

Определение
редких
и радиоактивных
элементов
в минеральном
сырье

Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье

Под редакцией Г. В. ОСТРОУМОВА



Москва «Недра» 1983



Определение редких и радиоактивных элементов в минеральном сырье. Под ред. Г. В. Остроумова/Л. И. Земцова, Н. А. Степанова, Е. И. Железнова и др. М., Недра, 1983. 252 с.

Рассмотрен анализ минерального сырья на скандий, редкие земли, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам, рений, а также уран, радий, торий и их изотопы. Для каждого из них приведены геолого-минералогическая и аналитическая характеристики. Описаны современные методы их определения в различных геологических объектах. Указана оптимальная область применения каждого метода.

Для геологов, минералогов и других специалистов, занимающихся изучением состава минерального сырья, в качестве справочного и методического руководства, а также для научно-технического персонала аналитических лабораторий геологической службы.

Табл. 19, ил. 3, список лит.— 50 назв.

Авторы:

Л. И. Земцова, Н. А. Степанова, Е. И. Железнова, Т. К. Бахматова, Ю. И. Мерисов, Г. И. Шманенкова, М. Б. Ширяева, Л. И. Полуфанова, Г. А. Волкова, Л. П. Волкова, З. А. Соколова

Рецензент — канд. хим. наук *Л. Н. Любимова* (Миннео СССР)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей книга является методическим руководством по определению скандия, редкоземельных элементов, циркония, гафния, тантала, ниобия, молибдена, вольфрама, ренгия, урана, тория, радия в минеральном сырье. В книгу наряду с методиками, утвержденными Министерством геологии СССР, включены методики, широко проверенные на практике и, по мнению авторов, заслуживающие внимания.

Материал в книге изложен по группам периодической системы Д. И. Менделеева, начиная с третьей (Sc, PЗЭ) и кончая седьмой (Re). В последние разделы вынесены радиоактивные элементы — уран, торий, радий, — что обусловлено специфичностью их свойств. Радий рассматривается после тория и урана в связи с его меньшей значимостью.

Описанию каждого элемента посвящен отдельный раздел. Исключение составляют редкоземельные элементы и элементы-аналоги — тантал, ниобий и цирконий, гафний, — свойства которых целесообразно было рассмотреть вместе. В отдельный раздел вынесены методики определения низких содержаний молибдена и вольфрама из одной навески, так как разделение этих методик по элементам противоречит логике их разработки и цели применения (решение геохимических задач).

Практическим методикам определения элементов предпосланы их минералого-геохимическая и аналитическая характеристики. Это позволяет определить круг конкретных вопросов, стоящих перед аналитиком на различных стадиях геохимических, геологических и технологических работ, а также учесть особенности поведения элементов. При характеристике методик выделены те параметры, с учетом которых можно выбрать из них оптимальную для решения поставленной задачи. Большая часть методик предназначена для рядового анализа (III категория точности), случаи отклонения от III категории оговорены особо.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. Н. Любимовой за ценные советы, сделанные при прочтении рукописи; В. Л. Шашкину, И. В. Сорокину, Н. Т. Батовой, В. С. Воробьеву, А. С. Авдоницу, Г. Н. Цамеряну, С. М. Пржицалговскому за оказанные консультации, а также Т. А. Буткиной и М. Ю. Рыковой за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

1. СКАНДИЙ

1.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СКАНДИЯ

Кларк скандия сравнительно высок — $1,0 \cdot 10^{-3} \%$, но элемент чрезвычайно рассеян. Собственно скандиевых минералов два: тортвейтит $(Sc, Y)_2[Si_2O_7]$, стерреттит $Sc(PO_4) \cdot 2H_2O$; их разновидности — бифанамит, кольбекит и бацит. Встречаются они крайне редко.

В виде изоморфной примеси скандий может входить в вольфрамит, касситерит, браннерит, самарскит, пирохлор, ксенотим, циркон, мусковит и многие другие минералы редких элементов. Содержание скандия в них составляет около $n = 0,0n \%$ Sc_2O_3 . Более низкие содержания скандия наблюдаются в породообразующих минералах и горных породах. Для изверженных пород характерно увеличение содержания скандия от щелочных, кислых и среднекислых пород к основным и ультраосновным (например, нефелиновые сиениты, граниты, диориты — габбро, пироксениты). Содержание скандия в осадочных и метаморфических породах также неодинаково. Более высокие концентрации скандия — в бокситах, темных углистых сланцах, золах углей, костных остатках рыб, некоторых гнейсах, амфиболитах, фосфоритах. В известняках, доломитах скандия значительно меньше. В сульфидах, магнетитах, флюоритах содержание скандия часто менее $0,000 n \%$.

Основными сырьевыми источниками скандия могут быть отходы уранового, вольфрамового и оловянного производств, перспективными источниками являются бокситы, редкометальное сырье, фосфатные руды [34].

При анализе минерального сырья обычно требуется определение содержаний скандия $10^{-4} — 10^{-1} \%$. Реже определяют закладочные содержания скандия (много меньше $10^{-3} \%$) и выполняют анализ мономинеральных фракций.

1.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СКАНДИЯ

Скандий — химический элемент побочной подгруппы третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 21, атомная масса 44,956.

В природе известен один стабильный изотоп скандия ^{45}Sc . Основная степень окисления скандия соответствует +3. Атомный радиус скандия 0,164 нм, ионный радиус Sc^{3+} 0,083 нм. Последний близок по своему значению к ионным радиусам Mg, Al, Ca, Mn, Fe, V, Zr, Hf, PЗЭ, Th, U, что в значительной степени определяет геохимию скандия и сходство в ряде химических свойств с перечисленными элементами [33]. Ближайшие аналоги скандия — редкоземельные элементы и алюминий.

Соли скандия гидролизуются в водном растворе легче, чем РЗЭ, но слабее, чем соли алюминия. В растворах с $\text{pH} < 3$ ион скандия гидратирован $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, но не гидролизован. При более высоких значениях pH появляются гидролизованные формы, которые легко полимеризуются. Степени гидролиза и полимеризации зависят от pH среды, температуры и концентрации ионов скандия. Выделение ионов скандия из раствора начинается при pH 4,9 и заканчивается при pH 8,5 [2, 34]. $\text{PP}_{\text{Sc}(\text{OH})_3}$ порядка 10^{-33} . Гидроксид скандия имеет амфотерные свойства с преобладанием основных, поэтому гидrolитическое выделение скандия возможно из сильнощелочных растворов. Константа гидролиза $5 \cdot 10^{13}$.

Способность к комплексообразованию у скандия выражена сильнее, чем у РЗЭ и алюминия. В этом отношении он близок к Ti, Zr, Th. Известны комплексные соединения скандия с фторид-, фосфат-, сульфат-, роданид-, карбонат-, оксалат-ионами и др. Первые три способны значительно влиять на равновесие реакций комплексообразования скандия с органическими реагентами.

Методы определения

Скандий в природных материалах определяют преимущественно спектральным и нейтронно-активационным методами. Обычно определение проводят попутно с лантаноидами.

Определение скандия химическими методами затруднено, так как элемент не имеет ярко выраженных индивидуальных свойств, проявляя аналитическую близость с Al, Fe, Ti, Zr, РЗЭ, Th и др. Только достаточно полно разработанный комплекс приемов выделения скандия или отделения его от сопутствующих компонентов позволяет создавать методы, основанные на взаимодействии скандия с выбранными для его определения реагентами.

Нейтронно-активационный метод. При облучении скандия в потоке тепловых нейтронов ядерного реактора образуется радиоактивный изотоп ^{46}Sc с периодом полураспада $T_{1/2}$ 83,8 дня, гамма-излучение которого имеет линии с энергией 889 и 1120 кэВ. При использовании полупроводниковых детекторов, имеющих высокую разрешающую способность, при анализе горных пород, а также многих рудных и породообразующих минералов (касситериты, вольфрамиты, цирконы, пироксены, кварц и др.) помех определению скандия практически нет. Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) с успехом применяют при определении содержаний Sc 10^{-6} % и более. Разнообразие состава анализируемых объектов ухудшает нижнюю границу определяемых содержаний скандия (C_n). Например, для магнетитов и сульфидных материалов C_n равна 10^{-4} %. Нейтронно-активационное определение с радиохимическим выделением Sc позволяет расширить круг анализируемых материалов, снизив C_n до 10^{-7} % Sc.

Метод незаменим при проведении геохимических исследований.

Рентгеноспектральный метод. Рентгеновский характеристический спектр скандия K -серии находится в сравнительно длинноволновой области спектра (0,33 нм). Излучение такой длины волны сильно поглощается воздухом, поэтому для определения Sc необходимы вакуумные рентгеновские аппараты. Величина C_n составляет $5 \cdot 10^{-4} \% Sc$. Метод не вошел широко в практику работы производственных лабораторий, однако простота и экспрессность анализа делают его перспективным.

Спектральный метод. Эмиссионный спектральный метод широко применяется для определения Sc при содержании от $n \cdot 10^{-4} \%$ до 0,1 %. Источником возбуждения служит дуга постоянного или переменного тока. Дуговой спектр скандия немногочислен. В области спектра 247,0—350,0 нм содержится около 70 линий. Для определения используют линии II 335, 373, 337, 215, 361, 384, 424, 683. Наиболее интенсивные из них — первые две. В ряду летучести оксидов в угольной дуге скандий находится в конце ряда летучести, однако он начинает поступать в плазму дуги одновременно со среднелетучими элементами (Fe, Co, Ni, Al, Ca, Mg, Si). После освобождения расплава от этих элементов он продолжает испаряться в пламя с PЗЭ, Zr, Hf, Nb, Ta, Re и другими труднелетучими металлами. Поэтому скандий можно определять как с той, так и с другой группой элементов. Эмиссионный спектральный метод высокочувствителен и производителен.

Определение скандия возможно также пламенно-фотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Однако они уступают другим методам по чувствительности и избирательности.

Гравиметрический метод. Весовой формой при определении скандия обычно является оксид Sc_2O_3 , который получают прокаливанием гидроксида скандия или его солей с органическими кислотами. В качестве осадителей используют аммиак, пиридин, оксехинолин, фитиновую кислоту и т. д. Реагенты малоизбирательны, более других селективно выделение Sc тартратом аммония. Метод используют для определения скандия в присутствии ограниченного числа примесей при содержании Sc от 0,1 % и более.

Титриметрический метод. Ионам скандия в растворе свойственна только одна степень окисления, поэтому прямые окислительно-восстановительные методы его определения отсутствуют. Титриметрические методы получили развитие с появлением комплексонометрии. Наиболее широко используют титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА). Металл-индикаторами служат мурексид (рН 3,0—7,5), ализариновый красный и торон (рН 4,5—6,5), ксиленоловый оранжевый (рН 2,0—2,5), арсеназо (рН 4—5). Предпочтительнее следует отдавать индикаторам, имеющим переход окраски при рН менее 3, так как в этом случае скандий в растворе находится в виде негидролизованного иона Sc^{3+} . В этой среде снижается также влияние сопутствующих элементов.

При анализе природных объектов комплексонометрический метод в силу его невысокой избирательности и низкой чувствительности (C_n — 0,01 % Sc) не применяют.

Комплексонометрическое титрование Sc с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора положено в основу методик определения скандия в Sc_2O_3 , ScF_3 и других соединениях (ГОСТ 10398—76).

Фотометрический метод. Известно более 100 реагентов, взаимодействующих со скандием с образованием соединений, пригодных для фотометрического определения. На основе многих из них разработаны схемы анализа горных пород, почв, вод и минералов. Однако даже наиболее селективные реагенты, такие, как ксиленоловый оранжевый (рН 2,0; коэффициент молярного поглощения ϵ равен $2,9 \cdot 10^4$), ДОТРИХАФ (рН 4,9; $\epsilon = 2,7 \cdot 10^4$), сульфоназо (рН 5,0; $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$), в значительной степени реагируют с Al, Ti, Th и др. элементами. В сравнении с ними по избирательности имеет преимущество недавно предложенный реагент группы диоксиазосоединений — сульфонитразо Р (рН менее 2, ϵ около $2,0 \cdot 10^4$). В экстракционно-фотометрическом варианте определению не мешают значительные количества Al, Th, PЗЭ.

Фотометрический метод определения скандия охватывает весь диапазон обычно определяемых содержаний (10^{-4} — 10^{-1} % Sc). Перспективным представляется определение высоких содержаний (более 1,0 %) скандия фотометрическим методом. Отделение мешающих элементов при этом значительно упрощается вследствие малой величины анализируемой навески. Точность обеспечивают строгим соблюдением требований к проведению цветных реакций и измерению абсорбции растворов.

Флуориметрический метод. Флуориметрические реагенты на скандий многочисленны (морин, 5,7-дихлороксихинолин, нафталгидразид анисовой кислоты и др.). Они позволяют определять скандий при содержании $n \cdot 10^{-5}$ % и больше. Однако реагенты не отличаются высокой избирательностью, поэтому требуется тщательное отделение мешающих элементов. На природных материалах с содержанием в них Sc менее 0,000 n % не проверены.

Методы отделения и концентрирования

При определении скандия в природных материалах для отделения его от макроосновы анализируемого образца (горной породы, руды, минерала) используют в основном методы гидролитического осаждения. Исключение составляют элементы, гидроксиды которых полностью (Fe, Ti, Zr, Hf, PЗЭ, Th) или частично (Sn, Pb, Al, As, Sb, Re, Se, Te, Be, In) соосаждаются со скандием. Перечисленные элементы отделяют экстракционными методами или выделением скандия органическими осадителями.

Осаждение. В анализе минерального сырья осаждение скандия связано с выделением микроколичеств элемента, а следовательно, проводится в присутствии коллектора.

При гидролитическом выделении скандия аммиаком, щелочами, пиридином его отделяют соответственно от щелочных и щелочноземельных элементов; от алюминия, фосфора и других ам-

фотерных и кислотообразующих элементов (Mo, W, V, Cr, F, S, Si, B); от элементов, образующих растворимые комплексные соединения общего вида $Me (Pug)_2^2$, где Me — Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, а Pug — пиридин). Осаждение проводят избытком аммиака (рН около 8), щелочи (до 1M NaOH, KOH) или добавлением пиридина (рН около 6) в присутствии соосадителя Fe(III). Для удержания в растворе больших количеств Nb и Ta при осаждении скандия сильными основаниями добавляют H_2O_2 . В этом случае в растворе остается также большая часть титана, олова.

Соосаждая скандий с тартратом аммония-нитрида, отделяют умеренные количества РЗЭ цериевой группы, Fe, Al, Mn, Ti, Th, Zr и Hf. Повышенные содержания сопутствующих элементов препятствуют полноте выделения осадка. Осаждение проводят из растворов 20 %-ных по виннокислому аммоний и 0,5—1M по NH_4OH .

Иодат калия из 20 %-ного раствора HNO_3 осаждает как миллиграммовые, так и микрограммовые (соосадитель Hg) количества тория. Скандий остается в растворе.

В рассмотренных методах потери скандия не превышают 1—5 отн. %.

Экстракция. В аналитической химии скандия этот способ занимает особо важное место. С помощью его скандий отделяют практически количественно от Fe, Ti, Zr и многих других элементов в широком диапазоне их содержаний, извлекая органическими экстрагентами скандий или сопутствующие компоненты анализируемого объекта в виде комплексных соединений. Роданид скандия экстрагируют диэтиловым эфиром из 0,5—1M HCl. Количественно отделяются Th, РЗЭ, Fe (II), Mg, Ca, Mn, в значительной степени — Ti, Zr, U (VI). Большие количества Fe (III) лучше предварительно удалять. Экстрагируемость комплекса снижают ионы PO_4^{3-} и SO_4^{2-} .

Трибутилфосфатом (ТБФ) отделяют скандий от РЗЭ, Be, Al, Cr (III), экстрагируя его хлорид из 10—12M HCl. Предварительно удаляют Zr и повышенные содержания Fe, Ti, Th.

Экстракция теноилтрифторацетоната скандия из соляно- или азотнокислых растворов (рН 1,3—1,5) ксилолом хорошо зарекомендовала себя как способ отделения от иттрия — коллектора в тартратном осаждении.

В виде тройного комплекса скандий-йодид-диантипирилметан скандий отделяют от РЗЭ, Al, Fe, Mg, Ca, Ba, Zn, Be, Cr, Mn, Co, Ni, извлекая его из 0,5M HCl в смесь хлороформа и бензола. Мешают большие количества Ti.

Экстракцией раствором масляной кислоты в изобутаноле отделяют Sc от Fe, Al, Ti, Zr, Be, Nb, Ta, Mo, W, Ca, Mn при рН 4,7—5,7 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя легкогидролизующихся элементов и от РЗЭ при рН 4,0—4,4.

Сопутствующие элементы отделяют от скандия преимущественно из солянокислых растворов экстракцией их в органические растворители (эфиры, хлороформ, спирты) в виде хлоридов (Fe),

купферонатов (Ti, Zr, Hf, Fe, V, Ga, Sn, Mo, Sb, Bi, U) и комплексов с арсеназо III или торонем (Th).

Ионообменное отделение. Хроматографические способы отделения и концентрирования трудоемки и длительны. Их обычно сочетают с приемами осаждения или экстракции. Метод мало распространен в анализе минерального сырья.

Способы вскрытия

Предложены разные способы вскрытия природных образцов, в которых определяют скандий.

Силикатные породы, золы углей и алюминийсодержащее сырье разлагают смесью HF и H₂SO₄, реже HF и HClO₄, иногда одной HF. Сухой остаток, как правило, растворяют при нагревании в HCl.

Фосфаты и карбонаты вскрывают HCl в присутствии HNO₃, фториды — дымлением с H₂SO₄. Сульфиды разлагают последовательно в HCl, HNO₃ и H₂SO₄, тортвейтит — в HF [2, 12]. Во всех рассмотренных случаях, если образец полностью не растворился, следует контролировать остаток на присутствие в нем Sc, прибегая к более «жесткому» вскрытию.

Основным способом перевода в раствор скандийсодержащих материалов следует считать сплавление. В качестве плавней используют смесь Na₂CO₃ и Na₂B₄O₇; KOH, NaOH и их смесь с Na₂O₂, KHF₂ и K₂S₂O₇. Сплавлением вскрывают вольфрамиты, касситериты, цирконы, титанаты и тантало-ниобаты [12]. Чаше других для разложения применяют смесь соды и буры. Метод обеспечивает не только полное вскрытие многих природных объектов (силикаты, цирконы, касситериты и др.), но и отделение скандия от Si, Al, F, P, S, U и Mo, которые в некоторых схемах анализа оказывают мешающее влияние. Потери Sc на стадии выщелачивания не превышают 5 отн. %. При работе с большими навесками образцов, в значительной степени обогащенных кремнием или фтором, последние следует предварительно удалить смесью HF и H₂SO₄. Тортвейтит растворяют в HF, сплавляют с Na₂CO₃, переводят в карбиды взаимодействием навески пробы с углеродом при высокой температуре. Карбиды затем растворяют в HCl.

