаях использование компактного радиоактивного источника;
- 6) можно проводить анализ в широком диапазоне концентраций, т. е. от 100%-й концентрации до менее чем 10^{-4} %-й.

8.1. Рентгеновская флуоресценция

Прежде чем перейти к рассмотрению возбуждения рентгеновской флуоресценции и его использования для элементного анализа излучения, изложим кратко физические основы этого процесса.

Будем исходить из упрощенного представления об атоме как о структуре сферических оболочек (модель Бора) (рис. 53).

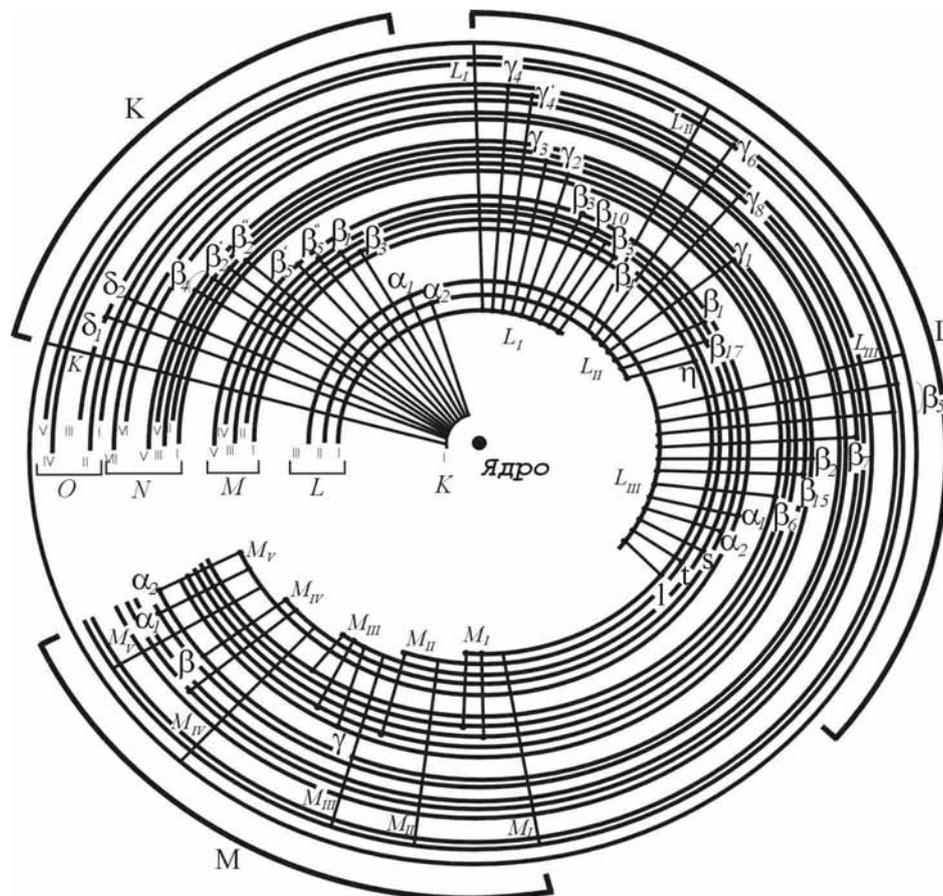


Рис. 53. Модель атома, показывающая электронные переходы, которые могут вызывать появление электронных вакансий

Предполагается, что отрицательно заряженные атомные электроны связаны с положительно заряженным ядром посредством сил электростатического взаимодействия. В соответствии с положениями атомной физики электрон может занимать только определенные (дискретные) оболочки или орбиты, концентрически расположенные вокруг ядра. Внутренняя, ближайшая к ядру, оболочка считается первой и т. д. В классической теории строения атома этот номер называют главным квантовым числом n . Принятое обозначение оболочек: K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$), O ($n=5$) и т. д. Вид элемента, его характерные свойства определяются структурой оболочек атомов. На каждой оболочке может

находиться максимальное число электронов, равное $2n^2$. Кроме того, каждая электронная оболочка характеризуется определенным значением энергии связи электрона – минимальной энергией, необходимой для перевода электрона в состояние, в котором на него не действует притяжение ядра. На рис. 53 значение этой энергии соответствует длине линий, обозначенных K, L и т. д. Энергия связи для определенной оболочки зависит от заряда ядра, т. е. от атомного номера Z , который также характеризует элемент.

Это чрезвычайно упрощенное описание. Известно, что главные уровни расщепляются на ряд подуровней, т. е. на $L_I, L_{II} \dots M_I, M_{II} \dots$. Однако это не изменяет описанной выше общей картины.

Флуоресценция или вторичное излучение атома происходит вследствие удаления электрона с оболочки.

Для этого требуется энергия, по меньшей мере, равная энергии связи электрона. Удаление электрона с оболочки вызывает возбуждение атома, при котором его энергия оказывается больше энергии в стабильном состоянии. Атом снова стремится перейти в стабильное энергетическое состояние. Это совершается посредством перехода электронов с более высокоэнергетических уровней на освободившееся место (вакансию). Такие электронные переходы, благодаря дискретному характеру разрешенных оболочек, предполагают вполне определенную потерю энергии атомной системы.

Классический закон сохранения энергии выполняется вследствие испускания электромагнитного излучения с энергией, эквивалентной разности энергетических уровней оболочек, между которыми совершается электронный переход. Испускаемый в результате перехода фотон обозначим γ . Следовательно, энергия фотона равна $E_\gamma = E_i - E_f$, где E_f и E_i – соответственно конечная и начальная энергии электрона, испытавшего переход.

На рис. 53 схематически показана большая часть электронных переходов, которые могут происходить с определенной вероятностью в результате образования вакансий (электрон переходит с более высокой оболочки на более низкую). Переход электрона происходит непосредственно после образования вакансии. В результате многократных переходов образуется спектр характеристического излучения, содержащий набор линий индивидуальный для каждого элемента.

Название характеристической линии указывает, на какую орбиталь и с какой произошел электронный переход. Так, если в результате возбуждения под действием рентгеновского излучения из атома удаляется L-электрон, то совокупность всех возможных электронных переходов называется L-серией и обозначаются $L_{\alpha 1}, L_{\alpha 2}, L_{\alpha 3}$ и т. д.

Линии излучения имеют различную интенсивность (число фотонов на единицу площади в единицу времени), соответствующую вероятности электронных переходов. Эти вероятности подчиняются классическим законам атомной физики, известным как правила отбора.

Перечислим основные особенности этих переходов.

1. Благодаря сильной связи электронов на внутренней оболочке их энергетические уровни и, следовательно, энергии переходов практически нечувствительны к химической природе атома. В противовес этому на энергии переходов на внешних оболочках сильно влияют валентные связи, определяющие химические свойства элемента. Следовательно, эти переходы могут служить источником информации о природе вещества. Такую же информацию, конечно, можно получить и от рентгеновских переходов, возникающих на внешних (валентных) оболочках. Однако относительное изменение энергии здесь мало и лежит за пределами разрешающей способности спектрометров энергии рентгеновского излучения.

2. Число электронных оболочек и, значит, число линий излучения, эффективно проявляющихся в рентгеновских спектрах, сравнительно невелико. Следовательно, спектры характеристического рентгеновского излучения достаточно просты, что облегчает их интерпретацию и анализ.

3. Диапазон энергий характеристического рентгеновского излучения позволяет эффективно проводить анализ вещества в объеме, через который более высокоэнергетическое излучение проходит практически без поглощения.

Энергия линий характеристического излучения для некоторых элементов дана в Приложении.

На рис. 54 приведены типичные спектры K- и L-серий рентгеновского излучения, полученные с помощью энергетических спектрометров с высоким разрешением. Общее сходство с эталонной формой энергетического спектра рентгеновского излучения проверяют на первом этапе обнаружения и идентификации элемента. Однако следует отметить, что измеренный спектр характеристического рентгеновского излучения может заметно изменяться, так как он зависит от условий возбуждения.

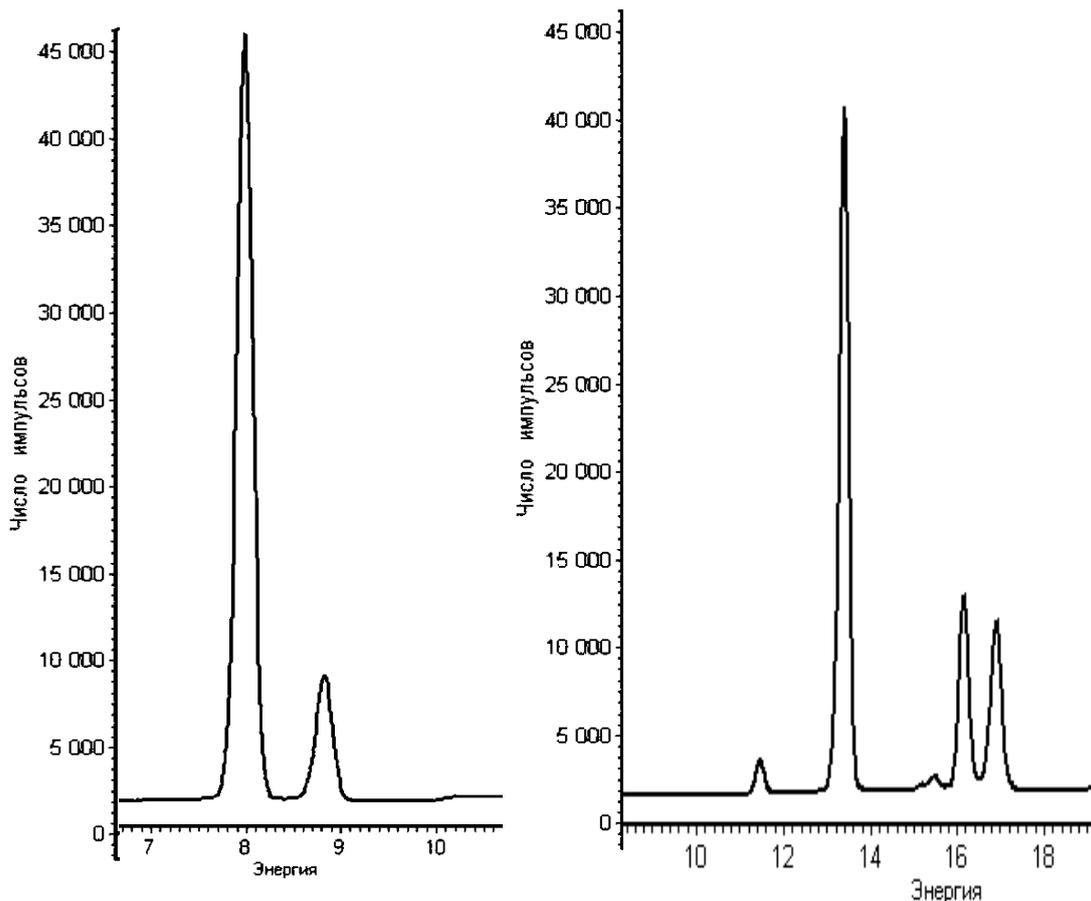


Рис. 54. К-серия (а) и L-серия (б) характеристического рентгеновского излучения

8.2. Процессы взаимодействия излучения с веществом

Рассмотрим основные положения, относящиеся к видам и способам возбуждения характеристического рентгеновского излучения для проведения элементного анализа.