1.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ*

1.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1.3.1.1. Определение скандия с радиохимическим выделением

Методика разработана Б. А. Бахматовым, С. М. Ляпуновым, А. И. Чувиловой (ИМГРЭ) и рекомендована для определения скандия в магнетите и сульфидах при содержании более 10⁻⁴ % Sc.

* Методики определения скандия наряду с другими элементами изложены в разделах 2.3.1.1. и 2.3.2.1 и 3.3.1.

Методика предусматривает активацию скандия в потоке нейтронов ядерного реактора, отделение сопутствующих элементов и регистрацию радиоактивного распада изотопа ^{46}Sc гамма-спектрометром с Ge(Li) -детектором. Идентификацию изотопа проводят по гамма-квантам с энергией 889 кэВ. Определению низких содержаний скандия мешает комптоновский фон, создаваемый излучением ^{59}Fe и ^{60}Co . Железо отделяют экстракцией его диэтиловым эфиром из 6М HCl . Затем из того же раствора смесью бензола и эфира экстрагируют кобальт в виде комплекса с 1-нитрозо-2-нафтолом.

Навески проб по 0,1 г упаковывают в алюминиевую фольгу и вместе с образцами сравнения облучают в течение 6 ч в ядерном реакторе потоком нейтронов плотностью $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^2$. В качестве образцов сравнения используют нанесенный на фильтровальную бумагу стандартный раствор скандия.

Пробы выдерживают 15—20 дней для распада короткоживущих изотопов, затем переносят в стаканы вместимостью 100 мл. Добавляют в качестве «носителя» по 250 мкг неактивного скандия, приливают по 15—20 мл HCl (1,19)* и упаривают на умеренно нагретой песчаной бане до 5—7 мл. Добавляют 5 мл HNO_3 и продолжают упаривать раствор до 2—3 мл, затем приливают 3 мл H_2SO_4 (1:4) и нагревают до прекращения выделения паров SO_3 . Сухой остаток растворяют в 7—10 мл горячей 6М HCl и той же кислотой переводят в пробирки с притертыми пробками, доводя объем до 15 мл. Раствор охлаждают до 10—15 °С и экстрагируют в течение 30 с хлорид железа (III) 10 мл диэтилового эфира, насыщенного HCl . Экстракцию повторяют. Эфирные вытяжки, содержащие практически все ^{59}Fe , отбрасывают.

К водной фазе добавляют 2 мл 2 %-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола в уксусной кислоте (1:1) и перемешивают. Через 15—20 мин приливают 2 мл 10 %-ного раствора хлорного железа в HCl (1:1) и встряхивают в течение 1 мин с 10 мл смеси (2:1) бензола с эфиром, насыщенным соляной кислотой. В отсутствие железа (III) степень извлечения кобальта снижается. Добавляют 0,5 мл 2 %-ного раствора 1-нитрозо-2-нафтола и повторяют экстракцию. Органическую фазу отбрасывают, а водную переносят в стакан для измерения активности.

Условия измерения активности раствора и расчет содержаний аналогичны приведенным в разделе 3.3.1.

1.3.2. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

1.3.2.1. Экстракционно-фотометрическое определение скандия с сульфонитразо Р

Методика разработана Т. К. Бахматовой, В. А. Ершовой (Инструкция ИСАМ № 190-Х) и рекомендована для определения

* Здесь и далее в аналогичных случаях в скобках указана плотность (в г/см^3).

скандия в основных типах изверженных и осадочных пород в интервале содержания $1 \cdot 10^{-4} - 0,1 \%$.

Скандий образует в слабокислой среде окрашенное комплексное соединение с сульфонитразо Р. Максимум светопоглощения комплекса находится при 560 нм. Реакцию проводят в солянокислой среде при $\text{pH } 1,7 \pm 0,1$. Комплекс устойчив в течение суток. С целью повышения избирательности метода образовавшийся комплекс экстрагируют бутиловым спиртом в виде простой соли дифенилгуанидина. Перед добавлением сульфонитразо Р в раствор вводят аскорбиновую кислоту для восстановления Fe (III) и тиомочевину для связывания Cu (II).

Раствор, подготовленный для выявления окраски комплекса, должен содержать меньше 50 мг Са, 20 мг Na и К, 10 мг Mg, 5 мг Fe II, 2 мг Al, 0,7 мг S, 0,4 мг P, 0,05 мг F и Th. Большие количества этих элементов занижают результаты определения скандия. В растворе не должно быть более 20 мкг V; 10 мкг Cu, Ga, Sn, U; 5 мкг Ti, 2 мкг Zr; 1 мкг Mo, так как при больших содержаниях этих элементов результаты определения скандия будут завышены. Присутствие в растворе органических веществ и значительных количеств кремния ухудшает воспроизводимость анализа.

Для отделения скандия от Al, P, S, U, Mo, W, V, Na, K, F его соосаждают с гидроксидами Fe, Ti, Zr и основными карбонатами на стадии выщелачивания водой сплава пробы со смесью соды и буры. Для отделения Са, Mg и большей части Cu скандий соосаждают с гидроксидами Fe, Ti, Zr аммиаком. Экстракцией хлороформом отделяют купферонаты Fe, Ti, Zr, Ga, Sn, оставляя скандий в водной фазе. При содержании тория в растворе более 50 мкг извлекают бутиловым спиртом комплекс тория с арсеназо III.

Навеску 0,02—1,0 г разлагают в платиновой чашке смесью кислот HNO_3 , H_2SO_4 (1:1) и HF (соответственно 5,5 и 15 мл). К сухому остатку прибавляют 3—6 г смеси соды и буры (2:1) и сплавляют в течение 10—15 мин при 850—900 °С. Вращением чашки распределяют сплав тонким слоем по дну и стенкам ее. Чашку опускают в стакан вместимостью 300—400 мл, куда предварительно налито 150 мл горячей воды. Выщелачивание сплава проводят на бане. Чашку вынимают из стакана и обмывают горячей водой над основным раствором. Раствор кипятят 3—5 мин, дают осадку отстояться в теплом месте и фильтруют через плотный фильтр. Осадок промывают несколько раз 1%-ным раствором NaCl и растворяют 15—20 мл горячей HCl (1:1), собирая фильтрат в стакан, в котором проводили растворение сплава. Фильтр промывают горячей подкисленной водой, доводят объем раствора до 100—150 мл и кипятят 10—15 мин для разрушения карбонатов. К горячему раствору добавляют 10%-ный NH_4OH до слабого запаха для осаждения гидроксидов. Осадок коагулируют, отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 2—3 раза 2%-ным раствором NH_4Cl . Осадок растворяют на фильтре 40—50 мл горячей HCl (1:8). Остывший раствор количественно переносят в де-

лительную воронку на 150—200 мл, приливают 30 мл хлороформа, 5—10 мл 6 %-ного водного раствора купферона (очищенного перекристаллизацией) и сразу экстрагируют в течение 30 с. Органический слой отбрасывают, водную фазу два раза промывают хлороформом по 15 мл. Если водный раствор останется окрашенным, то добавляют еще 5 мл раствора купферона и снова проводят экстракцию и промывку. Тщательно отделяют хлороформ. К водной фазе добавляют 25 мл бутилового спирта, 5 мл 0,1 %-ного водного раствора арсенazo III и экстрагируют 30 с. Если тория менее 50 мкг, эту операцию опускают. Водный слой сливают в фарфоровый тигель вместимостью 90 мл, добавляют 2 мл HNO_3 (1,40), упаривают раствор до 30—40 мл. Накрывают тигель воронкой со срезанным концом и выпаривают раствор досуха, добавляя через каждые 20—30 мин по 2 мл HNO_3 . Тигель с сухим остатком прокалывают в муфеле при 500 ± 50 °С в течение 15 мин, охлаждают, приливают 5 мл HCl (1:8) и выпаривают досуха на водяной бане. К сухому остатку приливают 45 мл объединенного реагента. Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 25 мл н-бутилового спирта. Пипеткой Мора вместимостью 5 мл добавляют 0,025 %-ный раствор сульфонитразо Р и экстрагируют 30 с (последний реагент добавляют непосредственно перед экстракцией). Водный слой сливают, а органический пропускают через сухой фильтр в сухой стакан и измеряют абсорбцию при 560 нм в кювете с длиной слоя 5 см. Раствором сравнения служит экстракт реагента. Содержание скандия определяют по градуировочному графику. Градуировочный график строят в интервале концентраций 1—20 мкг Sc в фотометрируемом растворе. В делительные воронки наливают по 30 мл HCl (1:8), по 1 мл раствора FeCl_3 (20 мг Fe в 1 мл); стандартный раствор скандия, доливают HCl (1:8) до 50 мл, добавляют 5 мл купферона, экстрагируют хлороформом и далее продолжают по ходу анализа.

Специальные реактивы. 1. Сульфонитразо Р, 0,025 %-ный раствор. Точную навеску препарата растворяют в буферном растворе $\text{HCl}-\text{KCl}$ с рН 1,7.

2. Буферный раствор $\text{HCl}-\text{KCl}$ с рН $1,7 \pm 0,1$. В мерном цилиндре смешивают 100 мл 0,2М раствора KCl ; 42 мл 0,2М HCl и доливают водой до 400 мл.

3. Объединенный реагент. Готовят в день фотометрирования скандия, смешивая следующие компоненты (из расчета на одну пробу): 38 мл буферного раствора, 5 мл маскирующих агентов (свежеприготовленного водного раствора 4 %-ного по тиомочевине и 0,4 %-ного по аскорбиновой кислоте) и 2 мл раствора дифенилгуанидина (навеску 24 г растворяют в 100 мл 1М HCl , нерастворившийся осадок отфильтровывают). Устанавливают рН 2—3 по индикаторной бумаге.

4. Стандартный раствор скандия. Навеску оксида скандия 0,1534 г помещают в стакан вместимостью 300 мл, приливают 170 мл HCl (1:1), покрывают стеклом и кипятят до полного растворения оксида скандия. Остывший раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают водой до метки. В 1 мл раствора (~ 1 М по HCl) содержится 100 мкг скандия. 10 мл раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают водой до метки. В 1 мл этого раствора (0,1М по HCl) содержится 10 мкг скандия.

2. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

При изложении материалов этой главы термином «редкоземельные элементы» мы обозначаем La, лантаноиды и Y. Лантаноиды (Ln) — это четырнадцать следующих за La элементов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), у которых последовательно заполняется 4f-оболочка. Лантаноиды характеризуются чрезвычайной близостью химических и физических свойств, вследствие чего занимают вместе с La одну клетку в третьей группе шестого периода периодической системы Д. И. Менделеева. Элемент Y расположен в третьей группе пятого периода.

Основные характеристики атомов и ионов РЗЭ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Конфигурация внешних электронов атомов и ионов РЗЭ и радиусы их ионов

Элемент	Порядковый номер	Электронные уровни внешних оболочек атомов и ионов РЗЭ		Ионный радиус Me^{3+} , нм
		Me^0	Me^{3+}	
Иттрий	39	$4d-5s^2$	—	0,088
Лантан	57	$5d-6s^2$	—	0,1062
Церий	58	$4f^2-6s^2$	4f	0,1034
Празеодим	59	$4f^3-6s^2$	4f ²	0,1013
Неодим	60	$4f^4-6s^2$	4f ³	0,0995
Самарий	62	$4f^6-6s^2$	4f ⁵	0,0964
Европий	63	$4f^7-6s^2$	4f ⁶	0,0950
Гадолиний	64	$4f^7-5d6s^2$	4f ⁷	0,0938
Тербий	65	$4f^9-6s^2$	4f ⁸	0,0923
Диспрозий	66	$4f^{10}-6s^2$	4f ⁹	0,0908
Гольмий	67	$4f^{11}-6s^2$	4f ¹⁰	0,0894
Эрбий	68	$4f^{12}-6s^2$	4f ¹¹	0,0810
Тулий	69	$4f^{13}-6s^2$	4f ¹²	0,0869
Иттербий	70	$4f^{14}-6s^2$	4f ¹³	0,0859
Лютеций	71	$4f^{14}-5d6s^2$	4f ¹⁴	0,0848

2.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЗЭ

Среднее суммарное содержание РЗЭ в земной коре составляет около 0,01 %, из них доля РЗЭ с четными номерами около 80 %.

Содержание отдельных РЗЭ в породах составляет (в 10^{-3} %): в основных — Y, Nd, La — 2—2,7, Sm, Ce, Pr, Ho, Gd, Dy, Er, Yb, Eu — 0,5—0,1, Tm, Lu, Tb — 0,02—0,08; в кислых — Ce — 100, La, Nd, Y, Pr — 6—1, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Tb, Eu, Ho, Lu — 0,9—0,1; Tm — 0,05; в осадочных (глины, сланцы) — Ce, Y, La, Nd — 5—2,

Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Ho, Eu, Pr — 0,6—0,1, Tb, Lu, Tm — 0,09—0,025.

Редкоземельные элементы входят в состав различных минералов. Известно более 200 минералов, содержащих РЗЭ в количествах 0,01 %, и около 60 минералов, содержание РЗЭ в которых более 5—8 % (силикаты, карбонаты, оксиды, фосфаты, фториды и др.). Как правило, РЗЭ встречаются совместно. Однако в отдельных минералах обычно преобладает та или иная группа РЗЭ. Условно принято выделять две главные природные ассоциации — цериевые минералы, в которых преобладают La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, и иттриевые, в которых преобладают Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu.

В общей массе РЗЭ доля элементов цериевой подгруппы в земной коре составляет около 80 %. Минералы, содержащие в преобладающих количествах элементы цериевой или иттриевой группы, принято называть селективными. Ряд минералов, которые называют комплексными, содержит в переменных количествах все РЗЭ. К селективным цериевым минералам относят бастнезит, паризит, лопарит, монацит, к селективным иттриевым — ксенотим, поликраз, эвксенит. Основными промышленными минералами для извлечения РЗЭ служат фторкарбонаты (бастнезит и паризит), фосфаты (ксенотим, монацит, рабдофанит) и сложные оксиды (лопарит, кнопит), из которых попутно с РЗЭ извлекают Ta, Nb, Th, U и другие элементы. Состав рудных минералов, из которых в настоящее время получают основное количество РЗЭ, приведен ниже:

	Содержание полезных компонентов, %
Монацит (Ce, La...) PO_4	Ln_2O_3 50—68; Y_2O_3 до 5; ZrO_2 до 7; TiO_2 до 35; U 0,1—0,3; ThO_2 23
Бастнезит (Ce, La, Pr...) CO_3F	CeO_2 36,9—40,5; (La, Nd, Pr) $_2O_3$ 36,3
Эвксенит (Y, Er, Ce, U, Pb, Ca...)(Nb, Ta, Ti) $_2(O, OH)_6$	Nb_2O_5 18,3—33; Ta_2O_5 1,0—25,0; TiO_2 17—26,4; UO_2 2,0—16,0; UO_3 до 12,0; ThO_2 1,5—4,7; (Y, Er...) $_2O_3$ 16,3—28,8; CeO_2 0,4—9,5
Лопарит (Na, Ca, Ce, La...)(Ti, Nb) O_3	TiO_2 39,2—40; CeO_2 , La_2O_3 32—34; Nb_2O_5 + Ta_2O_5 8—10; ThO_2 0,5—0,6

Поскольку большая часть природных соединений РЗЭ мало растворима (карбонаты, фосфаты, фториды, силикаты), то миграционная способность РЗЭ относительно мала.

Задачи определения РЗЭ в природных объектах связаны как с необходимостью выявления промышленного сырья для извлечения РЗЭ, так и с геохимическими исследованиями. В зависимости от решаемой задачи бывает необходимо определение от сотых долей процента до целых процентов суммы РЗЭ и определение от 10^{-6} % до целых процентов индивидуальных РЗЭ.

2.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЗЭ

Количество изотопов у РЗЭ различно, нечетные РЗЭ состоят из одного-двух изотопов, четные — из четырех — семи. Пять лантаноидов (La, Ce, Nd, Sm и Lu) имеют естественные радиоактивные

изотопы. Прометий не имеет стабильных изотопов. В природе он встречается в урановых рудах как продукт самопроизвольного распада урана. Содержание прометия в земной коре очень мало. В дальнейшем проблемы его определения обсуждаться не будут. Внешние электронные оболочки атомов РЗЭ имеют идентичное строение, что определяет сходство их поведения в химических реакциях. Ионные радиусы РЗЭ изменяются незначительно (см. табл. 1), причем в ряду лантаноидов — монотонно уменьшаются (эффект лантаноидного сжатия).

РЗЭ являются сильно электроположительными элементами. Основная степень окисления РЗЭ +3. В определенных условиях некоторые РЗЭ могут быть в степени окисления +2 (Eu, Sm, Yb), другие +4 (Ce, Pr, Tb). Наиболее устойчивые ионы Me^{2+} и Me^{4+} образуют элементы, приобретающие при этом электронные конфигурации f^0 , f^7 , f^{14} .

Основность гидроксидов лантаноидов в степени окисления +3 уменьшается при переходе от лантана к лютецию. Соли РЗЭ в водных растворах гидролизуются незначительно. Гидроксиды РЗЭ осаждаются в интервале pH 6—8,5 и нерастворимы в избытке аммиака и в растворах щелочей. РЗЭ образуют малорастворимые соединения с $C_2O_4^{2-}$, F^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} . Из перечисленных соединений наиболее применимы для выделения РЗЭ оксалаты и фториды РЗЭ. Комплексные соединения, образующиеся в растворах минеральных кислот, малоустойчивы. Более прочные комплексы РЗЭ образуют с органическими аддендами, в особенности с многоосновными оксикислотами (лимонная, винная) и аминокислотами (ЭДТА). Устойчивость (рК) комплексных соединений РЗЭ увеличивается с уменьшением радиуса РЗЭ.

Различие в основности и устойчивости комплексных соединений, а также способность некоторых РЗЭ образовывать ионы Me^{2+} или Me^{4+} используют при определении и разделении РЗЭ.

Методы определения РЗЭ

Индивидуальные РЗЭ в пробах сложного химического состава успешно определяют физическими методами анализа. Так, методы эмиссионного спектрального анализа позволяют определять индивидуальные РЗЭ в минеральном сырье при их содержании 10^{-3} % и более, нейтронно-активационный метод используют для определения некоторых РЗЭ от 10^{-6} %. Метод искровой масс-спектрометрии применим для определения всех индивидуальных РЗЭ от 10^{-4} %, однако он малодоступен.

Существенное снижение значений C_n РЗЭ достигается предварительным концентрированием. Применение концентрирования позволяет расширить число определяемых РЗЭ и унифицировать последующий инструментальный анализ.

Определение суммы РЗЭ проводят спектрофотометрическим, титриметрическим или гравиметрическим методами.

Нейтронно-активационный метод. При облучении РЗЭ активирующим излучением образуются радиоактивные изотопы или возникает характеристическое рентгеновское излучение. Регистрация наведенного излучения спектрометрической аппаратурой позволяет проводить идентификацию и количественное определение индивидуальных РЗЭ.

Из ядерно-физических методов наиболее применим для определения РЗЭ (кроме Y) нейтронно-активационный с облучением тепловыми нейтронами. Это связано с тем, что РЗЭ имеют высокие сечения активации тепловыми нейтронами, сравнительно большие периоды полураспада образующихся радиоактивных изотопов и характерный для каждого радионуклида гамма-спектр. Для определения РЗЭ в горных породах, рудах и минералах возможен как инструментальный вариант нейтронно-активационного анализа (ИНАА), так и вариант с радиохимическим выделением суммы РЗЭ или отдельных элементов (РНАА). При реализации ИНАА варьируют время облучения, охлаждения и измерения проб, а также детекторы излучения. Применение коаксиальных и планарных полупроводниковых детекторов излучения и использование относительно короткоживущих и долгоживущих радиоактивных изотопов позволяют определять РЗЭ в некоторых природных объектах с пределами обнаружения 10^{-3} — 10^{-6} % [16]. При ИНАА химический состав анализируемого объекта значительно влияет на значения C_n и точность анализа. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо учитывать влияние РЗЭ и сопутствующих элементов на результаты анализа. РНАА позволяет унифицировать методы определения РЗЭ и достигать значений C_n 10^{-5} — 10^{-8} %, но этот вариант метода более трудоемок.

Из многочисленных радиохимических методик наибольший интерес представляют методики, основанные на эффективных способах концентрирования РЗЭ — экстракционных и хроматографических, — с помощью которых выделяют сумму РЗЭ или индивидуальные РЗЭ.

В последние годы для определения РЗЭ в минеральном сырье применяют активацию быстрыми нейтронами или заряженными частицами. Эти методы являются перспективными, так как расширяют возможности активационного метода.

Рентгенорадиометрический метод. Рентгенорадиометрический метод определения индивидуальных РЗЭ отличается экспрессностью и позволяет определять содержание некоторых РЗЭ с пределами обнаружения 10^{-2} — 10^{-3} %. Этот метод целесообразно применять в сочетании с ИНАА для предварительной оценки содержания элементов с высоким сечением поглощения тепловых нейтронов (гадолиния и др.).

Рентгеноспектральный метод. Для определения РЗЭ в природных объектах используют в основном флуоресцентный вариант рентгеноспектрального метода. Определение РЗЭ проводят по линиям L-серии, расположенным в области от 0,2665 нм (LaL_{α_1}) до 0,1424 нм (LuL_{β_3}). В этой области спектра излучение значительно поглощается воздушной средой, поэтому

C_n при определении РЗЭ в воздушной среде не превышает 0,1 %, в вакууме достигает 0,01 %. Основная трудность при рентгено-спектральном определении РЗЭ связана с их взаимным влиянием и влиянием сопутствующих элементов на интенсивность аналитических линий определяемого элемента. Для строгого учета этих влияний необходимо наличие образцов сравнения, имеющих состав, идентичный составу анализируемых проб. Сложность и разнообразие состава природных объектов значительно затрудняют применение рентгеноспектрального метода для определения РЗЭ. Однако такие достоинства метода, как хорошая воспроизводимость и производительность, делают его перспективным для определения РЗЭ в минеральном сырье при их суммарном содержании более 0,1 % или при анализе редкоземельных концентратов.

Спектральный метод. Эмиссионный спектральный метод широко применяют для определения индивидуальных РЗЭ в минеральном сырье [38]. Спектры возбуждают дугой постоянного или переменного тока, искровым разрядом, высокочастотной индукционной плазмой. Эмиссионные спектры редкоземельных атомов и ионов сложны, число линий на спектрограммах зависит от температуры источника возбуждения и может достигать десятков тысяч. Поэтому определение индивидуальных РЗЭ при их совместном присутствии возможно только на спектрографах с линейной дисперсией не более 0,4 нм/мм.

4274
Ответственный этап спектрографического определения РЗЭ — выбор состава и приготовление образцов сравнения. Образцами сравнения служат искусственные смеси, имитирующие состав анализируемых проб и формы нахождения в них определяемых элементов. Уменьшения влияния химического состава проб на результаты анализа достигают разбавлением буферной смесью. Значения C_n снижают путем фракционного испарения материала проб, а воспроизводимость и правильность улучшают путем применения внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта обычно используют один из редкоземельных элементов, наименее распространенный для данного месторождения.

Унификация спектрографического определения и снижение значений C_n до 10^{-4} — 10^{-5} % достигаются предварительным концентрированием РЗЭ методами количественного выделения РЗЭ, в частности экстракцией и экстракционной хроматографией.

Люминесцентный метод. Спектры люминесценции РЗЭ состоят из сравнительно небольшого числа узких полос. Спектры люминесценции отсутствуют только у La, Lu, Y. Люминесценция РЗЭ возбуждается дуговым или искровым разрядом, излучением рентгеновских трубок, элементарными частицами и т. д. Люминесцентное определение РЗЭ проводят в растворах или твердых кристаллофосфорах. Значение C_n для отдельных РЗЭ составляет 10^{-3} — 10^{-6} %. В настоящее время этим методом анализируют особо чистые РЗЭ.

Гравиметрический метод. Определение суммы РЗЭ гравиметрическим методом довольно широко используется в анализе минерального сырья. РЗЭ в виде труднорастворимых соеди-

нений выделяют с помощью неорганических и органических реагентов, в том числе щавелевой кислоты, гидроксида аммония, фосфатов натрия, оксихинолина, купферона и др. Весовые формы разнообразны, однако наибольшее применение имеют оксиды. Оксиды РЗЭ получают прокаливанием осадка оксалатов, гидроксидов, карбонатов, оксихинолинов, купферонатов РЗЭ при температуре 750—800 °С.

Способы осаждения суммы РЗЭ малоселективны, поэтому известные схемы выделения РЗЭ из природных объектов трудоемки. При осаждении следует учитывать возможность потерь РЗЭ вследствие растворимости смешанных комплексных соединений РЗЭ с алюминием, железом, цирконием и фторид- или оксалат-ионами.

Полученный осадок оксидов РЗЭ содержит, как правило, торий и скандий, поэтому в результаты определения суммы РЗЭ необходимо вводить поправки на эти элементы. Гравиметрическое определение возможно при содержании РЗЭ от десятых долей процента и более, однако его целесообразно использовать при содержании РЗЭ более 3—5 %.

Титриметрические методы. Окислительно-восстановительное титрование. Оксидиметрические методы широко применяют только для определения церия. Система Ce^{4+}/Ce^{3+} обладает высоким нормальным потенциалом, поэтому для титрования $Ce(IV)$ можно использовать многие восстановители. Основная трудность — количественное окисление $Ce(III)$. Один из лучших окислителей — персульфат в присутствии ионов серебра. Распространенным титрантом является железо (II) (соль Мора). Точку эквивалентности фиксируют индикатором с нормальным потенциалом 0,8—1,25 В, лучшими при титровании $Ce(IV)$ считаются эриоглицин, эриозеленый, ферроин. Часто прибегают к обратному титрованию избытка восстановителя $KMnO_4$. В анализе минерального сырья церий определяют оксидиметрически после выделения суммы РЗЭ.

Комплексонометрическое титрование. Для определения суммы РЗЭ широко используют комплексонометрическое титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой — ЭДТА (константы устойчивости комплексов с РЗЭ $10^{15}—10^{20}$) и диэтилтриаминпентауксусной кислотой — ДТПА (константы устойчивости комплексов с РЗЭ $10^{20}—10^{23}$). Титрование проводят в нейтральных средах (рН 4—6). Индикаторами служат бромпирогаллоловый красный, ксиленоловый оранжевый, арсеназо I, арсеназо III. Комплексонометрическому титрованию РЗЭ мешают практически все ионы многовалентных металлов, поэтому определению предшествует отделение РЗЭ с высокими коэффициентами очистки от мешающих элементов. Для снижения или устранения влияния ионов некоторых металлов вводят добавки маскирующих агентов (например, сульфосалициловую кислоту для маскировки алюминия).

Для определения РЗЭ в минеральном сырье и продуктах его переработки комплексонометрическое титрование используют сравнительно редко, в основном при содержании суммы РЗЭ от 1 % и более.

Фотометрический метод. Абсорбционные спектры водных растворов солей РЗЭ обладают резко очерченными узкими полосами поглощения, напоминающими линии. Возможности метода ограничены наложением аналитических полос поглощения друг на друга. Применяя обычные регистрирующие спектрофотометры типа СФ-18, в смесях РЗЭ определяют Рг, Nd, Ho, Er, Tm при их содержаниях 0,01—0,1 мг/мл. Используя спектрофотометры с улучшенными аналитическими характеристиками (типа «Пай Уникам», модель SP-8-100), можно существенно увеличить число определяемых элементов и уменьшить значение S_n в 10—20 раз. Значение S_n для некоторых РЗЭ может быть также понижено при регистрации спектров их комплексов с ЭДТА, лимонной и винной кислотами, ацетилацетоном и др.

Методы, основанные на цветных реакциях РЗЭ с органическими реагентами, более чувствительны, однако при этом практически полностью теряется спектральная индивидуальность определяемых РЗЭ. Для определения суммы РЗЭ используют арсеназо III (реакцию проводят при рН 1,5—3,5), арсеназо I (рН 7), ксиленоловый оранжевый (рН 5—6) и др. Интенсивность полос в этих случаях характеризуется молярными коэффициентами поглощения $10^3—10^4$. Цветные реакции не специфичны. Аналогично реагируют Al, Sc, Th, U и другие элементы, поэтому РЗЭ определяют после отделения их от отсутствующих элементов.

Фотометрический метод благодаря простоте выполнения анализа, широте диапазона определяемых содержаний, доступности аппаратуры занимает одно из ведущих мест при определении РЗЭ в минеральном сырье.

Методы отделения и концентрирования

В зависимости от аналитической задачи целями концентрирования обычно являются выделение суммы РЗЭ, выделение индивидуальных РЗЭ или групповых концентратов РЗЭ. Первую задачу часто решают методом осаждения или экстракции, а вторую — хроматографическими методами (ионным обменом и экстракционной хроматографией).

Осаждение. Выделение суммы РЗЭ проводят осаждением РЗЭ в виде гидроксидов, фторидов, оксалатов и соединений с органическими реагентами [40]. Так как гидроксиды РЗЭ выпадают в осадок только при относительно высоких значениях рН раствора, их осаждают избытком аммиака или щелочи. Осаждением щелочами отделяют РЗЭ от алюминия и других элементов, растворимых в избытке щелочей, а выделение гидроксидов РЗЭ аммиаком обеспечивает их отделение от щелочных, щелочноземельных элементов и от Cu, Ni, Co, Zn, Ag. Совместно с РЗЭ осаждаются элементы (Fe, Zr, Th и др.), гидроксиды которых нерастворимы в избытке аммиака или щелочи. Они же выполняют роль коллекторов, в первую очередь $Fe(OH)_3$, если из раствора нужно выделить малые количества РЗЭ.

Осаждение РЗЭ в виде фторидов или оксалатов позволяет отделить РЗЭ практически от всех элементов, кроме Th, Ca и Sc. Оксалаты РЗЭ осаждают при pH 2—5. При осаждении следует учитывать возможность потерь РЗЭ вследствие образования пересыщенных растворов оксалатов РЗЭ иттриевой подгруппы. В присутствии уротропина увеличивается скорость выделения осадка оксалатов РЗЭ и улучшается его структура. Кроме того, уротропин препятствует образованию пересыщенных оксалатных растворов РЗЭ. Значительно снижают полноту выделения РЗЭ присутствующие в растворе Zr, Fe, Al и некоторые другие элементы, образующие смешанные комплексные соединения с РЗЭ и оксалат-ионами. Фториды РЗЭ осаждают HF, в избытке которой они практически не растворяются. Влияние сопутствующих элементов на полноту выделения фторидов РЗЭ существенно меньше, чем при осаждении оксалатов.

Экстракция. Концентрирование РЗЭ осуществляют экстракцией. Различают два варианта экстракционного концентрирования: извлечение РЗЭ в органическую фазу с применением избирательных экстракционных систем и групповое извлечение сопутствующих элементов в экстракт, когда РЗЭ остаются в водной фазе. В качестве избирательных экстракционных систем используют масляную кислоту или техническую смесь карбоновых кислот фракции C₇—C₉. Экстракцию проводят при pH 5 из растворов, содержащих нитрат аммония и сульфосалициловую кислоту. В этих условиях РЗЭ отделяются от Fe, Al, Ti, Ta, Nb, Zr, Sn, Mo, W и Ca. Для извлечения РЗЭ с целью их последующего определения применяют также экстракцию ТБФ и ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой.

Для группового извлечения сопутствующих элементов их экстрагируют в хлороформ в виде тройных комплексов с диантипирилметаном и роданидом из солянокислых растворов (pH 0,5—1). При этом отделяются Fe, Sc, Bi, Th, U, Zr, Hf и др. Увеличение кислотности среды до 1M HCl и повышение концентрации диантипирилметана и роданида значительно улучшают эффективность разделения за счет расширения числа экстрагируемых элементов (Cu, Sn, Zr, Co, Cd, In, Ge, Sb, Au, Mo, W, Ga, Tl, Nb, Ta, Se, Ti), а также за счет увеличения количеств экстрагируемых металлов.

Хроматография. Обычно хроматографическому разделению РЗЭ предшествует выделение суммы РЗЭ методами осаждения. Разделение РЗЭ проводят с использованием ионного обмена или распределительной хроматографии. Ионообменное разделение осуществляют при pH 3—5 на катионообменных смолах при градиентном элюировании РЗЭ растворами комплексообразователей (ЭДТА, α-оксизобутирата аммония, лимонной кислоты и др.). Применяют также анионообменные смолы, при этом РЗЭ элюируют водоорганическими растворами нитратов щелочных металлов или аммония. Распределительную хроматографию осуществляют на бумаге или в колоночном варианте с использованием в качестве неподвижной фазы фосфорорганических и других экстрагентов. Для выделения суммы РЗЭ или отдельных групп РЗЭ

применяют экстракционную хроматографию в системе ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота — соляная кислота.

Отделение РЗЭ от тория. В минеральном сырье торий практически всегда сопутствует редкоземельным элементам и мешает определению РЗЭ различными методами. В настоящее время для отделения РЗЭ от тория используют следующие приемы: гидролитическое осаждение тория уротропином при рН 3,5—4,5 в присутствии полиакриламида (количественно осаждаются Th, Zr, Fe, частично Al и др.; РЗЭ при этом практически не осаждаются — менее 1 отн. %); селективное выщелачивание РЗЭ из смеси гидроксидов при добавлении азотной кислоты до рН 4; осаждение оксихинолината тория в присутствии ЭДТА при рН 5—6; осаждение подата тория.

Способы вскрытия

Для разложения проб и перевода РЗЭ в раствор возможны практически все способы вскрытия: разложение кислотами, сплавление или спекание со щелочами, карбонатами и другими солями щелочных металлов, а также хлорирование. Ускорения процесса вскрытия кислотами достигают с помощью лабораторных автоклавов. Выбор метода вскрытия зависит от химического состава анализируемого материала.

Разложение кислотами применяют для вскрытия редкоземельных минералов, содержащих силикаты, фосфаты, карбонаты и фторкарбонаты. Оритит, церит, гадолинит, иттриалит и паризит разлагают кипячением в HCl (1,19), фосфориты и апатиты вскрывают HNO₃ (1,4), монацит, ксенотим и бастнезит — H₂SO₄ (1,84), иногда в присутствии HF. Разложение монацита H₂SO₄ не всегда удобно из-за возможного образования труднорастворимых сульфатов и повышенной длительности вскрытия, поэтому иногда H₂SO₄ заменяют HClO₄. Объекты более сложного состава вскрывают HF (1,15) или смесью HF (1,15) с H₂SO₄. Таким способом разлагают многие титанаты и ниобаты РЗЭ. Вскрытие одной фтористоводородной кислотой приводит к удалению кремния, выделению фторидов РЗЭ в осадок и образованию растворимых фторидных комплексов Ti, Ta, Nb, Fe, Al и др. Однако этот способ вскрытия может приводить к получению заниженных результатов из-за повышенной растворимости фторида Ce (IV), а также фторидов других РЗЭ вследствие комплексообразования в присутствии Fe, Al и др.

Минералы группы сложных оксидов (лопарит, перовскит, пирохлор, эвксенит и др.) разлагают сплавлением с сульфатами щелочных металлов (KHSO₄, NaHSO₄, K₂S₂O₇) едкими щелочами или пероксидом натрия. Калиевым плавням следует отдавать предпочтение при анализе трудновскрываемых минералов, так как они позволяют проводить разложение при более высокой температуре. Во всех других случаях лучше использовать натриевые плавни, поскольку калий сильно адсорбируется осадками и может затруднить последующий ход анализа. Сплавлением с едкими щелочами

или пероксидом натрия целесообразно также разлагать фосфорсодержащие минералы РЗЭ (монацит и др.), так как при последующей обработке плава водой происходит отделение РЗЭ от фосфатона.

Руды и породы неизвестного или переменного состава вскрывают следующими способами: обработкой фтористоводородной кислотой; сплавлением с пероксидом натрия или бифторидом калия; хлорированием. Хлорированием образцов при 550—600 °С в токе $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ отделяют Al, Fe, Ti, Nb, Ta, Zr, In, Ga, V, W, Mo, U, Sb, As и другие элементы от РЗЭ, Th, Sc, SiO_2 , щелочных и щелочноземельных элементов [40].

2.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЗЭ

2.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЗЭ

2.3.1.1. Определение РЗЭ инструментальным методом

Методика разработана Е. И. Зайцевым, Ю. П. Сотсковым, Б. А. Бахматовым, С. М. Ляпуновым, В. Г. Лаптевым (ИМГРЭ) и рекомендована для определения скандия и индивидуальных РЗЭ (кроме иттрия) в горных породах, рудах и минералах. Количество определяемых элементов и интервалы содержаний зависят от соотношения индивидуальных РЗЭ в анализируемой пробе и от содержания сопутствующих элементов. Для каждого конкретного объекта анализа нижнюю границу определяемых содержаний (C_n , %) рассчитывают по формуле

$$C_n = 3 \sqrt{N_{\text{ф}} \cdot P_{\text{o.c.}}} / (10 N_{\text{o.c.}} P_{\text{пр}}), \quad (1)$$

где $N_{\text{ф}}$ — число зарегистрированных импульсов фона в области аналитического пика измеряемого радиоактивного изотопа на спектрограмме пробы, имп/мин; $N_{\text{o.c.}}$ — число зарегистрированных импульсов в аналитическом пике измеряемого радиоактивного изотопа на спектрограмме образца сравнения, имп/мин; $P_{\text{o.c.}}$ — масса определяемого элемента в образце сравнения, мкг; $P_{\text{пр}}$ — масса пробы, мг.