Анализ на основе рентгеновских спектров проводят двумя способами, возбуждая флуоресценцию с помощью первичного источника электромагнитного излучения или с помощью источника заряженных частиц. Лучшее изучено и наиболее широко используется способ возбуждения флуоресценции с помощью электромагнитного излучения, поэтому сначала обсудим его особенности.

8.2.1. Фотонное возбуждение

Для анализа с использованием РЭС представляют интерес три типа процессов взаимодействия электромагнитного излучения (рентгеновского и γ -излучения) с атомом, а именно фотоэлектрическое поглощение (фотоэффект), упругое рассеяние (когерентное или рэлеевское рас-

сеяние) и неупругое рассеяние (некогерентное, или комптоновское рассеяние).

Фотоэффект. Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения атома фотоэлектрическое поглощение является полезным типом взаимодействия. При фотоэффекте фотон полностью поглощается атомом. Энергия, получаемая от фотона, тратится на вырывание электрона из атома и на сообщение уже свободному электрону соответствующей кинетической энергии. Этот процесс требует минимальной (или критической) энергии, равной энергии связи электрона. Из рис. 55 видны характерные особенности различных видов взаимодействия фотонов на примере взаимодействия со свинцом.

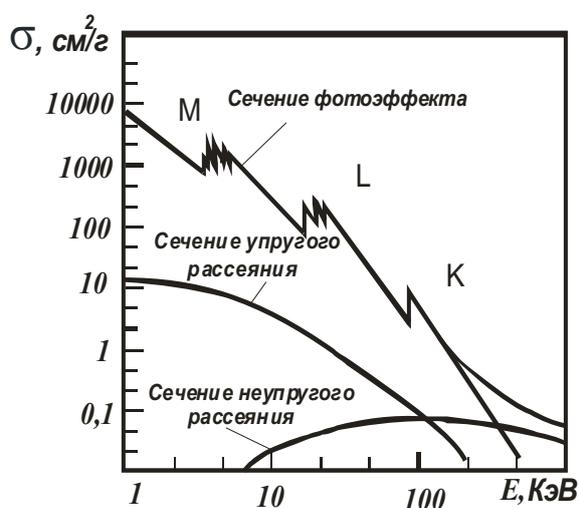


Рис. 55. Сечение различных типов взаимодействия рентгеновского излучения с Pb

Вероятность данного вида взаимодействия фотона (частицы) с веществом определяется сечением взаимодействия σ . Можно считать, что сечение взаимодействия представляет собой эффективную площадь (в статистическом смысле), или «размер мишени» для изучаемого процесса взаимодействия, и измеряется в квадратных сантиметрах.

Оно обычно выражается в барнах ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$), зависит от энергии фотона и от атомного номера элемента, с которым происходит взаимодействие.

Зависимость вероятности фотоэффекта от энергии (рис. 55) имеет характерные точки разрыва, которые называются краями поглощения и определяются значением критической энергии соответствующей оболочки. Вероятность фотоэффекта максимальна, когда энергия фотона незначительно превышает критическую энергию.

Это положение определяет одно из важнейших условий рентгенофлуоресцентного анализа: *аналитическая эффективность анализа на данный элемент при возбуждении фотонами возрастает по мере приближения энергии фотонов к критической энергии (энергия фотонов остается все же выше) для данного элемента.* Однако из-за возникающих практических трудностей это условие не всегда выполнимо.

Свойства фотоэффекта можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Зависимость сечения фотоэффекта от энергии примерно соответствует E^{-3} , где показатель степени изменяется с изменением Z ; при малых Z показатель степени возрастает до 3,5.

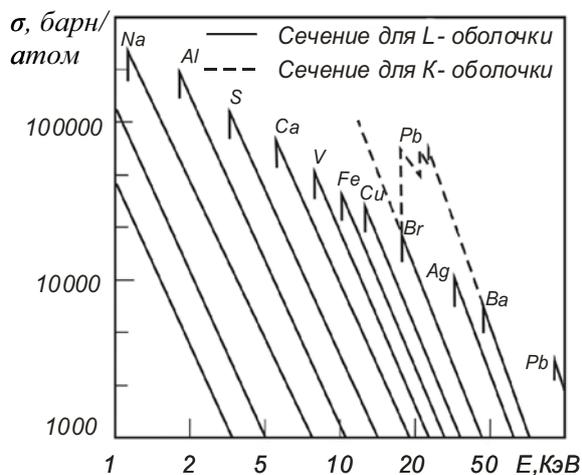


Рис. 56. Сечения фотоэффекта для некоторых элементов

2. Для заданной энергии вероятность фотоэффекта зависит от Z (электронное сечение фотоэффекта изменяется примерно как Z^3 , а атомное сечение пропорционально Z^4). Отсюда следует, что вероятность фотоэффекта резко повышается с уменьшением энергии возбуждающего излучения и увеличением атомного номера, рис. 56 иллюстрирует эти особенности сечения фотоэффекта для некоторых элементов.

Кроме перечисленных факторов на выход характеристического рентгеновского излучения влияет конкурирующий эффект внутри атома (эффект Оже).

Безызлучательный переход. Эффект Оже. Флуоресцентный выход

Эффект Оже – внутриатомный процесс, который снижает выход характеристического рентгеновского излучения по сравнению с ожидаемым значением, определяемым по сечению фотоэффекта. При эффекте Оже рентгеновское излучение не возникает после возбуждения атома (это конкурирующие процессы). Эффект Оже можно условно представить как «обратное поглощение» характеристического рентгеновского излучения внутри атома. Если, например, создана вакансия на К-оболочке, возникающий фотон характеристического рентгеновского излучения будет обладать энергией, достаточной для создания вакансий путем удаления электронов с оболочек этого же атома, лежащих дальше от ядра (рис. 57). Следовательно, фотон характеристического рентгеновского излучения К-серии, обусловленный фотоэлектрическим поглощением первичного излучения, оказывается «потерянным». В этом случае на L-оболочке эффективно образуются две вакансии, так как в результате вторичного внутреннего фотоэффекта атом испускает L-электрон, носящий название оже-электрона.

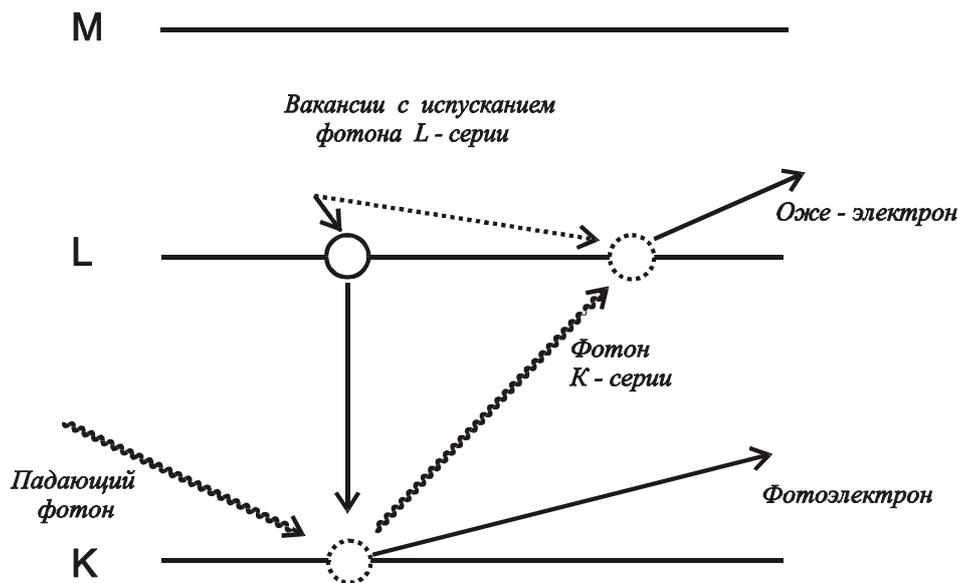


Рис. 57. Схематическое изображение эффекта Оже

Если не учитывать эффект Оже на более высоких оболочках, то интенсивность характеристического рентгеновского излучения будет определяться только эмиссией излучения L- и M-серий. Этот эффект, конкурирующий с образованием характеристического рентгеновского излучения, определяет флуоресцентный выход, который представляет собой отношение числа испущенных фотонов характеристического рентгеновского излучения к числу образованных первичных вакансий. Флуоресцентный выход является функцией атомного номера и положения (оболочки) начальной вакансии.

Выход рентгеновского излучения во многом определяет характеристики анализа с использованием РЭС. Это хорошо видно на примере элементов с низким атомным номером, для которых выход характеристического рентгеновского излучения составляет несколько процентов и ниже. Такой низкий выход в сочетании с невысокой энергией характеристического рентгеновского излучения и, следовательно, большой вероятностью его поглощения в образце приводит к низкой чувствительности анализа.

Кроме поглощения фотона веществом возможны два вида рассеяния излучения. Хотя рассеяние излучения – это непроизводительный процесс с точки зрения образования характеристического рентгеновского излучения, на практике оно оказывает влияние на проведение анализа.

Упругое (рэлеевское) рассеяние. Упругое рассеяние является процессом, в котором фотоны первичного излучения рассеиваются электронами атома, настолько сильно связанными в атоме, что невозможны ионизация или возбуждение. Следовательно, в данном случае происходит эффек-

тивное взаимодействие с атомом как целым и этим объясняется упругий (без потери энергии) характер этого процесса. Сечение упругого рассеяния больше для низкоэнергетических фотонов и для элементов с высоким атомным номером, когда электроны сильнее связаны с ядром. Вероятность рассеяния увеличивается с уменьшением энергии фотонов. Зависимость сечения упругого рассеяния от Z выражается примерно как Z^2 при энергиях характерных для анализа с использованием РЭС.

Влияние упругого рассеяния заключается в том, что возникает дополнительное излучение. Это излучение проявляется в виде отдельных линий (пиков) в зарегистрированном спектре, интенсивность и положение которых зависят от условий возбуждения.