Методика основана на образовании радиоактивных изотопов определяемых элементов при облучении анализируемых проб и образцов сравнения (ОС) в ядерном реакторе потоком тепловых нейтронов и измерении наведенной активности гамма-спектрометром с полупроводниковыми детекторами. Определению РЗЭ мешают элементы, на ядрах которых идут интерферирующие ядерные реакции, а также те элементы, из которых образуются радиоактивные изотопы с энергиями, расположенными в энергетической области аналитической линии определяемого элемента (табл. 2). При расчете содержания определяемого элемента проводят учет их мешающего влияния.

В среднем при использовании Ge (Li)-детектора с чувствительным объемом 60 см³ анализируемой пробы, массой 0,1 г при облу-

Основные характеристики радиоактивных изотопов, используемых в анализе

Изотоп определяемого элемента			Мешающий элемент	Изотоп, мешающий определению		Изотоп, по которому учитывают помехи	
Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ	Период полураспада		Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ	Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ
^{140}La	329; 1596	40,3 ч	U	^{140}Ba	329; 1596	^{239}Np	228; 106
^{141}Ce	145	32,5 сут	U Fe	^{141}Ce ^{56}Fe	145 142	^{239}Np ^{59}Fe	228; 106 1099; 192
^{142}Pr	1576	19,2 ч	—	—	—	—	—
^{147}Nd	91; 531	11 сут	U	^{147}Nd	91; 531	^{239}Np	228; 106
^{153}Sm	103,2	46,4 ч	U Th	^{239}Np ^{233}Pa	106 98,4; 103,9	^{239}Np ^{233}Pa	228 312
^{152}Eu ^{152m}Eu	122; 1408 122; 963	12,7 года 9,4 ч	— —	— —	— —	— —	— —
^{153}Gd	103,2	242 сут	Th	^{233}Pa	103,9	^{233}Pa	94,8; 312
^{160}Tb	86,8; 299	72,3 сут	Th Eu	^{233}Pa ^{152}Eu	86,5; 300 296	^{233}Pa ^{152}Eu	94,8; 312 122 или 1408
^{165}Dy	94,7	2,4 ч	—	—	—	—	—
^{166}Ho	80,6	26,7 ч	U	^{131}I ^{131}Te ^{133}Xe	80,2 80,9 81,0	^{239}Np	228; 106
^{171}Er	112; 308	7,44 ч	Yb Lu	^{169}Yb ^{175}Yb ^{177}Lu ^{182}Ta	110 113,5 133 84,7	^{169}Yb ^{175}Yb ^{177}Lu ^{182}Ta	130,5 282; 396 208 67,8; 1221

Изотоп определяемого элемента			Мешающий элемент	Изотоп, мешающий определению		Изотоп, по которому учитывают помехи	
Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ	Период полураспада		Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ	Изотоп	Энергия γ -излучения, кэВ
^{170}Tm	84,3	128,4 сут	Ta	^{182}Ta	84,7	^{182}Ta	67,8; 1221
^{169}Yb	63,1; 177	30,5 сут	—	—	—	—	—
^{175}Yb	396	4,29 сут	—	—	—	—	—
^{177}Lu	208	6,7 сут	U	^{239}Np	208	^{239}Np	228; 106
^{48}Sc	889	83,9 сут	—	—	—	—	—

чении потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, времени измерения 20 мин и времени облучения 10 мин значения S_n могут составлять (в %): Eu (по ^{152m}Eu), Dy, Ho — $(0,6-1,6) \cdot 10^{-4}$; Er, Pr — $(1-3) \cdot 10^{-2}$; при времени облучения 4 ч: Eu (по ^{152}Eu), Sc, Tm, Lu — $(1-6) \cdot 10^{-5}$; La, Ce, Sm, Tb, Yb — $2 \cdot 10^{-4}$; Nd, Gd — $6 \cdot 10^{-3}$.

Масса анализируемой пробы составляет: для горных пород и породообразующих минералов — 200—400 мг, для минералов с содержанием Σ РЗЭ порядка 10 % — 10 мг, для минералов с содержанием Σ РЗЭ порядка 50 % — 2 мг. Пробы, которые облучают более 6 ч, заворачивают в обеззоленную фильтровальную бумагу и алюминиевую фольгу; при меньшем времени облучения пробы упаковывают в полиэтиленовую пленку. После этого пробы помещают в алюминиевый блок-контейнер. Между пробами равномерно по высоте контейнера располагают образцы сравнения, обычно по три штуки на каждый элемент или группу элементов. Кроме того, в контейнер помещают упаковочный материал без пробы (контрольный опыт) и соединения тех элементов, мешающее влияние которых на определение РЗЭ необходимо учитывать: 1—2 мг ThO_2 ; 0,5 мг Ta_2O_5 ; 50—70 мг Fe_2O_3 ; 1—2 мг природной урановой смолки.

В качестве ОС используют нанесенные на обеззоленную фильтровальную бумагу дозированные количества растворов смеси определяемых элементов, а также образцы горных пород и руд с Σ РЗЭ порядка 0,5 %, в которых концентрация тяжелых РЗЭ выше кларковых, например иттросинхизитовые или черчитовые руды. Рекомендуются составы смесей РЗЭ и их массы (мкг) в образце сравнения I: La 5, Sm 2, Eu 1,5, Tb 4, Dy 0,5, Ho 3, Yb 10,

Lu 4; в образце сравнения II: Ce 50, Pr 300, Nd 200, Gd, Er по 100, Tm 5; в образце сравнения III: Sc 1.

Пробы и ОС облучают потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Измеряют наведенную активность спектрометром, включающим многоканальный анализатор АИ-1024, LP-4840 или аналогичный и полупроводниковые детекторы: коаксиальный Ge (Li)-детектор с чувствительным объемом 30—60 см^3 типа ДГДК, эне-

Т а б л и ц а 3

Условия облучения и измерения образцов

Время облучения	Время остывания	Детектор	Определяемые элементы*
5—20 мин	5—10 ч	Коаксиальный	La, Pr, Sm, Dy, Ho, Er
	5—10 ч	Планарный	Sm, Dy, Ho, Er
	1—2 сут	Коаксиальный	La, Pr
4—20 ч	7—10 сут	„	La, Nd, Sm, Yb, Lu
	25—30 сут	„	Ce, Eu, Tb, Gd, Tm, Sc
		Планарный	Tm, Gd

* La и Sm в зависимости от их содержания и состава проб могут быть определены при том и другом времени облучения и остывания и с использованием обоих детекторов излучения.

гетическим разрешением 2,5—4 кэВ по гамма-линии ^{60}Co 1332 кэВ и планарный детектор из сверхчистого Ge с разрешением 500—600 эВ по гамма-линии ^{57}Co 122 кэВ. Спектрометр с коаксиальным детектором настраивают так, чтобы на один канал анализатора приходилось 1—1,5 кэВ, а с планарным детектором 100—150 эВ. Мешающее влияние сопутствующих элементов и РЗЭ исключают, варьируя время облучения, остывания и детекторы излучения (табл. 3).

Содержание РЗЭ (в %) с периодом полураспада менее 20 ч рассчитывают по формуле

$$C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{о.с}} \left(\frac{N_{\text{пр}} - N_{\text{м}} K}{t_{\text{пр}} \cdot e^{-\lambda t'_{\text{пр}}}} - \frac{N_{\text{к}}}{t_{\text{к}} \cdot e^{-\lambda t'_{\text{к}}}} \right) P_{\text{о.с}}}{\left(\frac{N_{\text{о.с}} - N_{\text{м}} K}{t_{\text{о.с}} \cdot e^{-\lambda t'_{\text{о.с}}}} - \frac{N_{\text{к}}}{t_{\text{к}} \cdot e^{-\lambda t'_{\text{к}}}} \right) P_{\text{пр}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пр}}$ — содержание определяемого элемента в пробе, %; $C_{\text{о.с}}$ — содержание определяемого элемента в образце сравнения, %; $N_{\text{пр}}$,

$N_k, N_{o.c}$ — число импульсов, зарегистрированных в аналитическом пике пробы, контрольного опыта и образца сравнения; $P_{o.c}, P_{пр}$ — соответственно масса образца сравнения и пробы, мг; $t_{пр}, t_{o.c}, t_k$ — соответственно время измерения пробы, образца сравнения и контрольного опыта, с; $t'_{пр}, t'_{o.c}, t'_k$ — соответственно промежуток времени между началом измерения и концом облучения пробы, образца сравнения, контрольного опыта, с; N_m — количество импульсов, зарегистрированных в пике радиоактивного изотопа, мешающего определению искомого элемента, c^{-1} ; K — экспериментально определяемый коэффициент для выбранной геометрии измерения образцов. Величину K получают как частное от деления площади пика излучения радиоактивного изотопа, мешающего определению в его гамма-спектре, к площади пика, по которому проводят учет.

В табл. 2 приведены необходимые данные для учета вклада элементов, оказывающих наибольшее мешающее влияние.

Содержание скандия и РЗЭ с периодом полураспада более 20 ч рассчитывают по формуле

$$C_{пр} = \frac{C_{o.c} \left(\frac{N_{пр} - N_m K}{t_{пр}} - \frac{N_k}{t_k} \right) P_{o.c}}{\left(\frac{N_{o.c} - N_m K}{t_{o.c}} - \frac{N_k}{t_k} \right) P_{пр}} \quad (3)$$

2.3.1.2. Определение РЗЭ с выделением суммы РЗЭ

Методика разработана Б. С. Рабиновичем (Гиредмет) и рекомендована для определения индивидуальных РЗЭ (кроме Y) в горных породах, рудах и минералах. Интервалы определяемых содержаний зависят от соотношения РЗЭ в анализируемой пробе. Из сопутствующих элементов на значение C_n влияют только барий, стронций, кальций при их содержании в пробе более 50 %, хром при его содержании более 0,1 % и уран. Учет мешающего влияния U приводят для каждого конкретного объекта анализа по методике 2.3.1.1. Значения C_n рассчитывают по формуле (1).

В среднем при использовании Ge(Li)-детектора с чувствительным объемом 60 см³, навески анализируемой пробы 90—100 мг, облучении потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и времени измерения 20 мин значения C_n (в %) могут составить при времени облучения 10 мин: Dy $5 \cdot 10^{-6}$, Ho $4 \cdot 10^{-5}$, Er $3 \cdot 10^{-4}$, Pr $2 \cdot 10^{-3}$; при времени облучения 20 ч: Eu, Lu, Tb, Tm $(2-5) \cdot 10^{-6}$, Sm, Yb, La, Ce $(1-5) \cdot 10^{-5}$; Gd, Nd $(3-4) \cdot 10^{-4}$.

Методика включает облучение пробы тепловыми нейтронами реактора, экстракцию сопутствующих элементов в виде смешанных комплексов с диантипирилметаном и роданид-ионом и измерение излучения радиоактивных изотопов РЗЭ гамма-спектрометром с полупроводниковыми детекторами.

Масса пробы составляет для горных пород и породообразующих минералов 100 мг, для минералов с Σ РЗЭ порядка 10 % не

более 10 мг, с Σ РЗЭ порядка 50 % — 2 мг. Пробы заворачивают в алюминиевую фольгу, помещают вместе с ОС и 1—2 мг урановой смолки в алюминиевый блок-контейнер и облучают в ядерном реакторе. В качестве ОС используют нанесенные на обеззолненную фильтровальную бумагу дозированные количества растворов смеси определяемых элементов. Состав смесей РЗЭ и их массы в образцах сравнения, режимы облучения и основные характеристики радиоактивных изотопов, используемых в анализе, приведены в методике 2.3.1.1.

Облученную пробу освобождают от алюминиевой фольги, переносят в чашку из стеклоглерида или фторопласта, добавляют растворы носителей — 0,2 мл 0,5 %-ного раствора хлорида скандия и 0,1 мл 1 %-ного раствора хлорида лантана, 12 мл $H_2SO_4(1:5)$, 10—15 мл HF и упаривают на песчаной бане до паров H_2SO_4 . Обработку HF повторяют и упаривают до сухого остатка.

К сухому остатку добавляют 2 мл HCl (1,19), обмывают стенки чашки H_2O и упаривают до влажных солей. Содержимое чашки растворяют в HCl (1:1) и переносят в стакан вместимостью 100 мл. Добавляют в качестве соосадителя РЗЭ 0,2 мл 1 %-ного раствора хлорного железа, 3—4 капли H_2O_2 и нагревают до кипения. Объем раствора не должен превышать 15—20 мл. Раствор охлаждают до 70—80 °С, добавляют 20 %-ный раствор NaOH до pH 10 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Раствор с осадком фильтруют («белая лента») и промывают 2—3 раза 1 %-ным раствором NaOH порциями по 10 мл. Осадок на фильтре растворяют в 20—30 мл нагретой до 50 °С 1M HCl и переносят в делительную воронку вместимостью 150—200 мл. Добавляют 20 мл 10 %-ного раствора диантипирилметана (ДАМ) в хлороформе, перемешивают осторожным покачиванием и оставляют на 20—30 мин. Добавляют 3 мл 5M раствора NH_4CNS и экстрагируют в течение 1 мин. После 10 мин отстаивания нижний органический слой сливают в стакан вместимостью 150 мл. В воронку вновь добавляют 20 мл раствора ДАМ, 0,2 мл 0,5 %-ного раствора $ScCl_3$ и 0,5 мл 5M раствора NH_4CNS . Встряхивают в течение 1 мин, оставляют на 10 мин и отделяют органический слой. Водную фазу промывают 20 мл хлороформа в течение 30 с, отстаивают 10 мин, отделяют органический слой, объединяя с двумя предыдущими органическими растворами, и оставляют для измерения активности ^{239}Np (для введения поправки на уран по методике 2.3.1.1). Водную фазу из делительной воронки переносят в фигурный стакан для измерения активности. Объем раствора около 30 мл. Химический выход РЗЭ более 95 %.

Облученные образцы сравнения освобождают от алюминиевой фольги, помещают в стеклянный стакан вместимостью 50 мл, растворяют при нагревании в 10 мл смеси $HClO_4$ и HNO_3 (1:5), переносят в стакан для измерения активности и разбавляют водой до объема 30 мл.

Условия измерения активности, расчет содержания РЗЭ приведены в методике 2.3.1.1.

2.3.1.3. Определение индивидуальных РЗЭ с выделением отдельных фракций РЗЭ

Методика разработана Г. И. Шманенковой и В. П. Шелковой (Гиредмет) и рекомендована для определения индивидуальных РЗЭ (кроме Y) в горных породах, рудах и минералах. При использовании Ge(Li)-детектора с чувствительным объемом 60 см³, навески анализируемой пробы 100 мг, облучении потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 20 ч, начале измерения через 8 ч после облучения и времени измерения 5 мин значения C_n (в %) составляют: для Eu, Sm, Dy $(1-5) \cdot 10^{-8}$, La, Ho, Lu, Er $(1-5) \cdot 10^{-7}$, Yb, Pr, Tb, Gd $(1-4) \cdot 10^{-6}$, Tm, Ce, Nd $(1-4) \cdot 10^{-5}$.

Методика основана на облучении проб и ОС тепловыми нейтронами реактора, отделении сопутствующих элементов и разделении РЗЭ на фракции методом экстракционной хроматографии в системе ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК) — HCl, измерении активности выделенных фракций РЗЭ гамма-спектрометром с полупроводниковым детектором. Выделение фракций, содержащих отдельные РЗЭ или группы РЗЭ, позволяет устранить влияние сопутствующих элементов и взаимное влияние РЗЭ на результаты анализа. Определению РЗЭ мешает уран, влияние которого необходимо учитывать для каждого конкретного объекта анализа по методике 2.3.1.1.

Пробу (масса пробы приведена в 2.3.1.2)* помещают в кварцевый бюкс, закрывают крышкой, заворачивают в алюминиевую фольгу, помещают вместе с ОС в алюминиевый блок-контейнер и облучают в течение 20 ч.

Для приготовления ОС на полоски из фильтра «синяя лента» размером 15×15 мм наносят по 0,1 мл стандартных растворов определяемых РЗЭ (каждый РЗЭ на отдельную полоску), после нанесения каждой капли полоску высушивают над электроплиткой и заворачивают в алюминиевую фольгу.

Стандартные растворы готовят растворением оксидов РЗЭ чистотой не менее 99,999%. Каждый оксид растворяют в отдельной колбе. Содержание РЗЭ в каждом стандартном растворе составляет: La, Sm, Eu, Dy, Ho, Yb, Lu — 1 мкг/мл; Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Er, Tm — 100 мкг/мл.

Облученные пробы растворяют по методике 2.3.1.2. Отличие состоит в том, что при растворении не добавляют растворы лантана и скандия. После повторной обработки HF и обработки остатка HCl влажные соли растворяют в 2 мл 0,1M HCl и пропускаяют через экстракционно-хроматографическую колонку, заполненную сорбентом (25 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 15 мл 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 мл) [11, с. 127—136]. Колонку предварительно промывают 0,1M HCl. Чашку, в которой обрабатывалась проба, промывают 5 мл 0,1M HCl. Про-

* Для образцов, содержащих Th, Zr, Hf, U, Mo, Sc, масса пробы подбирается таким образом, чтобы содержание в ней этих элементов не превышало 1 мг.

мывной раствор пропускают через колонку. Отделение сопутствующих элементов от РЗЭ и разделение РЗЭ достигаются путем их ступенчатого элюирования растворами HCl нарастающей концентрации (табл. 4) при 40 °С и скорости элюирования 0,8 мл/(см² × мин).

Для контроля разделения после отбора основной фракции элюа-

Таблица 4

Элюирование сопутствующих элементов и РЗЭ

№ фракции	Объем фракции, мм	Концентрация HCl, М	Элюируемый элемент
1	70	0,1	Сопутствующие элементы
2—4	По 10	0,1	То же
5	160	0,3	La
6—7	По 10	0,3	
8	70	0,5	Ce, Pr, Nd
9—11	По 10	0,5	
12	70	0,7	Sm
13—15	По 10	0,7	
16	80	1,2	Eu, Gd
17—18	По 10	1,2	
19	70	2,1	Tb, Dy
20—21	По 10	2,1	
22	80	4,0 *	Er, Ho
23—25	По 10	4,0	
26	100	7,0	Tm
27	100	7,0	Yb
28	150	7,0	Lu

* После прохождения через колонку 35 мл 2,1 М HCl к нижнему концу колонки подключают стеклянную трубку, заполненную сорбентом (5 г силикагеля с размером зерна 100 мкм+3 мл ТБФ) и предварительно промытую 25 мл 10 М HCl.

та, содержащей элюируемый элемент, через колонку пропускают 20—30 мл элюата той же концентрации HCl и отбирают контрольные фракции по 10 мл. Наличие в контрольных фракциях остаточных количеств РЗЭ или других элементов устанавливают измерением радиоактивности раствора на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Контрольные фракции, содержащие элюируемый элемент, присоединяют к основной фракции этого элемента. Те фракции, в которых элюируемый элемент отсутствует, присоединяют к фракции, содержащей основное количество последующего РЗЭ. Фракции РЗЭ упаривают в стеклянном испарителе [11] до объема 10—15 мл, переносят в бюкс вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл.

Облученные ОС освобождают от алюминиевой фольги, помещают каждый в отдельный стеклянный бюкс вместимостью 18 мл, приливают по 0,5 мл горячей HNO₃ (1,4), нагревают до полного разрушения бумаги и добавляют воды до объема около 1 мл.

Активность фракций РЗЭ, выделенных из облученной пробы и растворов образцов сравнения, измеряют полупроводниковым гам-

ма-спектрометром с коаксиальным Ge(Li)-детектором с чувствительным объемом 60 см³. Спектрометр настраивают так, чтобы на один канал анализатора приходилось 0,8—1,0 кэВ. Время измерения активности определяется содержанием РЗЭ во фракции. Измерение продолжают до тех пор, пока число импульсов, соответствующее площади основного фотопика, не будет равно 1000.

Основные характеристики радиоактивных изотопов, используемых для анализа, приведены в табл. 2. Содержание РЗЭ в пробе рассчитывают по формулам (2) и (3).

2.3.2. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЗЭ

2.3.2.1. Прямое определение РЗЭ

Методика разработана Л. Г. Логниновой, М. М. Малашкиной (Инструкция НСАМ № 177-С) и рекомендована для определения индивидуальных РЗЭ, Th и Sc в горных породах, рудах и минералах. Значения C_n определяемых элементов $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %. Верхняя граница определяемых содержаний по сумме РЗЭ 3,5 %.

Методика основана на испарении пробы из кратера угольного электрода в электрической дуге, фотографической регистрации спектральных линий и измерении их почернений. Содержание РЗЭ, скандия и тория находят по градуировочным графикам.

Навеску прокаленной пробы, содержащей не более 3,5 % Σ РЗЭ*, и образцы сравнения смешивают с буферной смесью (45 % силикатной смеси, 45 % графитового порошка и 10 % BaCO_3) в отношении 1:2.

По 20 мг полученной смеси помещают в кратеры угольных электродов. Образцы сравнения готовят разбавлением исходной смеси РЗЭ, Th и Sc силикатной смесью (59 % кварца или маршалаита, 40 % микроклина и 1 % Fe_2O_3). Содержание определяемых элементов в исходной смеси отражает их геохимическое соотношение в горных породах. Исходную смесь готовят смешиванием оксидов РЗЭ, Th и Sc, предварительно прокаленных при 800 °С до постоянной массы. Состав исходной смеси (в %): La_2O_3 , Nd_2O_3 по 8,72; CeO_2 17,44; Pr_6O_{11} 5,82; Sm_2O_3 5,82; Eu_2O_3 2,91; Tb_4O_7 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 по 2,33; Y_2O_3 , ThO_2 по 11,63; Sc_2O_3 1,16.

Для приготовления образца сравнения 1 навеску исходной смеси массой 0,172 г тщательно истирают в агатовой ступке с 0,828 г силикатной смеси в присутствии спирта, который потом удаляют высушиванием при 105—110 °С.

Далее таким же образом последовательно разбавляют образец сравнения 1 и все последующие образцы сравнения силикатной смесью в отношении 1:1. Готовят девять образцов сравнения. Спектры образцов сравнения и анализируемых проб фотографируют спектрографом ДФС-13. Основные условия анализа приведены ниже.

* При большем содержании РЗЭ пробу разбавляют силикатной смесью до 1—3,5 % по Σ РЗЭ.

Аппаратура и условия получения спектров

Характеристика условий анализа

Спектрограф	ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм
Дисперсия, нм/мм	0,4 (1 порядок) или 0,2
Рабочая область спектра, нм:	
при дисперсии 0,4 нм/мм	260—360, 420—470
" " 0,2 нм/мм	260—300, 300—360, 420—470
Ширина щели спектрографа, мм	0,01; 0,008
Высота отверстия в диафрагме, мм	2; 0,8
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система
Источник возбуждения	Угловая дуга постоянного тока силой 18 А (проба в аноде) или переменного тока 20 А
Форма и размеры электродов, мм	
Нижний	Внешний диаметр 4, диаметр кратера 2, глубина кратера 7, длина обточенной части 10
Верхний	Усеченный конус: длина конуса 8, площадка на конце конуса 1
Число повторных экспозиций	По две в каждой области спектра
Условия экспонирования спектра	Полное испарение пробы (2,5 мин в дуге постоянного тока и 3,5 мин в дуге переменного тока)
Условия проявления спектрограмм	Проявитель Д-19, 4 мин при 20 °С, фиксаж кислый
Метод определения содержания	Метод трех эталонов
Координаты градуировочного графика	[lg I _л ; lg C] (учитывают фон около аналитических линий)

Спектры фотометрируют на микрофотометре МФ-4 или МД-100. В качестве аналитических линий используют следующие:

Линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %
La 433,373	0,015—0,25	Dy 430,867	0,05—1
La 423,838; 342,512	0,03—0,75	Dy 345,433	0,015—0,25
La 426,949; 310,459	0,1—1,5	Ho 345,600	0,003—0,1
La 261,033	0,2—3,0	Ho 341,646	0,05—0,4
Ce 422,260	0,02—3,0	Er 331,242	0,008—0,1
Ce 456,236	0,1—3,0	Er 322,073	0,03—0,5
Ce 316,415	0,25—3	Tm 313,126	0,003—0,05
Pr 422,298	0,03—0,5	Tm 315,103	0,0063—0,1
Pr 440,884	0,1—1,0	Yb 289,138	0,003—0,05
Nd 430,357	0,01—0,4	Yb 328,937	0,0004—0,01
Nd 425,244	0,1—1,5	Lu 261,542	0,003—0,1
Sm 432,901	0,05—1	Lu 291,139	0,006—0,2
Sm 442,434	0,03—1	Y 437,493	0,001—0,02
Sm 329,581	0,1—1	Y 320,027	0,01—0,4
Sm 336,586	0,06—0,5	Y 298,426	0,05—1,5
Eu 272,778	0,01—0,2	Th 287,041	0,03—2,0
Eu 281,395	0,01—0,2	Th 329,174	0,05—2,0
Gd 301,014	0,01—0,4	Sc 424,683	0,0008—0,06
Tb 321,995	0,02—0,4	Sc 431,409	0,005—0,2
Tb 307,005	0,1—1	Sc 335,373	0,0008—0,02
		Sc 327,362	0,001—0,1

Для каждой аналитической линии с помощью образцов сравнения и характеристической кривой строят градуировочный график в координатах $[\lg I_{\lambda}; \lg C]$, где C — содержание определяемого элемента в образцах сравнения.

Если почернения линий и фона в спектрах пробы имеют нормальные значения, т. е. расположены на прямолинейном участке характеристической кривой, градуировочные графики строят в координатах $[\Delta S; \lg C]$, где ΔS — разность почернений аналитической линии и фона около нее.

Содержание определяемого элемента в пробе (C , %) рассчитывают по формуле $C = C_{\text{пр}} P / P_0$, где $C_{\text{пр}}$ — содержание определяемого элемента в прокаленной пробе, найденное по градуировочному графику, %; P_0 — масса пробы до прокаливания, г; P — масса пробы после прокаливания при 800°C в течение 1 ч, г.

2.3.2.2. Химико-спектральное определение РЗЭ

Методика разработана Г. И. Шманенковой, М. Г. Земсковой, В. П. Щелковой (Гиредмет) и рекомендована для определения индивидуальных РЗЭ. Значения C_n (в %): La $1 \cdot 10^{-4}$; Ce $4 \cdot 10^{-4}$; Pr $4 \cdot 10^{-4}$; Nd $2 \cdot 10^{-4}$; Sm $2 \cdot 10^{-4}$; Eu $4 \cdot 10^{-4}$; Gd $2 \cdot 10^{-4}$; Tb $8 \cdot 10^{-4}$; Dy $2 \cdot 10^{-4}$; Ho $4 \cdot 10^{-5}$; Er $2 \cdot 10^{-4}$; Tm $2 \cdot 10^{-4}$; Yb $4 \cdot 10^{-5}$; Lu $8 \cdot 10^{-5}$; Y $2 \cdot 10^{-4}$. Верхняя граница определяемых содержаний по каждому элементу $5 \cdot 10^{-2}$ %. При большем содержании РЗЭ используют меньшую навеску анализируемого образца или подвергают спектральному анализу аликвотную часть раствора, содержащего выделенный концентрат РЗЭ.

Методика основана на разложении анализируемой пробы смесью минеральных кислот, выделении концентрата РЗЭ методом экстракционной хроматографии, осаждении оксалатов РЗЭ на коллекторе (Y_2O_3 или La_2O_3), прокаливании оксалатов РЗЭ до оксидов, испарении полученных оксидов и образцов сравнения из кратеров угольных электродов в электрической дуге, фотографической регистрации спектральных линий, измерении их почернений путем фотометрирования на микрофотометре и определении концентрации РЗЭ по градуировочным графикам.

Масса пробы в зависимости от содержания РЗЭ составляет 0,1—1 г*. Пробу растворяют по методике 2.3.1.2 (без добавления растворов La и Sc) и упаривают до влажных солей. Влажные соли растворяют в 5 мл 0,1М HCl, нагревают до 50°C и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку, заполненную сорбентом (25 г гидрофобизированного силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 15 мл Д2ЭГФК [11]).

Чашку, в которой растворялась проба, промывают 30 мл 0,1М HCl. Промывной раствор пропускают через колонку. Затем через колонку пропускают 100 мл 0,1М HCl для элюирования сопутствующих элементов. Все элюаты, выходящие из колонки, отбрасыва-

* Для образцов, содержащих Th, Zr, Hf, U, Mo, Sc, масса пробы подбирается таким образом, чтобы содержание в ней этих элементов не превышало 1 мг.

ют. Далее элюируют РЗЭ, пропуская через колонку 365 мл 7М НСl. После прохождения через колонку 30 мл 7М НСl элюат пропускают через стеклянную трубку с силикагелем и ТБФ по методике 2.3.1.3. Элюат собирают в стакан № 1, упаривают в испарителе [11, с. 129] до объема 15—20 мл (концентрат РЗЭ) и переносят в мерный цилиндр вместимостью 25 мл, отбирают дважды по 1/20 части раствора и помещают в стаканы № 1 и 2. Оставшийся раствор делят на две равные части и каждую часть помещают в стаканы № 3 и 4. К растворам в стаканах № 1 и 3 добавляют по 20 мг спектрально чистого оксида иттрия, а к растворам в стаканах № 2 и 4 — 20 мг спектрально чистого оксида лантана. Содержимое стаканов нагревают до полного растворения оксидов лантана и иттрия. Растворы в стаканах упаривают до влажных солей. Влажные соли растворяют в 5—10 мл 1М НСl и фильтруют в отдельные стеклянные стаканы. Фильтры промывают дистиллированной водой, собирая фильтраты в соответствующие стаканы. Фильтраты нагревают до кипения и к ним добавляют по 10—15 мл горячего насыщенного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, выдерживают при комнатной температуре 24 ч и фильтруют отдельно через бумажные фильтры. Осадки промывают 1 %-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, переносят в фарфоровые тигли, прокаливают в течение 1 ч при температуре 900 °С. Полученные оксиды иттрия и лантана анализируют спектральным методом. В оксиде иттрия определяют La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu (легкие РЗЭ), в оксиде лантана — Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y (тяжелые РЗЭ). Навеску оксида иттрия или лантана массой 15 мг смешивают шпателем на кальке в течение 1—2 мин с 15 мг графитового порошка. Полученную смесь делят на две равные части и помещают с помощью шпателя и металлического стержня в кратеры двух электродов (глубина кратера 5 мм, диаметр 2 мм, толщина стенок 1 мм).

Оксид иттрия анализируют с ОС ЛОГП1-ЛОГП8, оксид лантана — с ТОГП1-ТОГП10 [11, с. 113].

По 15 мг каждого из образцов сравнения ЛОГП1-ЛОГП8 смешивают с 15 мг Y_2O_3 , спектрально чистого по определяемым элементам; по 15 мг каждого из образцов сравнения ТОГП1-ТОГП10 смешивают с 15 мг оксида лантана, спектрально чистого по определяемым элементам. Каждую смесь делят на две равные части и помещают в кратеры двух электродов.

Электрод с пробой или образцом сравнения (ОС) служит анодом, верхний электрод, заточенный на усеченный конус, — катодом. Между электродами зажигают дугу постоянного тока 10 А. Время экспозиции — до полного испарения материалов.

Спектры фотографируют спектрографом ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм. Ширина щели спектрографа 15 мкм. Спектры анализируемых оксидов лантана или иттрия и каждого ОС фотографируют на фотопластинке два раза. Оксид лантана фотографируют в области 310—340 нм с ОС ТОГП1-ТОГП10, оксид иттрия фотографируют в области 390—425 нм с ОС ЛОГП1-ЛОГП8. Фотометрируют почернения аналитической линии определяемого элемента S_d и линии сравнения S_c (табл. 5) и вычисляют разность почерне-

Аналитические линии РЗЭ

Линия, нм	Линия сравнения (линии элемента- основы), нм	Интервалы определяемых массовых долей оксидов РЗЭ, %
-----------	--	---

Основа — оксид лантана

Gd 335,86	335,21	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
335,86	335,75	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Tb 319,96	319,38	$2 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
319,96	320,45	$1 \cdot 10^{-1} - 1,0$
Dy 315,65	315,64	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
315,65	315,76	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Ho 339,89	340,05	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
316,62	316,90	$1 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Er 323,06	322,47	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
323,06	323,57	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Tm 313,39	313,41	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
313,39	313,63	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Yb 328,94	329,35	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
328,94	328,39	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
328,94	328,71	$5 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Lu 331,21	331,09	$2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
331,21	331,06	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
319,81	320,45	$5 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Y 320,03	319,38	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
320,03	320,45	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
320,03	320,58	$5 \cdot 10^{-2} - 1,0$

Основа — оксид иттрия

La 433,37	433,41	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
433,37	431,96	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
423,84	423,71	$5 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Ce 422,26	422,20	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
422,26	421,64	$3 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Pr 422,53	422,20	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$
422,53	422,92	$5 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Nd 430,36	428,83	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$
430,44	428,83	$2 \cdot 10^{-2} - 1,0$
Sm 428,08	428,80	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}$
428,08	428,82	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$
428,08	427,93	$1 \cdot 10^{-1} - 1,0$
Eu 390,71	391,44	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
390,71	391,83	$1 \cdot 10^{-1} - 1,0$

ний $\Delta S = S_{\text{л}} - S_{\text{с}}$. По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2 , полученным по двум спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое $\Delta \bar{S}$. По значениям $\lg C$ и $\Delta \bar{S}$ для образцов сравнения строят градуировочный график в координатах ($\Delta S - \lg C$).

Содержание определяемой примеси в оксидах (C) находят по градуировочному графику по значению $\Delta \bar{S}$.

Массовую долю определяемых РЗЭ (X , %) в анализируемой пробе вычисляют по формуле $X = 20 C/P$, где C — массовая доля определяемого элемента в оксиде иттрия или лантана, %; P — масса пробы, содержащаяся в аликвотной части анализируемого раствора, г.

2.3.3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЗЭ

2.3.3.1. Осаждение РЗЭ щавелевой кислотой

Методика разработана Е. М. Гельман, К. И. Тихомировой и рекомендована для определения суммы РЗЭ в минералах и продуктах технологической переработки руд при содержании РЗЭ 1 % и более. Методика включает осаждение РЗЭ щавелевой кислотой и последующее прокаливание оксалатов до оксидов. Определению мешают торий и скандий, для устранения помех со стороны других сопутствующих элементов сумму РЗЭ очищают от последних, выделяя РЗЭ в виде гидроксидов, фторидов и оксалатов.

Навеску пробы 0,2—1 г сплавляют в корундовом или никелевом тигле с 6-кратным количеством NaOH и 0,5 г Na_2O_2 при температуре 600—700 °С. Плав обрабатывают 120—150 мл воды, кипятят 20—30 мин, осадок отфильтровывают и промывают слабым раствором NaOH . Осадок растворяют в HCl , осаждают гидроксиды аммиаком (без карбонат-иона), приливая его до сильного запаха. Осадок отфильтровывают, промывают 1 %-ным раствором NH_4OH и обрабатывают HF при нагревании до получения влажных солей. К остатку приливают 50—60 мл горячей воды, добавляют 1 мл HF и по охлаждению осадок отфильтровывают, промывая его на фильтре 1 %-ным раствором HF . Осадок с фильтра смывают горячей водой в платиновую чашку, фильтр озоляют и сжигают в платиновом тигле. Полученную золу прибавляют к осадку в чашке, приливают 4—5 мл HCl и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают при нагревании 2—4 мл 56 %-ной HClO_4 , приливают 1 мл HCl и 3—6 мл горячей воды, ополаскивая ею стенки чашки. Содержимое чашки упаривают досуха. Полученный остаток растворяют в 4—5 мл горячей HCl (1 : 1), переносят в стакан и упаривают до влажных солей. Соли растворяют в 10 мл горячей воды и раствором NH_4OH осаждают гидроксиды РЗЭ. Осадок отфильтровывают и растворяют в нескольких миллилитрах горячей HCl (1 : 1), упаривают до влажных солей и растворяют их при нагревании в 10 мл воды. К раствору прибавляют кристаллик роданида аммония (индикатор на Fe (III)) и по каплям 2 %-ный раствор ЭДТА до исчезновения окраски роданида железа. Затем к раст-

вору прибавляют по каплям 25 %-ный раствор уротропина до рН 4—4,5. К раствору приливают насыщенный раствор щавелевой кислоты, перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают 1 %-ным раствором щавелевой кислоты. Осадок озоляют, прокаливают в фарфоровом тигле при 800 °С до постоянной массы и взвешивают. Содержание тория в осадке оксидов РЗЭ определяют фотометрически по реакции с арсеназо III, а поправку на скандий вводят по данным спектрального анализа.

2.3.4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЗЭ

2.3.4.1. Комплексонометрическое определение суммы РЗЭ

Методика разработана Т. А. Афоной, Т. М. Кондратьевой, Ю. И. Мерисовым, Т. М. Норинной, Е. И. Петровой и предназначена для определения суммы РЗЭ в минералах и продуктах технологической переработки минерального сырья смешанного состава при содержании РЗЭ 1 % и более. Методика включает комплексонометрическое титрование РЗЭ диэтиленetriаминопентауксусной кислотой (ДТПА) в присутствии металл-индикатора арсеназо III. Торий и другие мешающие элементы отделяют гидролитическим осаждением с помощью уротропина при рН 4—4,5.

Навеску пробы 0,2 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают 2—3 мл воды, приливают 10 мл смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3 : 1), накрывают часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. После растворения основной массы навески приливают 1,5 мл борфтористой смеси—HF и H₃BO₃ (2 : 1) и 5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и нагревают до полного удаления паров серной кислоты.