Неупругое (комptonовское) рассеяние. В процессах неупругого рассеяния падающий фотон соударяется с атомными электронами, так же как если бы они были свободными. В этом случае фотон теряет часть своей первоначальной энергии и изменяет направление движения. Этот процесс хорошо изучен и описан как столкновение двух частиц, подчиняющееся законам сохранения энергии и импульса. Важнейшим свойством неупругого рассеяния является возникновение фотонов с энергией меньшей, чем энергия фотонов в падающем пучке. Абсолютное значение потери энергии (т. е. энергия, переданная электрону) увеличивается с ростом угла рассеяния и энергии первичного фотона и достигает максимума при рассеянии на 180° (обратное рассеяние). В области значений энергии характерных для анализа с использованием РЭС (менее 100 кэВ) вероятность неупругого рассеяния излучения имеет характерный минимум при рассеянии на угол $90\text{--}100^\circ$. Это учитывают при выборе геометрии измерений, т. к. в некоторых случаях неупругорассеянное излучение может накладываться на аналитические линии и увеличивать фон.

Вероятность неупругого рассеяния (атомное сечение) пропорциональна атомному номеру Z .

8.2.2. Возбуждение заряженными частицами

Для образования вакансий с последующим испусканием характеристического рентгеновского излучения, кроме фотонов, можно использовать и такие заряженные частицы, как электроны, протоны, α -частицы и тяжелые ионы. По способу получения заряженных частиц этот тип возбуждения подразделяется на две группы:

- 1) возбуждение электронным потоком – очень важная область применения РЭС в так называемых приборах с электронными трубками: электронно-зондовых микроанализаторах, сканирующих (растровых) электронных микроскопах, трансмиссионных электронных микроскопах;

- 2) возбуждение потоком заряженных частиц (электронов, α -частиц) от радиоактивных источников или от ускорителей заряженных частиц. При использовании потоков заряженных частиц вакансии на электронных оболочках образуются в результате двух различных процессов.

В случае возбуждения заряженными частицами, сечение велико для элементов с низким атомным номером и возрастает с увеличением энергии падающих частиц. Большое (по сравнению со случаем фотоэлектрического возбуждения) значение сечения ионизации для элементов с низким атомным номером приводит к значительному преимуществу возбуждения заряженными частицами при анализе на легкие элементы.

8.3. Аппаратура, используемая в РФЛА

Схема спектрометра рентгеновского излучения показана на рис. 58. Потенциальные возможности прибора как аналитического инструмента в значительной мере определяются свойствами и параметрами системы возбуждения.

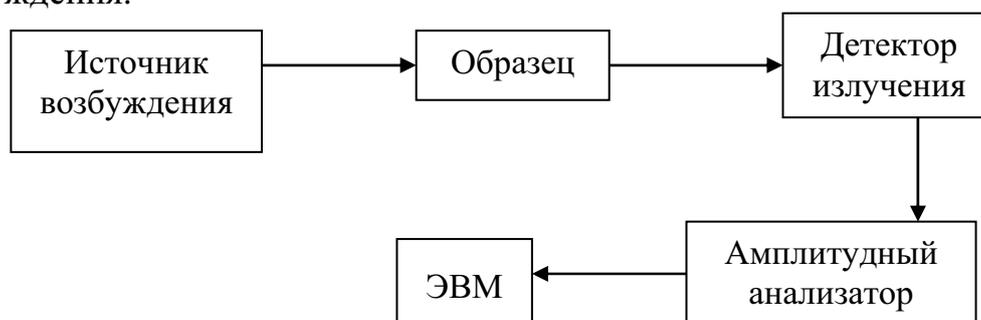


Рис. 58. Блок-схема рентгенофлуоресцентного спектрометра

Как уже указывалось, вторичное характеристическое рентгеновское излучение может возникать или при фотонном возбуждении (в результате фотоэффекта), или при ионизации атомов заряженными частицами, или в результате комбинации этих процессов. Встречающиеся на практике случаи так или иначе являются разновидностями этих основных процессов. Сначала рассмотрим фотонное возбуждение, которое подразделяется на радиоизотопное возбуждение и возбуждение с помощью излучения рентгеновской трубки.

8.3.1. Рентгеновская трубка

Трубка (рис. 59) находится под высоким вакуумом 10^{-4} – 10^{-6} мм рт. ст. и имеет два электрода, на которые подается постоянное высокое напряжение в десятки киловольт от стабилизированного источника мощностью до 5 квт. Через трубку пропускают ток 30–100 мА. Катод трубки накален током от особого источника и испускает электроны, которые разгоняются приложенным электрическим полем.

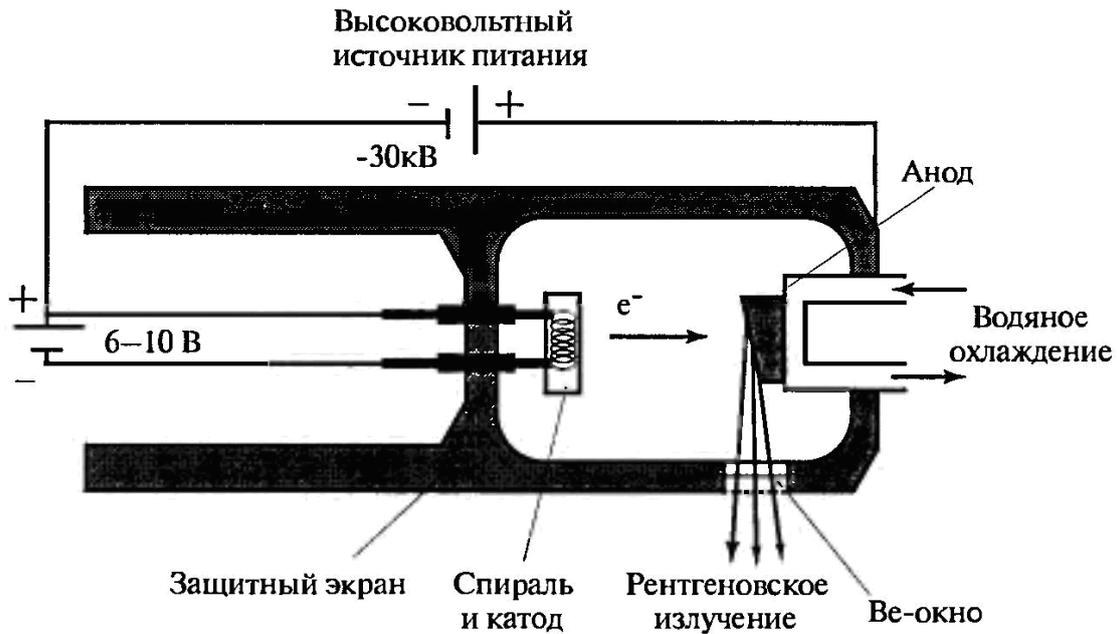


Рис. 59. Схема рентгеновской трубки

При соударении с анодом каждый электрон теряет значительную часть своей кинетической энергии. Некоторая ее доля испускается в виде рентгеновского кванта, так называемого тормозного рентгеновского излучения; остальная энергия $E_{\text{ост}}$ расходуется на нагревание анода и ионизацию его атомов. Часть рентгеновских квантов выходит из трубки через окно (на рис. 60 – Ве-окно). Если вся кинетическая энергия электрона перешла в излучение, то $E_{\text{ост}} = 0$, при этом испускается квант тормозного излучения $h\nu = E$. В тормозное излучение переходит любая доля кинетической энергии электрона; поэтому трубка испускает непрерывный тормозной спектр с коротковолновой границей

$$E_0 = -c/\nu = ch/E, \quad (101)$$

где E – энергия электронов; c – скорость света; ν – частота электромагнитного излучения, c^{-1} ; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Распределение интенсивности в пределах этого спектра имеет максимум, соответствующий некоторой энергии $E < E_0$. Общая интенсивность тормозного излучения растет с увеличением анодного тока трубки при данном напряжении на трубке V и регулируется накальным током катода и напряжением, подаваемым на трубку. Трубка испускает кроме тормозного и характеристическое излучение материала анода, состоящее из линий первичных спектров его атомов (рис. 60).

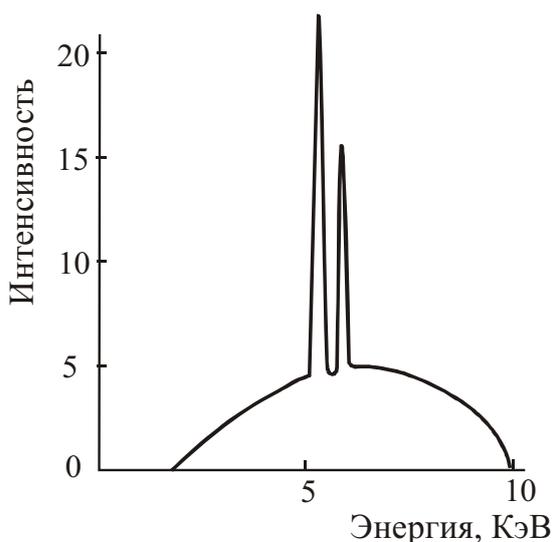


Рис. 60. Спектр излучения рентгеновской трубки

Наиболее важные преимущества возбуждения излучением рентгеновской трубки – возможность получения излучения с большой интенсивностью и простота изменения энергии тормозного излучения, что приводит к упрощению оптимизации условий анализа. С другой стороны непрерывный спектр тормозного излучения значительно увеличивает фон и, следовательно, уменьшает предел обнаружения и точность определения концентрации элементов в образце. В результате прямое возбуждение тормозным излучением рентгеновской трубки применяется, в основном, лишь при анализе на средние и тяжелые элементы с высокой концентрацией.

Излучение с узким спектром от рентгеновской трубки получают, используя так называемые вторичные мишени или фильтры. Фильтр подбирают таким образом, чтобы его край поглощения находился в чуть более высокоэнергетической области, чем характеристическое излучение анода рентгеновской трубки. Так, например, для трубок с молибденовым анодом (Mo-анодом) большое распространение получили мишени из

Спектры флуоресценции возбуждаются излучением трубок с анодом из материала, испускающего характеристическое излучение на длине волны, меньшей длины волны края поглощения определяемого элемента. Обычно аноды рентгеновских трубок имеют вольфрамовую мишень, являющуюся источником возбуждающего излучения. Через окошко этих трубок выходит широкий пучок рентгеновского излучения, который направляется на образец, имеющий площадь в несколько квадратных сантиметров.

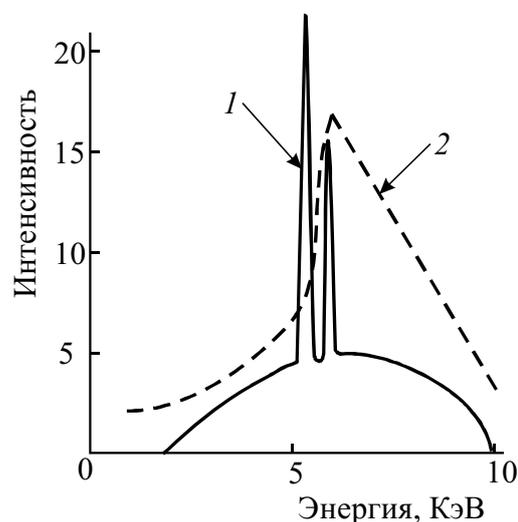


Рис. 61. Наложение кривой поглощения вторичной мишени на спектр испускания рентгеновской трубки: 1 – спектр испускания, 2 – кривая поглощения

циркония. K_{β} -излучение Мо и большая часть тормозного излучения поглощается фильтром, а K_{α} -линия Мо практически не ослабляется. К недостаткам использования вторичных мишеней можно отнести значительное снижение ими интенсивности излучения (рис. 61).

8.3.2. Радиоактивные источники

Такие источники менее интенсивны, чем рентгеновская трубка и применяются только с полупроводниковыми детекторами. Источники состоят из радиоактивных элементов, которые испускают излучение в рентгеновском диапазоне по одному из двух механизмов. Первый включает внутриядерные энергетические переходы и приводит к испусканию гамма-излучения. Другой механизм известен под названием электронного захвата или К-захвата. Ядра некоторых нестабильных атомов могут захватывать ближайший к ядру К-электрон. При этом атомный номер элемента понижается на единицу и на К-оболочке нового элемента создается электронная вакансия. Вакансия заполняется за счет вышележащих электронов, при этом испускается истинно рентгеновское излучение, которое характеризуется большой монохроматичностью. Например $Fe^{55} \rightarrow Mn^{55}$ (период полураспада 2,6 лет) с испусканием характеристического излучения Mn.

В некоторых случаях, так же как при возбуждении рентгеновской трубкой используют фильтры и вторичные мишени для выделения лишь одной линии характеристического рентгеновского излучения.

Выбор радионуклидов для возбуждения флуоресцентного излучения определяется рядом практических соображений. Так, спектральный состав первичного излучения должен быть как можно более простым и в идеальном случае представлять собой одиночную линию γ - или рентгеновского излучения, энергия которой лежит в требуемом энергетическом интервале. Следовательно, более предпочтительны радионуклиды, продукты распада которых стабильны. Период полураспада радионуклидов должен быть по возможности большим, так как его значение влияет на стоимость аппаратуры (необходимость периодической замены радионуклида, вызываемая снижением выхода его излучения) и на периодичность градуировки при количественных анализах. Однако последний фактор не столь важен, поскольку введение поправки на период полураспада не представляет особой сложности. В табл. 14 приведены радиоактивные источники, которые обычно применяют в рентгенофлуоресцентном анализе.

*Изотопы, используемые в качестве источников возбуждения
(ЭЗ – электронный захват)*

Изотоп	Период полураспада	Излучение
^{55}Fe	2,6 года	ЭЗ: 5,89 КэВ
^{57}Co	270 суток	ЭЗ: 14,4 КэВ, 121,9 КэВ
^{60}Co	5,26 года	Гамма: 1 169 КэВ, 1 332 КэВ
^{241}Am	458 лет	ЭЗ: 13,94 КэВ, 17,75 КэВ, 20,78 КэВ Гамма: 59,6 КэВ, 26,4 КэВ

Конструкция системы возбуждения и расположение в ней источников также должны удовлетворять определенным требованиям. Так, необходимо обеспечить максимальную эффективность возбуждения, что достигается созданием наиболее компактной геометрии источник – образец – детектор с одновременным выполнением необходимых требований к защите от излучения источников для обеспечения радиационной безопасности и для предотвращения попадания первичного и рассеянного излучения источника в детектор. Выбор материала упаковки источника важен не только потому, что обеспечивает требуемую защиту, но и вследствие собственной флуоресценции, снижающей предел обнаружения для некоторых элементов. На рис. 62 показаны обычные конструкции системы возбуждения при использовании кольцевого источника с прямым возбуждением и с использованием вторичной мишени.

Преимущество радиоактивных источников состоит в том, что они не нуждаются в сложных высоковольтных источниках напряжения и вакуумных трубках, имеющих ограниченный срок службы. Немаловажным преимуществом является также монохроматичность излучения, которая обуславливает чрезвычайно низкий уровень фона.

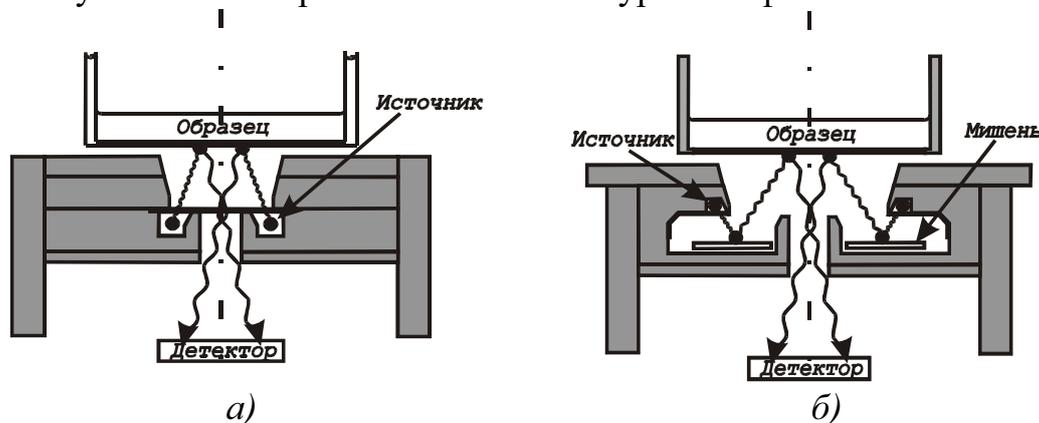


Рис. 62. Системы возбуждения с кольцевыми радиоактивными источниками:
а) для прямого возбуждения, б) возбуждения с помощью мишени

Главный недостаток радиоактивных источников – непрерывность их работы, что приводит к потенциальной возможности облучения. Кроме того, регулирование энергии излучения для таких источников всегда сопряжено со значительными сложностями. И, наконец, постоянное снижение интенсивности излучения вследствие самопроизвольного распада, что приводит к их частой замене.

8.3.3. Детекторы рентгеновского излучения

Детектор излучения является главнейшей частью любого оптического прибора. Впервые рентгеновское излучение было обнаружено по появлению изображения в облученных ими фотоматериалах. В настоящее время фотография не находит широкого применения в количественном анализе, но она удобна для некоторых дифракционных методов, где получаются двумерные картины и их геометрию нужно точно зафиксировать. Для увеличения поглощения проникающего рентгеновского излучения фотопленку с обеих сторон покрывают эмульсией. Действие других детекторов основано на способности рентгеновских лучей вызывать в одних веществах вспышки света (сцинтилляции), в других – ионизацию.

Сцинтилляционные детекторы. Некоторые вещества обладают свойством давать очень слабые вспышки света при поглощении рентгеновских фотонов (т. е. флуоресцировать). Примером тому служит кристаллический иодид натрия NaI, в который введено небольшое количество (1 или 2 %) иодида таллия Tl. Вспышки света можно регистрировать фотоумножителем, обеспечивающим надежное измерение числа фотонов, падающих на кристалл. Длительность каждой вспышки очень мала (порядка 10^{-8} с), но возникающий электрический импульс может иметь несколько большую длительность из-за несовершенства электронных схем. Хотя при больших скоростях счета наблюдается наложение импульсов, все же при средних скоростях счета (до 10^6 имп./с) можно выделить и подсчитать отдельные сцинтилляции. Детектор (рис. 63) обычно состоит из фотоэлектронного умножителя 4 и пластинки фосфоресцирующего кристаллического вещества 1 (например, иодида натрия, нафталина), посредством световода 3, связанного с фотокатодом 2. Рентгеновский квант вызывает в кристалле кратковре-

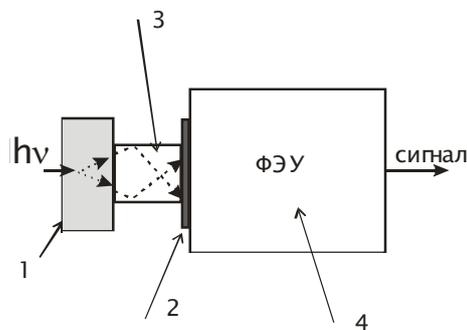


Рис. 63. Схема сцинтилляционного детектора

менную вспышку света, которая выбивает из фотокатода электроны, отчего в электрической цепи фотоумножителя возникает импульс тока, который после усиления регистрируется.

Амплитуда импульса тем больше, чем ярче световая вспышка кристалла, которая, в свою очередь, пропорциональна энергии, а следовательно, частоте рентгеновского кванта и обратно пропорциональна его длине волны: $A \sim 1/\lambda$. Число вспышек за время наблюдения пропорционально числу рентгеновских квантов, попавших в кристалл.

Газовые ионизационные детекторы. Рентгеновское излучение, проходя через газ, ионизирует его и, следовательно, может быть обнаружено по проводимости газа. Для этого предназначена *ионизационная камера* (рис. 64).

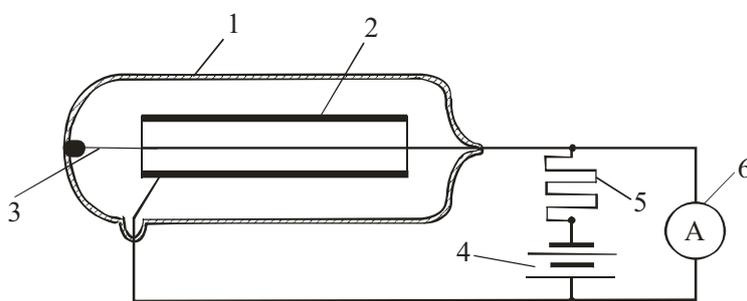


Рис. 64. Схема ионизационного газового детектора

Ионизационная камера представляет собой простую металлическую или стеклянную емкость 1 с двумя электродами: металлическим цилиндром – катодом 2 и по его оси металлической нитью – анодом 3. Камера заполнена сухим газом под давлением 10–20 мм рт. ст. Источник высокого напряжения 4 создает постоянное электрическое поле между нитью и цилиндром, которое можно регулировать реостатом 5. Счетчик подключен к измерительной схеме 6. Электрод находится под напряжением выше 100 В, а возникающий при ионизации ток измеряют электрометром. Сигналы от отдельных фотонов не разрешаются, и поэтому регистрируемый ток соответствует среднему или равновесному значению.