К сухому остатку приливают 8—10 капель пергидроля и 10 мл HCl (1 : 1), стакан закрывают часовым стеклом и нагревают до кипения. Приливают 60 мл воды и вновь нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют HN₄OH (1 : 3) до рН приблизительно 2 и прибавлением по каплям 20 %-ного раствора уротропина (при энергичном перемешивании палочкой) доводят рН до 4—4,5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Осадок гидрооксидов коагулируют на теплой плитке, добавляют по каплям 2 мл 0,2 %-ного раствора полиакриламида и выдерживают осадок в течение 3—5 мин. Содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «желтая лента» в сухой стакан. Аликвотную часть фильтрата 10—50 мл помещают в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 5 мл 25 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 10—20 мг аскорбиновой кислоты и перемешивают. Приливают 4—6 капель 0,04 %-ного раствора индикатора α-динитрофенола и нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH до появления желтоватой окраски раствора (рН около 4,5). Избыток щелочи нежелателен: при рН больше 5 добавляют по каплям 25 %-

ный раствор сульфосалициловой кислоты, приливают 10 мл ацетатного буфера с pH 5,4 и нагревают до 90 °С. По истечении 5—6 мин содержимое колбы разбавляют холодной водой до 120 мл, приливают 3—6 капель 0,1 %-ного раствора арсеназо III и титруют 0,01M раствором комплексона ДТПА до перехода зеленой окраски в фиолетовую.

Комплексон (ДТПА) — 0,01M раствор — готовят следующим образом: 4 г ДТПА помещают в стакан вместимостью 100 мл и растворяют в 30 мл подогретого 1M раствора NaOH. Раствор разбавляют водой и переводят в мерную колбу вместимостью 1 л. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Для установления титра комплексона отбирают 2 или 5 мл стандартного раствора суммы РЗЭ, содержащего 1 мг/мл РЗЭ, и далее поступают, как в ходе анализа со слов: «... помещают в коническую колбу вместимостью 200 мл...».

Титр раствора комплексона рассчитывают по формуле $T = P/V$, где P — масса суммы оксидов РЗЭ, взятая для установления титра, мг; V — объем раствора комплексона, затраченный на титрование, мл.

Буферный раствор (pH ~ 5,4) готовят следующим образом: 14,5 мл 0,2M раствора уксусной кислоты смешивают с 85,5 мл 0,2M раствора уксуснокислого натрия.

2.3.5. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ РЗЭ

2.3.5.1. Определение суммы РЗЭ с арсеназо I

Методика разработана Р. Ф. Макаровой (Гиредмет) и рекомендована для определения суммы РЗЭ от 0,02 до 3 % в породах и рудах (силикатах, карбонатах, фосфатах, оксидах и другом минеральном сырье несложного состава) при содержании тория, не превышающем 20 % от суммы РЗЭ.

Методика основана на образовании окрашенных комплексных соединений РЗЭ с арсеназо I при pH 6,5—7. Для устранения помех со стороны многих сопутствующих элементов сумму РЗЭ очищают от последних, выделяя РЗЭ в виде гидроксидов, фторидов и оксалатов. Помехи от кальция (коллектора РЗЭ) учитывают введением маскирующего агента РЗЭ — фосфат-иона.

Навеску пробы 0,05—0,2 г (в зависимости от содержания РЗЭ) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 15 мл HF, нагревают на песчаной бане и выпаривают до объема 2—3 мл. Приливают 8 мл H₂SO₄ (1 : 1) и упаривают до выделения густых паров SO₃, охлаждают, обмывают стенки чашки 5 мл воды и упаривают досуха. Сухой остаток растворяют при нагревании в 10 мл HCl (1 : 1), упаривают до объема 2—3 мл и добавляют 50 мл горячей воды.

Полученный раствор вливают медленно при постоянном помешивании в стакан вместимостью 200 мл, в который предварительно наливают 25—30 мл горячего 30 %-ного раствора NaOH. Стенки чашки обмывают горячей водой. Щелочной раствор кипятят в

течение 2—3 мин при помешивании. Осадок коагулируют, фильтруют горячим через фильтр «белая лента» и промывают 2—3 раза 1 %-ным раствором NaOH. Затем его смывают с фильтра горячей водой в стакан, где проводилось осаждение, и растворяют гидроксиды в минимальном количестве (около 5 мл) горячей HCl (1:1). Раствор нагревают и разбавляют горячей водой до 150 мл, кипятят около 20 мин для удаления углекислоты из раствора и осаждают гидроксиды РЗЭ аммиаком (без карбонат-иона), приливая его до сильного запаха. Осадок коагулируют, фильтруют через фильтр «белая лента», промывают три-четыре раза горячим раствором NH₄OH (1:50), смывают в стакан, где проводилось осаждение, и растворяют гидроксиды в 20—30 мл горячей 5 %-ной HCl. Доводят объем раствора в стакане до 80 мл и нагревают до растворения. В раствор прибавляют 0,5 мл 30 %-ного раствора хлористого кальция (25 мг кальция), нагревают до кипения, прибавляют 1,5 г H₂C₂O₄ и затем по каплям раствор NH₄OH до pH 4,5 (контроль проводят по универсальной индикаторной бумаге). Раствор с осадком оставляют на ночь.

На следующий день осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», добавляя небольшое количество мацерированной бумаги. Далее осадок количественно переносят на фильтр и промывают 4—5 раз 1 %-ным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре 600—650 °C (не выше), чтобы избежать образования труднорастворимых остатков. Осадок переносят из тигля в стакан вместимостью 50 мл, смачивают водой и растворяют в 3—5 мл HCl (1:1) при нагревании. Полученный раствор выпаривают на водяной бане досуха (не пересушивать). Сухой остаток растворяют при нагревании в 0,01M HCl и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Этой же кислотой раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают.

Для фотометрирования отбирают в две мерные колбы вместимостью 25 мл равные аликвотные части раствора (от 1 до 10 мл), содержащие от 5 до 30 мкг суммы оксидов РЗЭ. Один из растворов будет являться фотометрируемым, а другой — компенсирующим. Если необходимо, объемы растворов доводят 0,01M HCl до 10 мл. К фотометрируемому и компенсирующему растворам прибавляют раствор хлористого кальция (до 10 мг кальция), учитывая содержание кальция в аликвотной части анализируемого раствора, по 0,5 мл 10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, по 3 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I и по 4 мл 25 %-ного раствора уротропина. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают. К компенсирующему раствору прибавляют 0,5 мл 1 %-ного раствора фосфата натрия двузамещенного. Оба раствора доводят до метки водой и перемешивают. Через 20 мин измеряют абсорбцию раствора при 570 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм по отношению к компенсирующему раствору. Содержание РЗЭ находят по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 25 мл каж-

дая вносят 0; 5; 10; 20; 30 мкг суммы оксидов РЗЭ, выделенных из сырья того же месторождения, добавляют до 10 мл 0,01М раствора соляной кислоты, 0,2 мл раствора CaCl_2 (10 мг кальция) и поступают так, как при подготовке раствора пробы. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают. Колбы доводят водой до метки, перемешивают и через 20 мин измеряют абсорбцию по отношению к нулевому раствору в кювете с толщиной слоя 30 мм при 570 нм. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание суммы оксидов РЗЭ, по оси ординат — оптическую плотность.

2.3.5.2. Определение суммы РЗЭ с арсеназо I после гидролитического отделения тория

Методика разработана В. А. Кашириной, Ю. И. Мерисовым (Гиредмет) и рекомендована для определения суммы РЗЭ от 0,01 до 3 % в породах и рудах смешанного состава при практически любом содержании тория. Мешающие определению элементы и торий отделяют гидролитически с помощью уротропина при pH 3,5—4,5.

Навеску пробы 0,2 г помещают в платиновую чашку, смачивают 2—3 мл воды, приливают 10 мл HF и проводят разложение при умеренном нагревании, упаривая содержимое досуха. К сухому остатку приливают 1,5 мл борфтористой смеси $\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ (2 : 1) и упаривают досуха. Обработку борфтористой смесью повторяют еще дважды. К остатку приливают 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до полного удаления паров кислоты.

К сухому остатку приливают 3 капли 1 %-ного раствора хлорида железа, 8—10 капель пергидроля и с помощью 10 мл HCl (1 : 1) осадок переводят в стакан вместимостью 100 мл, стакан закрывают часовым стеклом и нагревают до кипения. Приливают 60 мл воды и вновь нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют раствором NH_4OH (1 : 3) до pH 2 и прибавлением по каплям 20 %-ного раствора уротропина (при энергичном перемешивании палочкой) доводят pH до 3,5—4,5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Осадок гидроксидов коагулируют, добавляют по каплям 2 мл 0,2 %-ного раствора полиакриламида и выдерживают осадок в течение 3—5 мин. Содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «желтая лента» в сухой стакан.

Аликвотную часть фильтрата 1 или 2 мл (содержащую не более 30 мкг суммы оксидов РЗЭ) помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл, разбавляют водой до 10 мл, вводят 2 мл 1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, 0,5 мл 12,5 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 3 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо I, 4 мл 20 %-ного раствора уротропина, доводят водой до метки и перемешивают. Абсорбцию раствора (A_1) измеряют при 570 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм по отношению к нулевому раствору, со-

держателю те же реактивы и в тех же количествах, что и анализируемый раствор. В кювету с анализируемым раствором вводят 1 мл 1 %-ного раствора фосфата натрия двузамещенного, перемешивают стеклянной палочкой и через 2 мин измеряют оптическую плотность (A_2). По разности оптических плотностей $A = A_1 - A_2$ находят содержание суммы оксидов РЗЭ в анализируемом растворе, используя градуировочный график. Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб вместимостью 25 мл вводят 0; 5; 10; 20 и 30 мкг суммы РЗЭ, выделенной из сырья того же месторождения, разбавляют до 10 мл водой, добавляют те же реактивы, что и при подготовке раствора пробы, исключая фосфат натрия.

2.3.5.3. Определение суммы РЗЭ с арсеназо III с отделением сопутствующих элементов экстракцией

Методика разработана А. В. Долгаревым, Я. Г. Лысак (Инструкция НСАМ №186-Х) и рекомендована для определения суммы оксидов РЗЭ от 0,00025 до 5 % в силикатных и карбонатных горных породах, фосфатах, бокситах, в минералах (монаците, пирохлоре, цирконе, титаномагнетите, ильмените), а также в продуктах обогащения.

Отделение РЗЭ от мешающих элементов — тория, циркония и гафния, титана, железа и других (более 40) — проводится экстракцией редкоземельных элементов из роданидных растворов диантипирилметаном в хлороформе. Фотометрическое определение основано на образовании окрашенных комплексных соединений РЗЭ с арсеназо III при pH 3.

Силикатные породы. Навеску 1 г или меньшую помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 20—25 мл 40 %-ной HF и упаривают на песчаной бане до влажных солей в течение 1—1,5 ч.

Обработку фтористоводородной кислотой повторяют. Если необходимо, к влажным солям приливают 0,5 мл 15 %-ного раствора хлористого кальция, 30—40 мл 4 %-ной HF, нагревают и по охлаждению фильтруют (фильтр «синяя лента»). Осадок на фильтре дважды промывают 4 %-ным раствором HF. Затем смывают осадок с фильтра горячей водой в платиновую чашку, а фильтр сжигают в фарфоровом тигле, озоляют и золу присоединяют к основной массе редкоземельных элементов в платиновой чашке. Приливают 5 мл H_2SO_4 (1:1) и дважды упаривают до обильных паров, каждый раз обмывая стенки чашки водой. Выщелачивают содержимое чашки в стакан вместимостью 100 мл 30—40 мл холодной воды, приливают 5 мл HCl (1,19), 3—4 капли пергидроля, кипятят в течение 15 мин, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его 10—15 мл 1,5M HCl.

Фосфаты, бокситы, титаномагнетиты. Навеску 0,5 г или меньшую помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 20—25 мл 40 %-ной HF и упаривают на песчаной бане досуха. Насыпают тонким слоем 5 г пиросульфата калия и сплавляют при 600—700 °С. Сплав переносят водой в стакан вме-

стимостью 250—300 мл, приливают 10 мл концентрированной HCl и растворяют при нагревании. Вводят 0,5 мл 5 %-ного раствора хлорного железа и осаждают гидроксиды NH_4OH (1 : 1), осадок коагулируют, отфильтровывают (фильтр «белая лента») и промывают 2—3 раза NH_4OH (1 : 10). Смывают с фильтра гидроксиды в платиновую чашку небольшим количеством воды (10—15 мл), приливают 10—15 мл 40 %-ной HF и упаривают до влажных солей. Приливают 30—40 мл 4 %-ной HF, 0,5 мл 15 %-ного раствора хлористого кальция, нагревают и фильтруют (фильтр «синяя лента»). Далее анализ проводят, как для силикатных пород.

Карбонатиты, пирохлоры, монациты, цирконы и другие. 0,2—0,1 г пробы помещают в никелевый тигель, добавляют 2,0—2,5 г NaOH, 0,1—0,2 г Na_2O_2 и сплавляют при 600—700 °С. Обмытый снаружи водой тигель вместе с плавом помещают в стакан вместимостью 250—300 мл и выщелачивают 60—80 мл воды. Выделившийся осадок гидроксидов растворяют в 10—15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и кипятят до разрушения пероксида водорода.

Гидроксиды осаждают аммиаком (1 : 1), осадок коагулируют, отфильтровывают (фильтр «белая лента») и промывают NH_4OH (1 : 100). Далее поступают, как при анализе фосфатов, бокситов, титаномагнетитов.

Солянокислый раствор 20—25 мл переводят в делительную воронку, приливают 10 мл 20 %-ного хлороформного раствора диантипирилметана, выдерживают 20 мин, приливают 2 мл 38 %-ного раствора роданистого аммония* и встряхивают в течение 1,5 мин. Хлороформный слой собирают в отдельную емкость, а водный раствор промывают 5 мл хлороформа. Экстракцию (1 мин) и промывку, как указано выше, повторяют, добавляя 5 мл 20 %-ного хлороформного раствора диантипирилметана и 1 мл 38 %-ного раствора роданистого аммония.

Водный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 50 мл, фильтр промывают 2—3 раза 5—10 мл воды, создают pH 3—4 (бумага «конго красный»), используя разбавленные соляную кислоту (1 : 1) или аммиак (1 : 10). Раствор до метки доводят водой.

Помещают аликвотную часть раствора 1—10 мл, содержащую 0,5—30 мкг редкоземельных элементов, в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 10 мл ацетатного буферного раствора (готовят растворением 3,2 г ацетата натрия в воде, приливают 58 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до 1000 мл водой), 0,5 мл 10 %-ного сульфосалициловокислого натрия, 1 мл 0,1 %-ного раствора арсената III, разбавляют до метки водой и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют при 665 нм в кювете с толщиной слоя 50 или 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий в данном объеме те же реактивы, что и исследуемый. Через весь ход анализа проводят контрольный опыт. Со-

* Если предполагают повышенное содержание мешающих элементов (железа 10 мг, циркония 2 мг, титана 1 мг), то увеличивают количество диантипирилметана и роданистого аммония в два раза.

держание редкоземельных элементов определяют по градуировочным графикам.

График 1. В делительные воронки приливают по 20 мл 1,5М HCl, вводят 0; 25; 50; 100; 150 мкг суммы оксидов РЗЭ, выделенной из сырья того же месторождения, 5 мл 20 %-ного раствора диантипирилметана в хлороформе и проводят экстракцию, как описано в ходе анализа. Водные растворы переводят в мерные колбы вместимостью 50 мл, доводят рН до 3—4 и доливают до метки водой. Отбирают аликвотные части по 10 мл раствора в мерные колбы вместимостью 25 мл и поступают далее, как при определении редкоземельных элементов с арсеназо III. Абсорбцию измеряют в кювете с толщиной слоя 20 мм.

График 2. В делительные воронки приливают по 20 мл 1,5М HCl, вводят 0; 2,5; 5; 15; 25; 50 мкг суммы оксидов РЗЭ, выделенной из сырья того же месторождения, 5 мл 20 %-ного раствора диантипирилметана в хлороформе и далее поступают, как при построении графика 1. Абсорбцию измеряют в кювете с толщиной слоя 50 мм.

2.3.5.4. Экстракционно-фотометрическое определение суммы РЗЭ с арсеназо III

Методика разработана Т. М. Кондратьевой, Ю. И. Мерисовым (Гиредмет) и рекомендована для определения суммы РЗЭ от 0,01 до 2 % в породах и рудах смешанного состава при практически любом содержании тория.

Методика включает отделение мешающих элементов гидролитическим осаждением с помощью уротропина при рН 3,5—4,5 (торий, цирконий, железо и др.), очистку суммы РЗЭ от ряда щелочноземельных и цветных металлов экстракционным извлечением их технической смесью жирных кислот фракции C₇—C₉ и последующее фотометрическое определение РЗЭ в экстракте.

Навеску пробы 0,2 г помещают в платиновую чашку, смачивают 2—3 мл воды, приливают 10 мл HF и проводят разложение материала пробы при умеренном нагревании, упаривая остаток досуха. Затем к сухому остатку приливают 1,5 мл борфтористой смеси (280 мл HF смешивают в полиэтиленовой посуде со 130 г H₃BO₃) и 5 мл H₂SO₄ (1:1). Содержимое чашки нагревают до полного удаления паров. Обработку борфтористой смесью повторяют еще дважды. К сухому остатку приливают 3 капли 1 %-ного раствора хлорида железа и 8—10 капель пергидроля. С помощью 10 мл HCl (1:1) осадок переводят в стакан вместимостью 100 мл, стакан закрывают часовым стеклом и нагревают до кипения. Горячий раствор нейтрализуют раствором аммиака (1:3) до рН около 2 и прибавлением по каплям 20 %-ного раствора уротропина (при энергичном перемешивании палочкой) доводят рН до 3,5—4,5 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Осадок гидроксидов коагулируют, добавляют по каплям 2 мл 0,2 %-ного раствора полиакриламида и флокулируют осадок в течение 3—5 мин. Содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до

метки и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «желтая лента» в сухой стакан.

Аликвотную часть фильтрата, содержащую не более 15—20 мкг суммы РЗЭ, помещают в делительную воронку вместимостью 50 мл, вводят 10 мл насыщенного раствора нитрата аммония, 0,5 мл 50 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 3 капли концентрированного аммиака (до рН 7), приливают 5 мл технической смеси жирных кислот фракции C_7 — C_9 и энергично встряхивают в течение 1 мин. После расслаивания водную фазу отбрасывают, а к органической фазе приливают 3 мл 0,01M HCl, 10 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляют на кончике шпателя 10—20 мг аскорбиновой кислоты, перемешивают, вводят 2 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, еще раз перемешивают и через 10 мин измеряют абсорбцию при 665 нм в кювете толщиной слоя 20 мм по отношению к раствору сравнения, проведенному через стадию экстракции.

Содержание суммы РЗЭ в аликвотной части раствора находят по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в ряд делительных воронок вместимостью 50 мл вводят 0; 5; 10; 15; 20 мкг суммы оксидов РЗЭ, выделенных из сырья того же месторождения, приливают по 10 мл насыщенного раствора нитрата аммония, 0,5 мл 50 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 3 капли концентрированного аммиака (до рН около 7), 5 мл технической смеси жирных кислот фракции C_7 — C_9 и энергично встряхивают в течение 1 мин. Далее поступают так, как описано выше.

3. ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

3.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Цирконий широко распространен в природе, его содержание в земной коре достигает $2,8 \cdot 10^{-2}$ %. Скопления собственных минералов циркония редки, подавляющая его часть находится в рассеянном состоянии. В основных и ультраосновных породах содержится не более тысячных, в кислых — не выше сотых долей процента циркония [20]. В кислых породах в присутствии больших количеств натрия (нефелиновые сиениты) содержание ZrO_2 может превышать 1 %.

Известно больше 30 минералов циркония. Преимущественно это оксиды или силикаты. Последняя группа минералов преобладает. Промышленное значение имеют циркон $ZrSiO_4$ (64,2 % ZrO_2 ; 2 % HfO_2) и бадделейт ZrO_2 (94,0 % ZrO_2 ; 1,2 % HfO_2). К сложным цирконосиликатам относятся эвдиалит, ловенит, розенбушит, циртолит [20].

Циркон встречается в кислых, щелочных и основных породах. Остальные циркониевые минералы известны преимущественно в щелочных и ультращелочных изверженных и излившихся породах и в связанных с ними пегматитах. В виде изоморфной примеси цирконий входит в состав многих силикатов, содержание его в них не превышает 0,2 % ZrO_2 , замещает титан, торий, РЗЭ, железо (II), встречается в минералах ниобия, тантала, урана. Содержание гафния в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-4}$ %. Это типичный рассеянный элемент. Гафний не образует собственных минералов и сопутствует цирконию [20]. В силу идентичности ионных радиусов гафний внедряется в кристаллическую решетку циркониевых минералов. Как правило, отношение содержания гафния и циркония изменяется в пределах 0,01—0,02, что близко к отношению их кларков. Исключение составляют вторичные минералы, такие, как альвит, малакон, циртолит, где содержание гафния значительно выше; в тортвейтите (силикат Sc и РЗЭ) содержание гафния больше, чем циркония.

Обычные задачи анализа минерального сырья на цирконий и гафний сводятся к определению обоих элементов в интервалах содержаний от 10^{-3} —90 % ZrO_2 и от 10^{-6} до целых процентов HfO_2 , т. е. от закларковых (в обедненных зонах) до десятков процентов и процентов соответственно в мономинеральных фракциях, технологических продуктах и концентратах.

3.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Цирконий и гафний — химические элементы побочной подгруппы четвертой группы периодической системы элементов. Их порядковые номера соответственно 40 и 72, атомные радиусы 0,160 и

0,159 нм [33]. Атомная масса циркония 91,22. Природный цирконий представляет собой смесь пяти стабильных изотопов: ^{90}Zr (51,46 %), ^{91}Zr (11,23 %), ^{92}Zr (17,11 %), ^{94}Zr (17,40 %) и ^{96}Zr (2,80 %). Из искусственно полученных нестабильных изотопов в качестве радиоактивных индикаторов обычно применяют ^{89}Zr и ^{95}Zr . Атомная масса гафния 178,6. Природный гафний состоит из шести устойчивых изотопов: ^{174}Hf (0,18 %), ^{176}Hf (5,15 %), ^{177}Hf (18,39 %), ^{178}Hf (27,08 %), ^{179}Hf (13,78 %), ^{180}Hf (35,42 %). Искусственно получено большое число изотопов гафния. Для индикаторных целей наиболее доступен ^{181}Hf . По химическим свойствам цирконий и гафний очень близки, что объясняется сходством строения внешних электронных оболочек, размерами атомных и совпадением ионных радиусов 0,082 нм [33].

Основная степень окисления +4. Соединения со степенью окисления +2 и +3 неустойчивы. Химическая активность циркония несколько выше активности гафния. Поведение обоих элементов в растворах идентично и очень сложно, так как водные растворы солей Zr и Hf легко гидролизуются. Единой точки зрения на характер образующихся соединений и область их существования нет [6, 13]. Предполагается, что в растворах солей циркония одновременно могут существовать ионы Zr^{4+} , ионы цирконила ZrO^{2+} , гидроксокомплексы, аквакомплексы, соединения различной степени полимеризации. Полимеризация увеличивается с повышением концентрации циркония и зависит от кислотности раствора. В 2M растворе HClO_4 и 6M HCl находятся ионы Zr^{4+} , при pH 0,7 и менее преобладают ионы $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, а при pH более 0,7 — ионы $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$. Эти (и другие возможные) соединения обладают неодинаковой реакционной способностью и дают неоднотипные продукты реакции. Ионы Zr^{4+} взаимодействуют намного легче остальных.

При pH более 1,5 из холодных растворов солей вследствие гидролиза начинает осаждаться белый гидроксид циркония ($\text{PP}_{\text{Zr}(\text{OH})}$, $1 \cdot 10^{-54}$) [33]. Растворы солей гафния ведут себя аналогично, но pH начала осаждения для них выше при эквимольной концентрации ионов металлов. В азотнокислых растворах pH начала осаждения 1,9 и 2,34, в азотнокислых — 2,34 и 2,47 для циркония и гафния соответственно. В сернокислых растворах цирконий начинает осаждаться при pH 1,7—1,8. Осаждению препятствуют винная, лимонная кислоты, многоатомные спирты. В присутствии фторидов, оксалатов, сульфосалициловой кислоты, H_2O_2 гидроксид циркония осаждается при более высоких значениях pH. Из соляно- и азотнокислых растворов, содержащих 3 % H_2O_2 , при pH 2—3 гидроксид циркония не осаждается. В 4 %-ном растворе щавелевой кислоты и 8 %-ном лимонной осаждение гидроксидов циркония и гафния начинается соответственно при pH 8—10 и 10—12. В присутствии ЭДТА гидроксид циркония не осаждается даже при pH 9—12 [13]. Ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} — типичные комплексообразователи. Способность к комплексообразованию с цирконием (гафнием) у неорганических аддендов убывает в ряду OH^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- [13].

Фторидные комплексы Zr и Hf являются самыми прочными из всех известных фторидных комплексов элементов. Окрашенные соединения Zr с органическими реагентами разрушаются в присутствии ионов фтора.

В сернокислых растворах в зависимости от концентрации циркония и кислоты образуется ряд полимерных комплексных соединений с ионами SO_4^{2-} . Сульфат-ионы мешают получению окрашенных комплексных соединений в меньшей степени, чем фтор-ионы.

Из соединений циркония с хлором аналитически важен стабильный оксихлорид $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Он хорошо растворим в воде и спиртах, используется для приготовления стандартных растворов.

В кислой среде цирконий образует с H_2O_2 бесцветные растворимые комплексы с отношением Zr : H_2O_2 , равным 1 : 1 и 1 : 2, более прочные, чем аналогичные соединения титана. В щелочной среде (pH 12—14) в растворе образуется комплекс состава 1 : 2. Пероксид водорода растворяет оксалат циркония.

При концентрации H^+ -ионов 2 моль/л лимонная и винная кислоты образуют с Zr^{4+} и Hf^{4+} комплексы состава 1 : 1. При изменении кислотности механизм комплексообразования и состав комплексов изменяются.

Из дикарбоновых кислот прочные соединения с Zr^{4+} и Hf^{4+} дает щавелевая кислота. Комплексы Zr^{4+} более устойчивы, чем соответствующие комплексы Hf, наибольшие различия наблюдаются при действии лимонной кислоты [13].

Методы определения

Нейтронно-активационный метод. Чувствительность определения Zr нейтронно-активационным методом невелика: предел обнаружения при облучении потоком тепловых нейтронов плотностью $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 1 ч равен 0,3 мкг. При определении циркония по изотопам ^{95}Zr и ^{97}Zr вносят поправки на аналогичные радионуклиды, образующиеся по реакции деления из урана $^{235}\text{U}(n, f)$.

Гамма-активационный анализ (активация образцов осуществляется гамма-квантами высоких энергий — около 30 МэВ) является перспективным для анализа минерального сырья. Основные значения имеют реакции типа (γ, γ') и (γ, n) . Преимуществами метода (по сравнению с нейтронно-активационным) являются отсутствие влияния матрицы и эффекта самоэкранирования, недостатками — небольшие сечения активации фотоядерных реакций и необходимость использования высоких энергий активации. C_n циркония при облучении тормозным излучением с энергией 20—35 МэВ составляет 0,05 мкг.

Гафний хорошо определяется нейтронно-активационным методом при облучении его тепловыми нейтронами реактора. Анализ по короткоживущим изотопам можно проводить в лабораториях, находящихся в непосредственной близости от ядерного реактора: ^{178}Hf ($T_{1/2} = 4,8 \text{ с}$), ^{179m}Hf ($T_{1/2} = 19 \text{ с}$), ^{180m}Hf ($T_{1/2} = 5,5 \text{ ч}$). Если

лаборатория удалена от реактора, анализ проводят по ^{181}Hf ($T_{1/2} = 42,5$ сут). $C_n = 10^{-5} \%$ [16, 49].

Рентгенорадиометрический и рентгеноспектральный методы. При облучении циркония (гафния) рентгеновским излучением или пучком электронов возбуждаются глубинные электроны K , L и M оболочек, что сопровождается возникновением флуоресцентного (вторичного) или первичного излучения циркония K -, L - и M -серий. На измерении интенсивности линий циркония K_α - и K_β -серий основано его рентгеноспектральное и рентгенорадиометрическое определение [22, 50].

Рентгенорадиометрическое (РР) определение циркония возможно в очень широком диапазоне содержаний от 0,001 до 99 %. Методики разработаны для анализа горных пород, руд и продуктов их технологической переработки [22, 50].

Рентгеноспектральный (РС) метод давно используется в практике анализа минерального сырья и продуктов его переработки. Метод охватывает интервал от 0,005 до десятков процентов. Снятие матричного эффекта и других влияний осуществляется способом внутреннего стандарта [22]. Существующие РР- и РС-методы не обеспечивают необходимой чувствительности определения гафния.

Спектральные методы. Эмиссионный спектральный метод — один из основных в анализе циркония и гафния. Он чувствителен, селективен, экспрессен. Дуговые спектры определяются четырьмя оптическими электронами: по два на орбитах $4d5s$ и $5d6s$ для Zr и Hf соответственно. Так как потенциалы ионизации элементов невысоки, то при возбуждении спектра в электрической дуге, высоковольтной искре наряду с дуговым спектром возбуждается искровой. Цирконий сравнительно легко определяют по группе линий 256,77; 256,89; 257,14 нм, характерные линии для гафния 263,87; 264,14; 264,73 нм [38].

Спектральное определение Hf в природных материалах обычно проводится на фоне многолинейчатого спектра Zr . Чувствительность определения может быть повышена применением более мощных источников возбуждения.

Атомно-абсорбционный метод не нашел практического применения в анализе минерального сырья на цирконий и гафний. Оба элемента обладают многолинейчатыми атомными спектрами и высокой энергией диссоциации соединений. Возможно использование лишь высокотемпературного пламени; чувствительность определения невелика [31].

Гравиметрический метод. Традиционные весовые формы циркония — диоксид ZrO_2 и пирофосфат ZrP_2O_7 . Диоксид получают прокаливанием до 1000—1200 °С гидроксида или соединений циркония с органическими осадителями [13]. ZrO_2 удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовым формам, лишь в чистом виде, поэтому успешно используется при проверке титров стандартных растворов. При анализе сложных объектов для получения ZrO_2 в чистом виде необходимы неоднократные переосаждения или сочетание осаждения гидроксида с другим способом выделения циркония.

Использование фосфата в гравиметрии также сопряжено с рядом трудностей. Фосфат циркония заметно растворим ($1,2 \times 10^{-4}$ моль/л в 6M HCl). Состав выделяющихся из раствора фосфатов и пирофосфатов, получающихся при их прокаливании (1000 °C и выше), непостоянен, что вызывает необходимость введения эмпирических факторов пересчета [13].

В анализе минерального сырья гравиметрия применяется лишь для малых партий проб, минералов, мономинеральных фракций. Используются обе весовые формы: ZrO_2 (при содержании ZrO_2 более 10 %), ZrP_2O_7 (при содержании ZrO_2 менее 10 %).

Для получения правильных результатов по цирконии необходимо введение поправки на Hf, содержание которого устанавливается одним из физических методов.

Перечисленные выше недостатки обуславливают повышенную трудоемкость и малую надежность гравиметрии, делают ее неконкурентоспособной с современными физическими методами.

Титриметрический метод нашел практическое применение лишь с развитием комплексометрии. Цирконий выгодно отличается от большинства других элементов тем, что образует особо прочное соединение с комплексоном III и может быть оттитрован в более кислых средах (1—2M HCl, 0,05—1,2M H_2SO_4), чем ионы других металлов. Комплексометрические методы определения циркония существуют в прямом (более селективном) и обратном вариантах. Лучшим индикатором признан ксиленоловый оранжевый [6, 13].

Фотометрический метод. Для определения циркония рекомендовано около сорока реагентов, которые относятся преимущественно к трифенолметановым и оксикетоновым красителям, азосоединениям. Чаще используются азосоединения, содержащие остаток мышьяковой кислоты и группу OH в ортоположении к азогруппе (арсеназо I, III и др.), а из группы трифенилметановых красителей — ксиленоловый оранжевый (КО), метилтимоловый синий (МТС), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) [13]. Для комплексов Zr с арсеназо III, образующихся в 9M HCl, $\epsilon = 120\,000$, а в 1M HCl — на порядок ниже. $S_n = (1-5) \cdot 10^{-3}$ %. При проведении реакций с КО, МТС, ПКФ в оптимальных условиях молярный коэффициент погашения не превышает 50 000. Наиболее селективны те из реагентов, с которыми легкогидролизующиеся Zr и Hf образуют окрашенные соединения в более кислой среде. До недавнего времени возможности фотометрии ограничивались определением суммы Zr и Hf. Новые сведения об устойчивости сульфатных и пероксидных комплексных соединений обоих элементов позволили разработать варианты определения Hf в присутствии циркония и Zr в присутствии гафния. В качестве реагентов используют ксиленоловый оранжевый или метилтимоловый синий [6].

Методы отделения и концентрирования

Методы отделения циркония и гафния разнообразны и детально разработаны. Их использование в настоящее время сокращается,

так как в прикладном анализе ведущее положение занимают не-деструктивные физические, прямые титриметрические и фотометрические методы. В анализе минерального сырья применяют лишь немногие из общеизвестных способов.

Осаждение. В этой группе методов наибольшее распространение получило осаждение циркония в виде гидроксида под действием щелочей, карбонатов, аммиака и других реагентов.

Осаждение щелочами позволяет отделить цирконий от Mo, W, V, Al, Be, Zn, As, Sb, P. Вместе с цирконием (гафнием) осаждаются: Fe, Ti, PЗЭ, Th, Cr, Mn, Sn, Mg, Co, Ni. Тантал и ниобий отделяются не полностью, так как захватываются осадком гидроксидов.

Осаждение гидроксида циркония карбонатами позволяет отделить Zr от Mo, W, U, V, Ta, Nb, Cr, Al, P, As, Sb. Вместе с Zr осаждаются Fe, Ti, PЗЭ, большая часть Th, Mg, щелочноземельные элементы, Be, Ni, Co, Zn. Олово распределяется между раствором и осадком.

Осаждение аммиаком позволяет отделить Zr от Mo, Cu, Ag, Co, Zn, Ni. Вместе с Zr (Hf) осаждаются Fe, Al, Ti, PЗЭ, Nb, Ta, U, W, а также V, P, As, Sb. Осаждение Zr в виде фосфата из 10 %-ной H_2SO_4 позволяет отделить его от Mo, W, U, Al, Be, Mn, Cu, Ni, Co, Bi, Cd. Вместе с Zr осаждаются Ti, Nb, Ta. В присутствии H_2O_2 цирконий отделяется от большей части Ti и Nb. В присутствии значительных количеств этих элементов фосфаты переосаждают.

В сильноокислой среде (10 %-ная H_2SO_4 или HCl) цирконий (гафний), а также Ti, Fe, V, Mo, W, Pu (IV), U (IV), Ta, Nb, Sn (IV), Sb (III), Bi осаждают купфероном. Цирконий отделяется от Al, Mg, Be, Zn. Вместе с Zr в слабокислой среде осаждаются Cu и Th. Осаждению купфероната циркония не мешают шавелевая, винная и другие оксикислоты, а также HF и H_2SO_4 [13].

Осаждение циркония (гафния) фениларсоновой кислотой в 3—6M HCl или 1,75M H_2SO_4 позволяет отделить его от большинства сопутствующих элементов. Вместе с Zr осаждаются Ce (IV), Th, Pa, Nb, Ta, Ti, Sn (IV). Пероксид водорода препятствует осаждению Ti, Nb, Ce (IV) [13]. Метод неприменим при больших содержаниях Nb и Ta. В присутствии Th, Ti и высоких содержаний железа необходимо переосаждение.

Экстракция. ТБФ образует комплексные соединения с цирконием (гафнием) и используется для его экстракционного отделения. Экстракцию проводят из сильносоляно- или азотнокислых растворов. 30 %-ным раствором ТБФ в бензоле из 10M HCl извлекаются Zr, Hf, Pa, Fe, Sc; в водной фазе остаются PЗЭ, Co и другие элементы.

В присутствии $Al(NO_3)_3$ ТБФ в хлороформе экстрагирует цирконий из фторидсодержащих растворов [13].

Пикрамин P образует с цирконием (гафнием) прочный комплекс, легко экстрагирующийся бутиловым спиртом из 1,2M HCl. Этим способом можно отделить цирконий от Th, U, PЗЭ, Ti, Ta, Nb.

Вскрытие кислотами имеет ограниченное применение. Соляная кислота из всех циркониевых минералов разлагает только эвклилит и эвколит, серная — циртоллиты, малаконы (добавление $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ облегчает вскрытие). Породы переводят в раствор разложением смесью HF и H_2SO_4 или HF , HNO_3 и H_2SO_4 [12, 13, 46]. Поскольку циркон кислотами не разлагается, нерастворимые остатки доплавляют с тетраборатом, щелочами или бифторидом калия.

Сплавление с карбонатами щелочных металлов (KNaCO_3 или Na_2CO_3) пригодно для большинства циркониевых минералов, но однократного сплавления часто бывает недостаточно для их полного вскрытия.

Сплавление проводят при 900—1000 °С в течение 30 мин. Циркон требует тонкого измельчения и сплавляется в течение 1—2 ч. Добавка KNO_3 или NaNO_3 ускоряет процесс [13].

Циркониевые руды, свободные от силикатов (например, бадделит), хорошо вскрываются при сплавлении с 20-кратным избытком бисульфата натрия.

Сплавление с тетраборатом при температуре 1000—1200 °С универсально, но выщелачивание плава протекает трудно и медленно. В массовом анализе целесообразнее использовать не менее универсальное сплавление со смесями соды и буры в различной пропорции 3:2; 2:1 и др. Это позволяет снизить температуру до 900—1000 °С, облегчить и упростить процесс выщелачивания, а также отделить в процессе выщелачивания Zr от большей части Ta и Nb.