Сигнал можно значительно усилить, если увеличить напряжение на центральном электроде до значения, при котором электроны, возникающие при первичной ионизации, сильно ускоряются и при столкновении ионизируют другие молекулы. Количество образующихся при этом ионов зависит от энергии фотона рентгеновского излучения, поэтому ток будет пропорционален энергии фотона. Прибор, работающий в таком режиме, называется *газовым пропорциональным счетчиком*. Он обладает быстрым действием, достаточным для счета отдельных фотонов. При дальнейшем увеличении напряжения наступает насыщение, т. е.

все импульсы имеют одну и ту же величину независимо от энергии падающего фотона. Детектор, работающий в этом режиме, называется *счетчиком Гейгера–Мюллера* (или Гейгера).

Твердотельные (полупроводниковые) ионизационные детекторы

На рис. 65 представлено схематическое изображение твердотельного полупроводникового детектора.

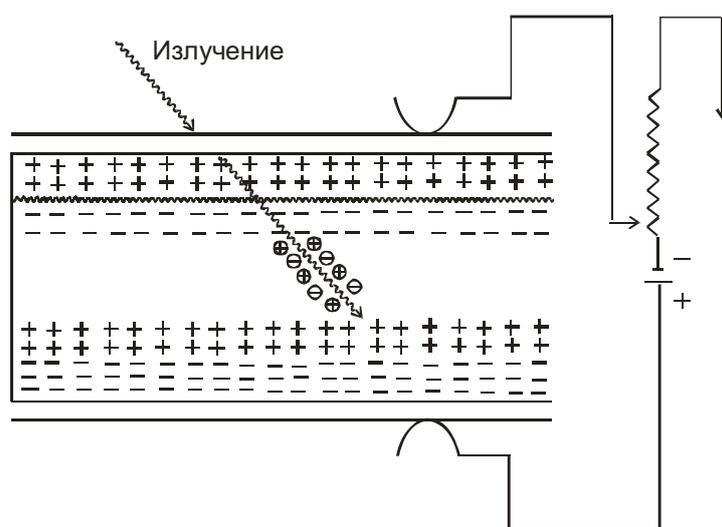


Рис. 65. Схема полупроводникового детектора

Полупроводник является материалом, обладающим очень низкой проводимостью. Фотон рентгеновского излучения, проникающий в очищенный кристалл, выбивает электроны из решетки, оставляя вакансии, обычно называемые дырками, которые по своему действию эквивалентны подвижным положительным электрическим зарядам. При электрическом потенциале (называемом напряжением смещения), приложенном к кристаллу, в отсутствие облучения полупроводниковые свойства материала обуславливают прохождение очень малого тока. В результате же поглощения ионизирующего излучения создается определенный «свободный» заряд, который пропорционален поглощенной энергии, что и используется для анализа.

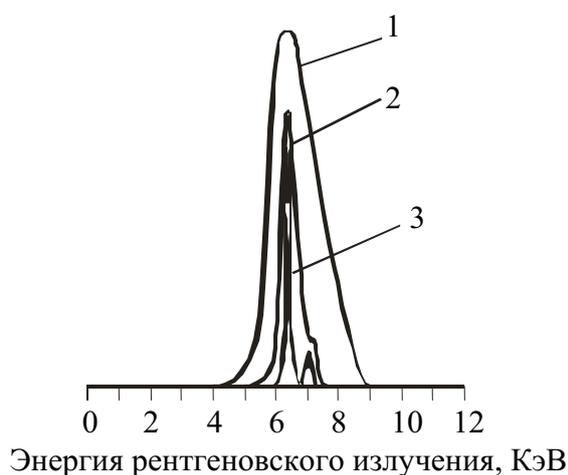


Рис. 66. Спектральные характеристики детекторов: 1 – сцинтилляционного, 2 – пропорционального, 3 – полупроводникового (твердотельного)

На рис. 66 приведены сравнительные спектральные характеристики этих детекторов нескольких типов. Видно, что для строго монохроматического излучения каждый детектор дает несколько уширенный пик.

K_{α} - и K_{β} -линии железа с энергиями 6,40 и 7,05 кэВ разрешены только с помощью твердотельного детектора на основе кремния. Ни сцинтилляционный, ни газовый пропорциональный детекторы не дают такого разрешения.

Высокая разрешающая способность полупроводникового детектора определяется большой статистической точностью преобразования энергии в заряд. Если энергия, требуемая для образования электронно-дырочной пары (так называемая ширина запрещенной зоны), мала, после поглощения энергии образуется большое число электронно-дырочных пар, и зарядовый импульс определяется с хорошей статистической точностью. В то же время ширина запрещенной зоны должна быть не слишком мала, поскольку вследствие возбуждения электронов в результате теплового колебания кристаллической решетки, при котором электроны переходят в зону проводимости, постоянно возникают электронно-дырочные пары (собственная проводимость). Это требование к значению ширины запрещенной зоны резко уменьшает число приемлемых для изготовления полупроводниковых детекторов материалов. Другим важным требованием является то, что кристалл должен быть чрезвычайно чистым, без примесей. Примесные атомы определенных типов активно взаимодействуют с атомами основной кристаллической решетки, образуют свободные носители заряда и увеличивают проводимость кристаллического материала, вызывая появление большого тока утечки. Примеси также образуют так называемые ловушечные центры, способные захватывать заряды и, следовательно, вызывать потери в величине сигнала и способствовать поляризации детекторов. Результатом этого может быть ухудшение разрешающей способности детектора, проявляющееся в образовании так называемого «хвоста» или в дублировании импульса, которое ведет к неправильной интерпретации полученных результатов.

Обнаружено, что только два типа полупроводниковых материалов – кремний и германий – отвечают практически всем перечисленным требованиям, поэтому именно их используют для изготовления полупроводниковых детекторов.

Производство кремния и германия достаточно высокой чистоты для получения хороших собственных полупроводников – очень трудная задача. Относительно небольшое количество определенных примесей значительно увеличивает проводимость (до такого значения, при кото-

ром нарушаются желаемые свойства). Это можно исправить введением в кристаллическую решетку примесей, которые эффективно нейтрализуют или компенсируют исходные примеси. Например, при внедрении в кристалл кремния или германия атомы лития компенсируют исходные примеси, при этом создается материал с высоким внутренним сопротивлением. Такие детекторы обозначают Si(Li) или Ge(Li) и называют «дрейфовыми детекторами»

Однако даже в таких дрейфовых детекторах тепловая генерация носителей заряда не позволяет получить желаемые характеристики детекторов при комнатной температуре. Поэтому в рентгеновской спектроскопии для получения высокого разрешения при регистрации сравнительно низкоэнергетического излучения детекторы охлаждают до температуры жидкого азота (77 К, или -196°C). К тому же при комнатной температуре высока подвижность атомов лития, поэтому охлаждение детекторов необходимо также для сохранения литиевой компенсации. Это особенно важно для Ge(Li)-детекторов, в которых подвижность лития при комнатной температуре очень высока. Продолжительный нагрев вызывает диффузию и выпадение лития и постепенно ухудшает свойства детектора из-за увеличения тока утечки.

Достижения технологии сделали возможным производство особо чистого германия, что исключает необходимость его компенсации. Тем не менее такие детекторы также надо охлаждать во время работы, чтобы получить хорошее энергетическое разрешение. Основное преимущество детекторов из особо чистого германия состоит в том, что они не выходят из строя при нагреве. Однако германиевые детекторы имеют другие недостатки (меньшее сечение фотоэффекта для низкоэнергетического излучения). Поэтому в рентгено-флуоресцентном анализе наиболее часто используют Si(Li) – детекторы.

Важнейшим параметром детекторов является их энергетическое разрешение. Энергетическое разрешение детекторов обычно измеряют при энергии 5,9 кэВ. Наиболее часто в числе параметров детектора приводят значение полуширины пика на половине его высоты (ПШПВ) при скорости счета импульсов 1000 с^{-1} . Дополнительным параметром, характеризующим разрешающую способность детектора и особенно чувствительным к ухудшению условий сбора зарядов (выражается в появлении хвостов), служит полная ширина амплитудного распределения на одной десятой его высоты (ПШДВ). Для чисто гауссова распределения $\text{ПШДВ} = 1,85 \cdot \text{ПШПВ}$. Искажение формы пиков амплитудного распределения, характеризующееся значением ПШДВ, особенно сильно сказывается для линий низкоэнергетического излучения, для которых по-

глощение излучения в мертвом слое детектора может увеличить фон с низкоэнергетической стороны пика амплитудного распределения.

Электрический выходной сигнал твердотельного детектора гораздо слабее сигнала газового или сцинтилляционного детектора, поэтому необходим электронный усилитель с большим коэффициентом усиления.

8.3.4. Амплитудный анализатор

Пропорциональные детекторы способны не только регистрировать общее количество фотонов, но и различать их по энергии, что значительно упрощает аппаратуру для РФЛА и увеличивает информативность метода. Эффективная реализация этих преимуществ возможна только с использованием многоканальных амплитудных анализаторов (МАО).

Главной задачей МАО является амплитудная селекция импульсов, поступающих с детектора с последующим накоплением и подсчетом числа импульсов в последовательных энергетических диапазонах. Весь энергетический диапазон разбивается в МАО на большое число каналов (до 8000), каждому из которых соответствует небольшой участок энергетического спектра. Так, например, если анализ производится в интервале энергий от 0 до 40 кэВ, то при 8000 канала каждому из них будет соответствовать область шириной в 5эВ, что позволяет различать очень близкие по энергии линии характеристического излучения.

Накопление и подсчет импульсов происходят в памяти МАО. Это может быть память на ферритовых сердечниках или на интегральных микросхемах как в ЭВМ. Поскольку накопление и обработка импульсов происходит в цифровой форме, а поступающий с детектора сигнал – аналоговой, МАО оснащаются аналого-цифровыми преобразователями. Наиболее часто при этом используется принцип преобразования амплитуды во время, когда пришедший импульс заряжает конденсатор АЦП зарядом, пропорциональным импульсу. Конденсатор затем разряжается по линейному закону и время его разрядки пропорционально полученному заряду (а, следовательно, и пришедшему импульсу). Время разрядки используют для управления сигналом пропускающим импульсы от внутреннего генератора постоянной частоты, в результате чего амплитуда входящего импульса кодируется числом импульсов внутреннего генератора. Это число и используется для записи в соответствующий канал МАО.

Так как результаты анализа, записанные в каналах МАО, имеют цифровую форму, их очень легко анализировать и обрабатывать с помощью ЭВМ, что значительно упрощает расшифровку спектров и повышает надежность полученных результатов.

8.4. Способы рентгенофлуоресцентного анализа

В зависимости от стоящих задач различают качественный, сигнатурный и количественный анализ.

Под *качественным анализом* подразумевают определение элементного состава образца без количественной информации о содержании компонентов. Идентификацию элементов производят сравнением полученного спектра с табличными значениями энергии характеристического излучения.

Важнейшим преимуществом качественного рентгенофлуоресцентного анализа является экспрессность и простота, с которой можно получить информацию о составе образца. Немаловажной является также возможность обнаруживать до 70 элементов одновременно. В связи с этим качественный анализ часто используется при контроле продукции и объектов окружающей среды на наличие загрязнений.

Сигнатурный анализ по своему предназначению занимает промежуточное положение между количественным и качественным. Его главной целью является идентификация или установление идентичности образцов. Сигнатурный анализ обычно проводят наложением и сравнением между собой спектров известного и неизвестного образцов.

Преимуществами рентгено-флуоресцентного метода при сигнатурном анализе является его экспрессность, низкие пределы обнаружения компонентов, неразрушаемость и возможность работать с небольшими количествами вещества.

Одной из типичных областей использования сигнатурного анализа является идентификация сталей и сплавов. Другим примером использования сигнатурного анализа является определение подлинности произведений искусства, банкнот, монет и т. д. Сигнатурный анализ также часто используют для идентификации вещественных доказательств в криминалистике.

Целью *количественного анализа* является определение содержания элементов в образце. Содержание элемента в образце определяют по относительной интенсивности линий характеристического излучения способами внутреннего или внешнего стандарта. Способом внешнего стандарта интенсивность аналитической линии сравнивают с интенсивностью такой же линии, полученной на другом образце. Способом внутреннего стандарта интенсивность аналитической линии сравнивают с интенсивностью другой линии, находящейся в анализируемом спектре. Оба способа имеют несколько разновидностей.

1. Метод внешнего стандарта

Так как интенсивность аналитической линии пропорциональна концентрации, можно записать для интенсивностей линий анализируемого элемента в образце и в стандарте:

$$I_{\text{ст.}} = K_{\text{ст.}} \cdot C_{\text{ст.}}, \quad (102)$$

$$I_x = K_x \cdot C_x, \quad (103)$$

где I – интенсивность линии, C – концентрация компонента, и K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы образца и условий проведения анализа. Если анализ проводился в одинаковых условиях и химический состав образца и стандарта близки, то $K_x = K_{\text{ст.}}$ и

$$C_x = \frac{I_x}{I_{\text{ст.}}} \cdot C_{\text{ст.}}. \quad (104)$$

Получают спектр флуоресцентного излучения анализируемого образца и образца с известным содержанием элемента. Сравнивая интенсивности линий характеристического излучения, определяют содержание элемента в образце.

Если концентрация определяемого элемента меняется в значительных пределах, то $K_x \neq K_{\text{ст.}}$ и формула (107) неприменима. В этом случае необходимо иметь график функции $I = f(C_x)$, называемый аналитическим графиком. Аналитический график строят с помощью образцов сравнения с концентрациями анализируемого элемента, охватывающими весь интервал изменения содержания элемента в анализируемых материалах. Роль образцов сравнения, как правило, играют пробы данного продукта, проанализированные другими способами и методами. Так как интенсивность аналитического сигнала зависит от режима работы прибора и может меняться во времени, часто вместо абсолютной интенсивности используют относительную $I_{\text{отн}} = I_x/I_0$, где I_0 – интенсивность от какого-либо образца-репера.

Одним из вариантов метода внешнего стандарта является часто используемый способ добавок. Сущность его заключается в том, что в анализируемый материал вводят некоторое известное количество определяемого компонента или нейтральной среды. Измерив интенсивность аналитической линии в исходной пробе (I_1) и в пробе с добавкой (I_2), можно установить концентрацию определяемого элемента в пробе (C_x):

$$C_x = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \cdot \Delta C, \quad (105)$$

где ΔC – изменение концентрации анализируемого элемента, обусловленное внесением добавки.

Количество добавки должно быть как можно меньшим, чтобы не изменять концентраций других элементов в пробе.

2. Метод внутреннего стандарта

Классический способ внутреннего стандарта заключается в том, что в анализируемую пробу добавляют известное количество не содержащегося в ней элемента, который называют внутренним стандартом или элементом сравнения. После измерения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента I_x и элемента сравнения I_{cp} рассчитывают концентрацию с помощью соотношения:

$$C_x = \frac{\Phi \cdot C_{cp} \cdot I_x}{I_{cp}}, \quad (106)$$

где C_{cp} – концентрация элемента сравнения в пробе, Φ – коэффициент интенсивности, который определяют экспериментально с помощью эталонных образцов. Расчет концентрации по формуле (109) допустимо проводить, если в анализируемых материалах она меняется в небольших пределах. В противном случае необходимо использовать аналитический график $I_x / I_{cp} = f(C_x)$, который строят с помощью эталонов. Основные требования, предъявляемые к образцу сравнения, заключаются в следующем:

- 1) элемент сравнения должен отсутствовать в анализируемом материале;
- 2) элемент сравнения должен находиться в форме, позволяющей провести точное дозирование его в пробу;
- 3) аналитические линии элемента сравнения не должны накладываться на линии других элементов, присутствующих в пробе.

Одной из разновидностей метода внутреннего стандарта является способ стандарт – фона. В качестве стандартного параметра при работе по этому способу используют интенсивность рассеянного пробой участка спектра первичного излучения. Аналитическим параметром для определения концентрации служит отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента I_x к интенсивности рентгеновского фона I_ϕ , зарегистрированного от этой пробы. Для этого обычно с помощью эталонных образцов строят аналитический график $I_x / I_\phi = f(C_x)$ и по нему определяют содержание элемента в пробе. Для измерения интенсивности фона выбирают участок спектра с максимальным фоном не содержащий линий присутствующих в пробе компонентов.

Контрольные вопросы к главе 8

1. Объясните происхождение непрерывного и характеристического излучения рентгеновской трубки.
2. Почему радиоактивный источник ^{109}Cd испускает характеристическое излучение Ag ?
3. Опишите устройство полупроводникового $\text{Si}(\text{Li})$ детектора.

4. Какие факторы влияют на предел обнаружения в рентгено-флуоресцентном методе анализа?
5. Какие элементы можно определять методом РФЛА?
6. Перечислите основные преимущества и недостатки метода РФЛА.
7. Перечислите основные типы детекторов рентгеновского излучения.
8. Объясните происхождение характеристического рентгеновского излучения.
9. Какая аналитическая линия урана используется для количественного анализа и почему?
10. Опишите основные операции количественного РФЛА способом «стандарт-фона».

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Определение элементного состава пробы и содержания урана в пробе руды методом рентгено-флуоресцентного анализа»

1. Подготовка спектрометра к работе.

Подготовка спектрометра к работе заключается в подаче питающего напряжения на детектор и источник первичного излучения. Подача напряжения на детектор осуществляется со спектрометрического устройства.

Общий вид спектрометрического устройства приведен на рис. 67.

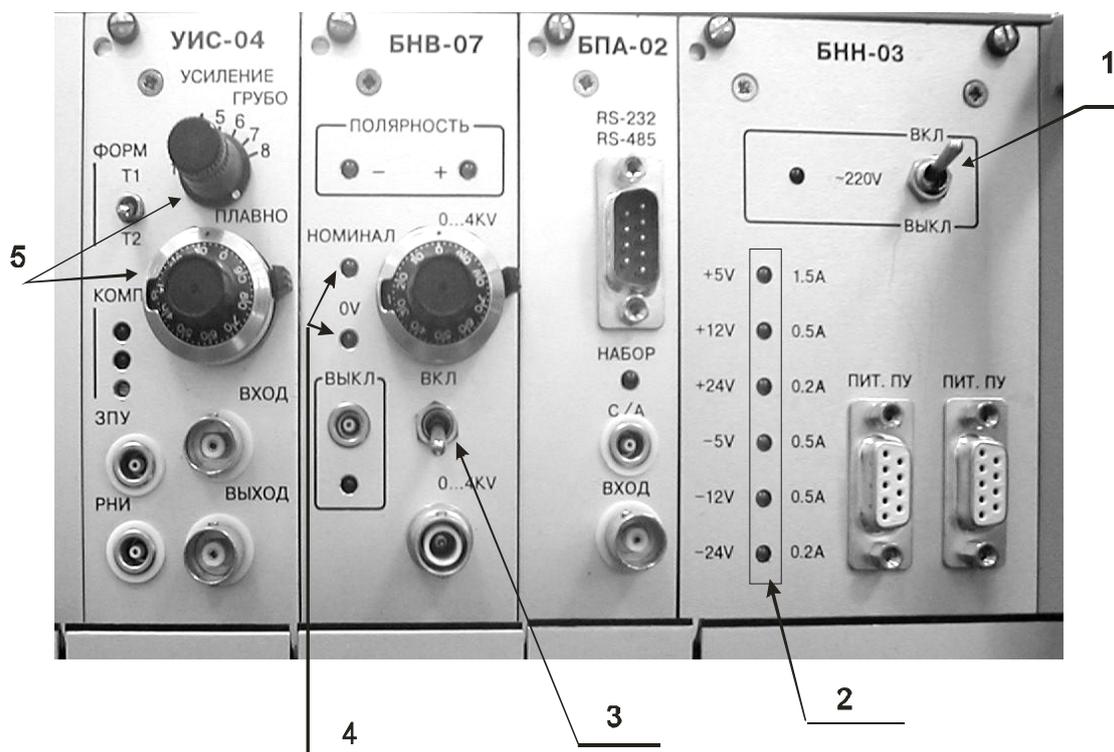


Рис. 67. Спектрометрическое устройство СУ-05:

1 – тумблер включения низкого напряжения; 2 – сигнальные лампы низкого напряжения; 3 – тумблер включения высокого напряжения; 4 – сигнальные лампы высокого напряжения; 5 – регуляторы усиления сигнала детектора

Устройство состоит из 4-х отдельных блоков, предназначенных для подачи низкого напряжения (БНН-03), высокого напряжения (БНВ-07), усиления сигнала детектора (УИС-04) и преобразования аналогового сигнала в цифровую форму (БПА-02).

Для включения питания детектора необходимо:

- включить блок низкого напряжения (БНН-03) \Rightarrow тумблер 1 – в положение «ВКЛ»;
- сигнальная лампа «НАБОР» на блоке преобразования амплитуды (БПА-02) должна дважды мигнуть, все сигнальные лампы низкого напряжения 2 должны гореть, нижняя сигнальная лампа 4 должна гореть;
- через 5 мин включить блок высокого напряжения (БНВ-07) \Rightarrow тумблер 3 – в положение «ВКЛ»;
- через полминуты нижняя сигнальная лампа 4 должна погаснуть, а верхняя замигать, что говорит о постепенном повышении напряжения;
- после достижения установленного значения напряжения, верхняя сигнальная лампа 4 должна гореть; детектор готов к работе.

Подача напряжения на источник излучения производится с блока питания рентгеновской трубки. Общий вид блока питания приведен на рис. 68.

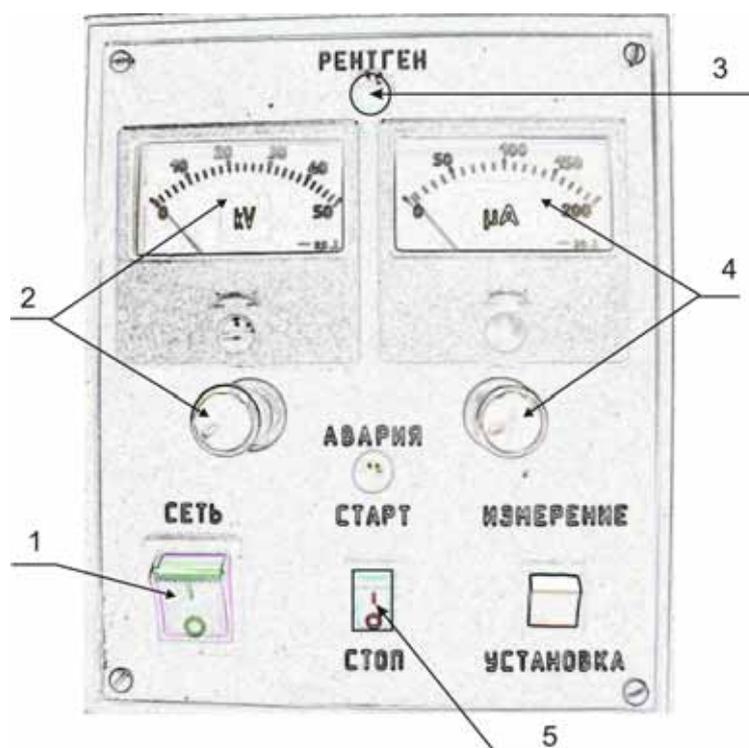


Рис. 68. Блок питания рентгеновской трубки:

- 1 – тумблер включения, 2 – управление ускоряющим напряжением трубки,
3 – сигнальная лампа, 4 – управление током накала катода,
5 – тумблер подачи напряжения на трубку*

Для подготовки к работе источника излучения:

- включить тумблер 1;
- плавным поворотом реостатов 2 и 4 одновременно установить ускоряющее напряжение 30кV и ток накала 50μA.

2. Подготовка образца:

- полученную навеску образца руды массой 3–5 граммов измельчить в ступке;
- перенести измельченную пробу в кювету спектрометра;
- закрыть кювету лавсановой пленкой и поместить в спектрометр.

3. Регистрация спектра флуоресценции образца руды:

- подать ускоряющее напряжение на рентгеновскую трубку, для этого установить тумблер 5 (рис. 68) в положение «ПУСК», должна загореться красная сигнальная лампа «РЕНТГЕН» (3, рис. 68);
- запустить программу записи спектра «ANGAMMA», установить время накопления спектра 5 мин по «живому времени»;
- очистить буфер памяти спектрометра (клавиша F2) и начать набор нового спектра (клавиша F3);
- после истечения заданного времени набора считать полученный спектр из буфера (клавиша F4);
- убрать ускоряющее напряжение с рентгеновской трубки. Для этого установить тумблер 5 (рис. 68) в положение «СТОП».

4. Обработка спектра флуоресценции.

Определить наличие пиков характеристического излучения на спектре флуоресценции и их интенсивность (площадь). Полученные данные занести в табл. 1. Пользуясь таблицей линий характеристического рентгеновского излучения (Приложение), определить элементный состав пробы.

Таблица 1

Экспериментальные данные

№	Энергия излучения, КэV	Интенсивность, имп.	Элемент	Тип линии
1.				
2.				

5. Регистрация спектра флуоресценции образца руды с добавкой:

- поместить навеску 2 г руды в ступку;
- внести в ступку 1 мл 1N раствора $UO_2(NO_3)_2$ и тщательно перемешать;
- снять спектр флуоресценции образца руды с добавкой (см. п. 3.);
- определить интенсивность характеристического излучения урана по линии $L\alpha$ (13,61 кэВ) в спектре с добавкой, полученные данные внести в табл. 2

Экспериментальные данные

№	Проба	Интенсивность, имп.
1.	Анализируемая проба	
2.	Анализируемая проба с добавкой	

6. Определение концентрации урана.

Определить содержание урана в анализируемой пробе по уравнению (109):

$$C_x = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \cdot \Delta C,$$

где I_1 – интенсивность аналитической линии в исходной пробе; I_2 – интенсивность аналитической линии в пробе с добавкой; ΔC – изменение концентрации урана, обусловленное внесением добавки.

ГЛАВА 9

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПО ПОГЛОЩЕНИЮ И РАССЕЯНИЮ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ ВЗВЕШЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА (НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ)

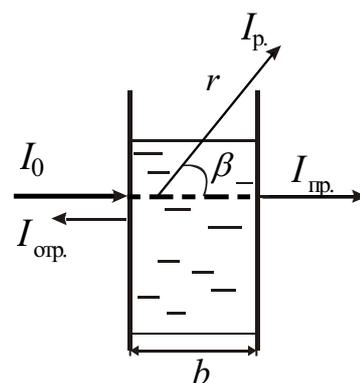
В нефелометрии и турбидиметрии используются явления рассеяния или поглощения света твёрдыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии. Термин «рассеяние» применительно к взаимодействию излучательной энергии с веществом описывает разнообразные явления. При этом всегда 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 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.

Нефелометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, рассеянного частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии (рис. 69):



*Рис. 69. Схема
распределения светового
потока, падающего
на кювету со взвесью*

$$I_0 = I_p + I_{\text{пр}} + I_{\text{отр}},$$

где I_0 – интенсивность падающего света, I_p – интенсивность светового потока, рассеянного частицами взвеси, $I_{\text{пр}}$ – интенсивность света, прошедшего через кювету, $I_{\text{отр}}$ – интенсивность отражённого света.

Значения I_p и $I_{\text{пр}}$ зависят от концентрации взвешенных частиц в растворе.

Интенсивность потока, рассеянного небольшими частицами, подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_p = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right], \quad (107)$$

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 измерениях величины n , n_1 , r и β считаются постоянными. Поэтому уравнение (107) преобразуется к виду:

$$I_p = I_0 \cdot K \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (108)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (108) следует, что интенсивность рассеянного светового потока пропорциональна числу дисперсных частиц, т. е. концентрации определяемого вещества. На интенсивность рассеянного света I_p влияют не только количество, но и размеры частиц – обстоятельство, значительно усложняющее практическое выполнение нефелометрического анализа.

Интенсивность рассеянного света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Поэтому рекомендуется применять падающий свет с коротким участком длины волны, т. е. использовать светофильтры или монохроматоры. Если анализируемую суспензию облучают белым светом, то в результате значительного большего рассеяния коротких волн рассеянный свет имеет голубой оттенок, а проходящий – красный.

Турбидиметрический метод анализа основан на измерении интенсивности потока, прошедшего через раствор, содержащий взвешенные частицы. При этом интенсивность проходящего света $I_{\text{пр}}$ уменьшается вследствие поглощения и рассеяния светового потока. Интенсивность светового потока может быть определена по уравнению:

$$\lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}} = k \frac{cbd^3}{d^4 + a\lambda^4}, \quad (109)$$

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.

При постоянных значениях d , λ , k и a получаем:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kbc. \quad (110)$$

Таким образом, основное уравнение турбидиметрии имеет вид, аналогичный уравнению Бугера–Ламберта–Бера.

При осуществлении нефелометрических и турбидиметрических методов анализа необходимо соблюдать ряд следующих условий, определяющих успех работы:

1. Вследствие того, что при работе этими методами обычно применяют сильноразбавленные растворы, полученные взвеси должны иметь ничтожную растворимость.

2. Получение правильных результатов при анализе суспензий зависит от методики получения суспензий и от воспроизводимости их оптических свойств. На это 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, стандартизация условий подготовки растворов к нефелометрическому и турбидиметрическому определению необходима для получения правильных результатов.

3. Взвеси должны быть устойчивы во времени. Для увеличения стойкости взвеси часто применяют защитные коллоиды.

Все указанные ограничения приводят к тому, что рассматриваемые методы оказываются менее точными, чем фотометрические.

По точности турбидиметрия и нефелометрия уступают фотометрическим методам, что связано с недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий. Преимущество нефелометрического и турбидиметрического методов состоит в том, что с их помощью можно определять элементы, которые не дают устойчивых окрашенных соединений, а также, если анализируемая проба уже является пригодной

для нефелометрии или турбидиметрии в виде устойчивых суспензий, т. е. они дополняют фотометрические методы.

Контрольные вопросы к главе 9

1. Что такое «нефелометрия» и «турбидиметрия»? Что общего и чем отличаются эти методы анализа?
2. Поясните влияние на интенсивность рассеянного света различных факторов (температура, концентрация определяемого вещества, размеры частиц, длина волны падающего света, свойства жидкой фазы)?
3. В какой фазе гетерогенной системы находится определяемое вещество: а) частицах взвеси, б) в жидкости?
4. Запишите уравнение Рэлея и поясните физический смысл входящих в него величин.
5. Свет с какой длиной волны следует использовать в нефелометрическом методе анализа?
6. Что общего и чем отличаются турбидиметрический и фотометрический методы анализа?
7. Назовите условия, которые необходимо выполнять при проведении нефелометрического и турбидиметрического методов анализа.
8. Как влияют на правильность результатов анализа концентрация ионов, образующих осадок, и отношение между концентрациями смешиваемых растворов?
9. Как влияют на правильность результатов анализа скорость и порядок смешивания растворов?
10. Что означает термин «стабильность дисперсии»?
11. От чего зависит время, требуемое для получения максимальной мутности?
12. Как влияет на правильность результатов анализа присутствие посторонних веществ?
13. Поясните влияние защитных коллоидов на результаты анализа.
14. Назовите преимущества и недостатки нефелометрического и турбидиметрического методов анализа? В каких случаях их применяют?

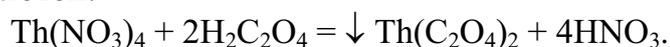
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Нефелометрическое определение тория»

Реактивы для анализа:

- 1) раствор нитрата тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,1 N;
- 2) раствор щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N;
- 3) спирт этиловый;
- 4) вода дистиллированная.

Метод нефелометрического определения тория основан на его осаждении 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.

Из раствора нитрата тория с известной концентрацией отбирают аликвоты (0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 мл), переносят их в мерные колбы на 50 мл, добавляют в каждую по 5 мл этилового спирта и по 2–3 мл раствора щавелевой кислоты, выдерживают каждый раствор в течение двух–трёх минут и доводят дистиллированной водой до метки. Спустя ещё 15 минут проводят измерение интенсивности рассеянного света – по 3 раза для каждой суспензии стандартной серии. Рассчитав среднее значение для каждой суспензии, по полученным данным строят калибровочный график в координатах «содержание тория в стандартной пробе» (мг) – «показания прибора».

Пробу исследуемого раствора подготавливают к измерению аналогично стандартным растворам. Далее проводят измерение и по калибровочному графику определяют содержание тория в пробе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Т. 3: Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Химия, 1970. – 471 с.
2. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 536 с.
3. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
4. Аналитическая химия урана. Изд. АН СССР, 1962.
5. Аналитическая химия тория. Изд. АН СССР, 1962.
6. Аналитическая химия плутония. Изд. АН СССР, 1965.
7. Марков В.К. и др. Уран, методы его определения. – М.: Атомиздат, 1965.
8. Химия урана / под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1981. – 420 с.
9. Рабинович Е., Белфорд Р. Спектроскопия и фотохимия соединений урана. – М.: Атомиздат, 1981.
10. Казаков В.П. Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и *f*-элементов. – М.: Наука, 1980. – 176 с.
11. Добролюбовская Т.С. Люминесцентные методы определения урана. – М.: Наука, 1968. – 180 с.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
13. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. – М.: Атомиздат, 1971.
14. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. – М.: Химия, 1966. – 416 с.
15. Милуков М.С. и др. Аналитическая химия плутония. – М.: Наука, 1965.
16. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
17. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
18. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения: пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1977. – 192 с.
19. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 208 с.
20. Bearden J.A. «X-ray Wavelengths», Review of Modern Physics, 1967. – № 1. – P. 86–99.
21. Отто М. Современные методы физико-химического анализа. Т. 1. – М.: Мир, 2003. – 416 с.
22. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
23. Тикунова И.В. Практикум по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 2006. – 208 с.
24. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1997. – 200 с.

25. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О.М. Петрухина.– М.: Альянс: Путь, 2006. – 248 с.
26. Терек Т. Эмиссионный спектральный анализ: в 2 ч.:– М.: Мир, 1982.
27. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу – М.: Изд-во Московского ун-та, 1977. – 136 с.
28. Кузяков Ю.Я. Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 212 с.
29. Мосичев В.И. Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгено-флуоресцентный анализ: справочник. – СПб.: Профессионал, 2006. – 716 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Характеристические линии рентгеновского излучения

Энергия, кэВ	Характеристическая линия	Энергия, кэВ	Характеристическая линия
1,04	Na K α	2,98	Ag L α
1,07	Na K β	2,99	Pd L β
1,25	Mg K α	3,13	Cd L α
1,30	Mg K β	3,14	Rh L γ
1,48	Al K α	3,15	Ag L β
1,55	Al K β	3,19	Ar K β
1,73	Si K α	3,29	In L α
1,83	Si K β	3,31	K K α
2,01	P K α	3,32	Cd L β
2,04	Zr L α	3,33	Pd L γ
2,12	Zr L β	3,44	Sn L α
2,13	P K β	3,49	In L β
2,17	Nb L α	3,52	Ag L γ
2,26	Nb L β	3,58	K K β
2,29	Mo L α	3,60	Sb L α
2,30	S K α	3,66	Sn L β
2,30	Zr L γ	3,69	Ca K α
2,39	Mo L β	3,72	Cd L γ
2,42	Tc L α	3,77	Te L α
2,46	S K β	3,84	Sb L β
2,46	Nb L γ	3,92	In L γ
2,53	Tc L β	3,94	I L α
2,56	Ru L α	4,01	Ca K β
2,62	Cl K α	4,03	Te L β
2,62	Mo L γ	4,09	Sc K α
2,68	Ru L β	4,13	Sn L γ
2,70	Rh L α	4,22	I L β
2,81	Cl K β	4,27	Cs L α
2,83	Rh L β	4,35	Sb L γ
2,84	Pd L α	4,46	Sc K β
2,95	Ar K α	4,47	Ba L α

ПРИЛОЖЕНИЕ
(продолжение)

Характеристические линии рентгеновского излучения

Энергия, кэВ	Характеристическая линия	Энергия, кэВ	Характеристическая линия
4,27	Cs L α	6,05	Ce L γ
4,35	Sb L γ	6,06	Gd L α
4,46	Sc K β	6,21	Sm L β
4,47	Ba L α	6,27	Tb L α
4,51	Ti K α	6,32	Pr L γ
4,57	Te L γ	6,50	Dy L α
4,62	Cs L β	6,40	Fe K α
4,65	La L α	6,46	Eu L β
4,80	I L γ	6,49	Mn K β
4,83	Ba L β	6,60	Nd L γ
4,84	Ce L α	6,71	Gd L β
4,93	Ti K β	6,72	Ho L α
4,95	V K α	6,89	Pm L γ
5,03	Pr L α	6,93	Co K α
5,04	La L β	6,95	Er L α
5,23	Nd L α	6,98	Tb L β
5,26	Ce L β	7,05	Fe K β
5,28	Cs L γ	7,18	Tm L α
5,41	Cr K α	7,18	Sm L γ
5,42	V K β	7,25	Dy L β
5,43	Pm L α	7,42	Yb L α
5,49	Pr L β	7,47	Ni K α
5,53	Ba L γ	7,48	Eu L γ
5,64	Sm L α	7,53	Ho L β
5,76	Nd L β	7,64	Co K β
5,79	La L γ	7,66	Lu L α
5,84	Eu L α	7,79	Gd L γ
5,89	Mn K α	7,81	Er L β
5,94	Cr K β	7,90	Hf L α
5,96	Pm L β	8,05	Cu K α

ПРИЛОЖЕНИЕ
(продолжение)

Характеристические линии рентгеновского излучения

Энергия, кэВ	Характеристическая линия	Энергия, кэВ	Характеристическая линия
8,10	Tm L β	10,36	Os L β
8,10	Tb L γ	10,52	Hf L γ
8,15	Ta L α	10,54	As K α
8,26	Ni K β	10,55	Pb L α
8,40	W L α	10,71	Ir L β
8,40	Yb L β	10,84	Bi L α
8,42	Dy L γ	10,90	Ta L γ
8,64	Zn K α	10,98	Ge K β
8,65	Re L α	11,07	Pt L β
8,71	Lu L β	11,13	Po L α
8,75	Ho L γ	11,22	Se K α
8,91	Os L α	11,29	W L γ
8,91	Cu K β	11,73	At L α
9,02	Hf L β	11,44	Au L β
9,09	Er L γ	11,68	Re L γ
9,17	Ir L α	11,73	As K β
9,25	Ga K α	11,73	Rn L α
9,34	Ta L β	11,82	Hg L β
9,43	Tm L γ	11,92	Br K α
9,44	Pt L α	12,03	Fr L α
9,57	Zn K β	12,10	Os L γ
9,67	W L β	12,21	Tl L β
9,71	Au L α	10,36	Os L β
9,78	Yb L γ	10,52	Hf L γ
9,89	Ge K α	10,54	As K α
9,89	Hg L α	10,55	Pb L α
10,01	Re L β	10,71	Ir L β
10,14	Lu L γ	10,84	Bi L α
10,26	Ga K β	10,90	Ta L γ
10,27	Tl L α	10,98	Ge K β

ПРИЛОЖЕНИЕ
(продолжение)

Характеристические линии рентгеновского излучения

Энергия, кэВ	Характеристическая линия	Энергия, кэВ	Характеристическая линия
11,07	Pt L β	13,83	Hg L γ
11,13	Po L α	13,88	At L β
11,22	Se K α	13,94	Np L α
11,29	W L γ	14,11	Kr K β
11,73	At L α	14,17	Sr K α
11,44	Au L β	14,28	Pu L α
11,68	Re L γ	14,29	Tl L γ
11,73	As K β	14,32	Rn L β
11,73	Rn L α	14,62	Am L α
11,82	Hg L β	14,76	Pb L γ
11,92	Br K α	14,77	Fr L β
12,03	Fr L α	14,94	Rb K β
12,10	Os L γ	14,96	Sr K β
12,21	Tl L β	14,96	Y K α
12,34	Ra L α	15,24	Ra L β
12,49	Se K β	15,25	Bi L γ
12,51	Ir L γ	15,71	Ac L β
12,61	Pb L β	15,74	Po L γ
12,65	Ac L α	15,76	Zr K α
12,65	Kr K α	16,20	Th L β
12,94	Pt L γ	16,25	At L γ
12,97	Th L α	16,62	Nb K α
13,02	Bi L β	16,70	Pa L β
13,29	Br K β	16,74	Y K β
13,39	Pa L α	16,77	Rn L γ
13,38	Au L γ	17,22	U L β
13,40	Rb K α	17,30	Fr L γ
13,45	Po L β	17,48	Mo K α
13,61	U L α	17,67	Zr K β
13,83	Hg L γ	17,75	Np L β

ПРИЛОЖЕНИЕ
(продолжение)

Характеристические линии рентгеновского излучения

Энергия, кэВ	Характеристическая линия	Энергия, кэВ	Характеристическая линия
17,85	Ra L γ	25,27	Sn K α
18,29	Pu L β	26,09	Cd K β
18,37	Tc K α	26,36	Sb K α
18,41	Ac L γ	27,28	In K β
18,62	Nb K β	27,42	Te K α
18,85	Am L β	28,49	Sn K β
18,98	Th L γ	28,61	I K α
19,27	Ru K α	29,73	Sb K β
19,57	Pa L γ	29,78	Xe K α
19,61	Mo K β	30,97	Cs K α
20,17	U L γ	30,99	Te K β
20,22	Rh K α	32,19	Ba K α
20,62	Tc K β	32,29	I K β
20,78	Np L γ	32,29	Xe K β
21,18	Pd K α	33,44	La K α
21,42	Pu L γ	34,72	Ce K α
21,66	Ru K β	34,98	Cs K β
22,07	Am L γ	36,03	Pr K α
22,16	Ag K α	36,38	Ba K β
22,72	Rh K β	37,36	Nd K α
23,17	Cd K α	37,8	La K β
23,81	Ag K β	38,72	Pm K α
23,82	Pd K β	39,26	Ce K β
24,21	In K α	40,12	Sm K α

Учебное издание

ЖЕРИН Иван Игнатьевич
АМЕЛИНА Галина Николаевна
ЕГОРОВ Николай Борисович
ВОДЯНКИН Алексей Юрьевич
УСОВ Владимир Федорович

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ

Учебное пособие

Под редакцией *И.И. Жерина*

Редактор	С.П. Барей
Компьютерная верстка	В.П. Аршинова
Дизайн обложки	О.Ю. Аршинова, О.А. Дмитриев

Подписано к печати 05.11.2009. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 7,96. Уч.-изд.л. 7,21.
Заказ 1482-09 Тираж 75 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



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