Циркониевые минералы хорошо разлагаются сплавлением с KOH или NaOH . Цирконий переходит в гидроксид, легко растворимый в кислотах. В смеси едкой щелочи и пероксида натрия вскрываются даже трудно разлагаемые руды [13].

Сплавление с KNF_2 позволяет полностью перевести в раствор циркон при четырехкратном избытке плавня [13].

3.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

3.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ С РАДИОХИМИЧЕСКИМ ВЫДЕЛЕНИЕМ

Методика разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминим, М. А. Татаркиным, К. Н. Рюминой, Н. А. Левинной и рекомендована для определения $2 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ ‰ гафния в горных породах, минералах и рудах. Стандартное отклонение 0,017—0,010.

Методика многокомпонентна: из одной навески можно определить Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Th(Pa), U(Np), Hf, Cr, Fe, Co или отдельные группы этих элементов в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1.

Основные характеристики радиоактивных изотопов, используемых при определении элементов, приведены в табл. 6 (см. также разделы 8.3.3; 9.3.2.1).

Определение гафния основано на образовании под действием тепловых нейтронов реактора изотопа ^{181}Hf ($T_{1/2} = 42,5$ сут) и измерении интенсивности его излучения в области фотопика с энергией 482 кэВ на многоканальном гамма-спектрометре с коаксиальным Ge(Li)-детектором.

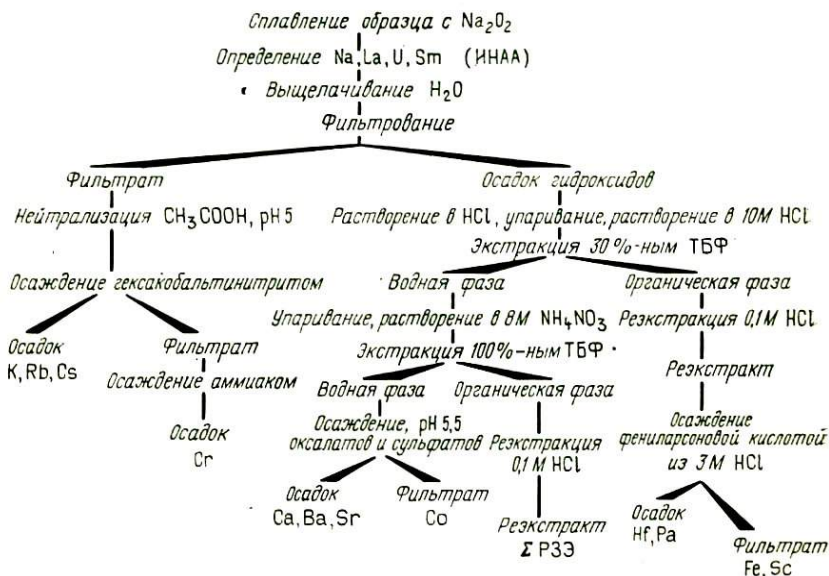


Рис. 1. Схема радиохимического разделения элементов

Определению косвенно мешают Zr и U (последний за счет образования изотопов $^{95}\text{Zr} (+^{95}\text{Nb})$ и $^{97}\text{Zr} (+^{97}\text{Nb})$ по реакции деления), повышая комптоновскую подставку под аналитическим фотопиком и ухудшая предел обнаружения гафния. При высоких содержаниях урана целесообразно проводить измерения по фотопику с энергией 133 кэВ, используя планарный Ge(Li)-детектор.

Навески проб и образца сравнения (СОС с содержанием Hf 10^{-4} %) по 100 мг, растертые до 0,043 мм, упаковывают в пакетики из алюминиевой фольги толщиной 0,05—0,15 мм и помещают в алюминиевый пенал.

Если пробы содержат более 0,1—1 % Li, В, Cd, $\Sigma\text{PЗЭ}$ (элементов, сильно поглощающих нейтроны), то для уменьшения эффекта самоэкранирования навеску анализируемой пробы снижают до 10 мг или применяют эталоны с аналогичным содержанием поглощающих элементов.

Пробы облучают потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Длительность облучения от 22 (породы типа гранитоидов) до 110 ч (основные и ультраосновные породы, породообразующие минера-

лы). Радиохимическую обработку облученных проб начинают на шестые сутки.

Пробу переносят в железный тигель, добавляют 1,5—2 г Na_2O_2 и сплавляют в муфеле при 650—700 °С (3—5 мин) до получения жидкого расплава. Содержимое тигля охлаждают, выщелачивают водой и переносят в стакан вместимостью 400 мл. Раствор объемом 70—80 мл кипятят 3—5 мин для разрушения оксидных соединений и лучшей коагуляции осадка, фильтруют («белая лента»). Стакан

Таблица 6

Основные характеристики радиоактивных изотопов

Элементы	Радиоизотопы	Период полураспада, сут	Энергия гамма-квантов, кэВ	Интервалы определяемых содержаний, %
Торий	^{233}Pa	27,0	312	$2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-2}$
Скандий	^{46}Sc	83,8	889	$1 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
Лантан	^{140}La	1,676	1596	$1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
Церий	^{141}Ce	32,5	145	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-1}$
Неодим	^{147}Nd	11,0	532	$2 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-1}$
Европий	^{152}Eu	4,636	122	$3 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
Самарий	^{153}Sm	1,96	103	$1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$
Гадолиний	^{153}Gd	241,6	103	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-1}$
Тербий	^{160}Tb	72,3	298	$1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$
Тулий	^{170}Tm	128,6	84	$1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$
Иттербий	^{175}Yb	4,2	296	$5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$
Лютеций	^{177}Lu	6,7	208	$1 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$
Уран	^{239}Np	2,35	106	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1,0$

и осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим 1 %-ным раствором NaCl . Осадок гидроксидов растворяют на фильтре горячей 6M HCl , фильтр промывают водой. Раствор собирают в стакан, в котором проводили выщелачивание, и для выделения SiO_2 упаривают досуха. Сухой остаток не следует перекаливать во избежание неполного растворения солей при последующем добавлении кислоты. Растворение проводят 3-кратной обработкой остатка 10M HCl , приливая ее порциями 10; 10 и 5 мл, доводя каждый раз раствор до кипения (кипятить не более 1 мин), а затем переносят его в делительную воронку. Экстрагируют Hf , Pa , Sc , Fe 35 мл 30 %-ного раствора ТБФ в бензоле в течение 1 мин. Солянокислый раствор сливают для последующего извлечения из него фракции РЗЭ. К органическому слою, оставшемуся в воронке, прибавляют 35 мл 0,1M HCl и реэкстрагируют Hf , Pa , Sc , Fe в течение 1 мин. Поскольку Sc и Fe мешают определению Hf и Pa , их осаждают фениларсоновой кислотой. Для этого реэкстракт сливают в стакан вместимостью 300 мл, в качестве носителя прибавляют 1 мл 0,5 %-ного раствора циркония в 2M HCl , доводят до кипения и при непрерывном перемешивании раствора медленно приливают 35 мл 3 %-ного раствора фениларсоновой кислоты в 6M HCl . Через 30—40 мин осадок отфильтровывают, переносят на фильтр «белая лента», промы-

вают 2—3 раза 0,03 %-ным раствором фениларсоновой кислоты в 0,06М НСl. В фильтрате находятся Fe и Sc, в осадке — Hf и Pa. Осадок подсушивают на воздухе до влажного состояния, помещают вместе с фильтром в полиэтиленовый пакет и передают на измерение. Фильтрат, содержащий Fe и Sc, упаривают до 10 мл и передают на измерение для определения Sc. Спектр снимают на гамма-спектрометре с детектором типа ДГДК (эффективный объем 20—60 см³, общее разрешение не больше 6 кэВ по энергии 1332 кэВ ⁶⁰Со) и многоканальным анализатором типа АИ-256 и др. Калибровку гамма-спектрометра производят с помощью реперов из набора ОСГИб. После определения положения максимума фотопика с энергией 482 кэВ по градуировочному графику вычисляют его площадь. Границами пика принимают крайние по отношению к максимальному значению каналы, после которых отсчеты переходят в ровную или медленно и равномерно меняющуюся площадку в пределах флуктуаций отсчетов фона.

Для получения среднего значения фона на канал под пиком суммируют показания от 2 до 5 фоновых каналов с каждой стороны пика и делят на общее для обеих сторон количество каналов. Умножая полученное значение на количество каналов в пике, получают фоновую подставку под пиком ($N_{\text{ф}}$). Суммируя отсчеты в выбранных каналах пика, получают общую площадь пика и фона, а вычитая из нее подставку от фона, получают площадь пика. Аналогично рассчитывают площадь пика от образца сравнения ($N_{\text{о.с}}$).

Содержание гафния в пробе рассчитывают по формуле

$$C_{\text{пр}} = N_{\text{пр}} P_{\text{о.с}} t_{\text{о.с}} C_{\text{о.с}} / (N_{\text{о.с}} P_{\text{пр}} t_{\text{пр}}), \quad (4)$$

где $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{о.с}}$ — содержания гафния в пробе и образце сравнения, %; $N_{\text{пр}}$, $N_{\text{о.с}}$ — площади фотопиков гафния в пробе и образце сравнения, имп; $P_{\text{пр}}$, $P_{\text{о.с}}$ — массы пробы и образца сравнения, мг; $t_{\text{пр}}$, $t_{\text{о.с}}$ — длительность измерения пробы и образца сравнения, с.

Выделение суммы редкоземельных элементов. Солянокислые растворы после экстракции Fe, Sc, Hf, Pa (10М НСl) упаривают досуха и растворяют остаток в 25 мл 5М NH₄NO₃, приливая его порциями 10; 10 и 5 мл, каждый раз доводя раствор до кипения, переносят в делительную воронку, прибавляют 25 мл ТБФ и экстрагируют ΣРЗЭ в течение 1 мин. После разделения фаз слой азотнокислого аммония, содержащий Ca, Sr, Ba, Co, сливают в стакан вместимостью 300 мл. В делительную воронку прибавляют 25 мл 0,1М НСl и реэкстрагируют ΣРЗЭ. Реэкстракт сливают в стакан вместимостью 50 мл, упаривают до 3—5 мл и передают на измерение. Органическую фазу отбрасывают.

3.3.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

3.3.2.1. Определение циркония с применением полупроводникового спектрометра

Методика разработана А. Л. Якубовичем, С. М. Пржиялговским, Г. Н. Цамеряном, В. Н. Кованцевым (Инструкция НСАМ № 194-ЯФ) и рекомендована для определения Zr в интервале содержаний от 0,002 до 0,1 % в горных породах и рудах. Допустимые

концентрации мешающих элементов (в %) или допустимые соотношения концентраций мешающего элемента и циркония, рассчитанные на условия 5 %-ной точности учета вклада их характеристического излучения в участок спектра циркония, составляют соответственно для Sr 8, Nb 110, Pb 470, Bi 95, Th 1,6, U 15, Σ (Sr, Sb, Ba, Cs, Σ РЗЭ) менее 5.

В пробах, не содержащих мешающих элементов (наполнитель SiO_2), возможно определение от 0,0003 до 19 % циркония.

Методика многокомпонентна: одновременно с Zr из одной навески можно определять Mo, Rb, Nb, Y, Sr, Bi, Pb, As, W, Zn, Cu, Fe, Mn.

Она основана на измерении K_{α} -серии характеристического излучения Zr, возникающего при возбуждении источником ^{109}Cd (22,1 кэВ), активностью $(1-3) \cdot 10^8$ Бк. Регистрацию характеристического излучения Zr осуществляют многоканальным спектрометром с Si(Li)-детектором. Пробы измеряют в насыщенных слоях.

Влияние матричных эффектов учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного излучения и по найденным концентрациям элементов, края поглощения которых лежат в интервале энергий между аналитической линией Zr и первичным излучением. Выполнение определений детально описано в разделе 5.3.2.1.

Содержание Zr ($i=3$, см. табл. 11) определяют по получаемой из уравнения (8) формуле

$$C_{Zr} = \frac{I_{Zr}}{I^{нк}} \cdot \frac{M_p - I^{нк} (34,1 C_{Mo} + 32,0 C_{Nb})}{K_{Zr} + 30,2 I_{Zr} + 33,8 I_Y + 37,2 I_{Sr}}$$

где C_{Zr} — содержание Zr, %; C_{Mo} , C_{Nb} — содержания Mo и Nb, определенные по данной методике, %; I_{Zr} , I_Y , I_{Sr} — соответственно интенсивности аналитических линий Zr, Y, Sr; K_{Zr} — постоянный коэффициент, определяемый по результатам анализа образца с известным содержанием Zr.

3.3.2.2. Определение циркония в промежуточных слоях с применением дифференциальных фильтров

Методика разработана В. Н. Никитиным, Л. А. Оболенцовым, В. А. Сидоровым (Инструкция НСАМ № 96-ЯФ) и рекомендована для определений 0,02—10 % ZrO_2 в горных породах, циркониевых рудах и продуктах их технологической переработки. Определению мешают Sr, Th и Bi, завышающие содержание Zr. Их циркониевые эквиваленты (количество Zr (в %), эквивалентное 1 % мешающего элемента) соответственно равны 0,25, 0,14 и 0,05 %.

Определение основано на измерении интенсивности K_{α} -серии характеристического излучения Zr, возбуждаемого в пробе радиоизотопным источником ^{170}Tm активностью $3,7 \cdot 10^9$ Бк. $K_{\alpha, \beta}$ -линии Zr выделяют с помощью дифференциальных фильтров из рубидия (Rb_2CO_3) и стронция (SrO).

Методика рекомендуется для определения Zr, если мешающие элементы присутствуют в количествах, не вызывающих существен-

ных погрешностей в определении; если же они присутствуют в значительных количествах и содержание их известно, то методика применяется с внесением поправок.

Цирконий определяют в промежуточных слоях. Матричный эффект устраняют, применяя способ «гипотетических эталонов» (способ «подложки») [26, 50].

Пробы и образцы сравнения измеряют в виде дисков-таблеток с одинаковой для всех и равномерной поверхностной плотностью, получаемых прессованием истертого до 0,074 мм образца с полистиролом или полихлорвиниловой смолой (на 1,2 г пробы берут 0,3 г полистирола или на 1,1 г пробы 1,1 г ПХВ). Образцы сравнения готовят из проб с известным содержанием ZrO_2 в диапазоне, близком к его содержаниям в анализируемых пробах.

Подложку изготавливают в виде таблетки из 0,75 г ZrO_2 и 0,25 г полистирола или ПХВ. Прибор «Минерал-3» или «Квант» проверяют и настраивают по инструкции с учетом получения максимальной добротности измерений. В одно из гнезд прободержателя устанавливают оправу с подложкой, в другое — пустую оправу для подложки, поверх которой ставят оправу с пробой. Прободержатель вводят в штатив прибора и помещают пробу под излучение источника. Измеряют скорость счета от пробы со стронциевым ($N'_{пр}$) и рубидиевым ($N''_{пр}$) фильтрами. Оправу с пробой поворачивают на 180° и измеряют скорость счета с обоими фильтрами в обратном порядке.

Оправу с пробой помещают поверх оправы с подложкой и аналогично измеряют скорость счета с обоими фильтрами от пробы с подложкой: $N'_{п+пр}$, $N''_{п+пр}$, $N'_{п+пр}$, $N''_{п+пр}$. Серию измерений начинают и заканчивают измерением образца сравнения и пустой пробы. Последнюю изготавливают из SiO_2 , $CaCO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , не содержащих ZrO_2 . При стабильно работающей аппаратуре образец сравнения и пустую пробу измеряют 2—3 раза в день. Продолжительность измерения одной пробы: 10—12 мин при содержаниях ZrO_2 более 1% (одноминутные измерения) и 18—20 мин при содержании ZrO_2 менее 1% (двухминутные измерения). Содержание ZrO_2 рассчитывают по формуле

$$C_{пр} = I_{пр} C_{о.с.} / (I_{о.с.} c_{пр}).$$

Величины, входящие в формулу, определяют следующим образом:

1) по результатам измерений пустой пробы определяют среднюю величину разбаланса фильтров: $\Delta_0 = (N'_{о.с.} - N''_{о.с.})_{ср}$;

2) по результатам измерения образца сравнения и исследуемой пробы без подложки определяют среднюю разность скоростей счета с одним и другим фильтрами: $\Delta_{о.с.} = (N'_{о.с.} - N''_{о.с.})_{ср}$ и $\Delta_{пр} = (N'_{пр} - N''_{пр})_{ср}$;

3) определяют значения $I_{пр}$ и $I_{о.с.}$, пропорциональные интенсивности аналитических линий от пробы и образца сравнения, $I_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_0$ и $I_{о.с.} = \Delta_{о.с.} - \Delta_0$;

4) по результатам измерения образца сравнения и пробы с подложкой определяют среднюю разность скоростей счета с одним

и другим фильтром: $\Delta_{п+о.с} = (N'_{п+о.с} - N''_{п+о.с})_{ср}$ и $\Delta_{п+пр} = (N'_{п+пр} - N''_{п+пр})_{ср}$;

5) определяют интенсивность излучения аналитической линии от подложки при перекрытии ее образцом сравнения и пробой:

$$I_{п.о.с} = \Delta_{п+о.с} - \Delta_{н.с} \text{ и } I_{п.пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр};$$

6) вычисляют отношения $I_{п}/I_{п.о.с}$ и $I_{п}/I_{п.пр}$, по табл. 7 находят величины $A_{пр}$ и $A_{о.с}$ и вычисляют величину $i_{пр} = A_{о.с}/A_{пр}$.

3.3.2.3. Определение циркония в тонких слоях с применением дифференциальных фильтров

Методика разработана Б. А. Левшиным, М. Г. Осиповой (Инструкция НСАМ № 96-ЯФ) и рекомендована для определения 0,08—10 % ZrO_2 в минералах, циркониевых рудах и продуктах их технологической переработки из навески около 30 мг. Принцип метода и мешающие элементы см. в разделе 3.3.2.2. При определении в тонких слоях изменение состава матрицы (наполнителя) пробы практически не влияет на интенсивность аналитической линии.

3.3.3. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ПО СПОСОБУ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Методика разработана И. В. Сорокиным (Инструкция НСАМ № 79-РС) и рекомендована для определения циркония при содержании от 0,005 до десятков процентов в минеральном сырье и продуктах его переработки. В интервале содержаний от 0,05 до 3 % точность соответствует III категории.

Методика основана на измерении интенсивности K_{z_1} - или K_{β_1} -линий циркония и K_{z_1} -линии молибдена, возбуждаемых в пробе под действием лучей от рентгеновской трубки.

Для исключения влияния состава и других факторов применяют способ внутреннего стандарта [21, 22], в качестве которого используют молибден. Методика рекомендуется для определения Zr в материалах, в которых Mo отсутствует или его содержание незначительно. В противном случае в качестве внутреннего стандарта подбирают другой элемент, не содержащийся в пробе, например Nb, Y.

При анализе по K_{z_1} -линии Y, Sr, U завышают результаты определения циркония: в присутствии n % Y или Sr результаты увеличиваются на $2n$ отн. %, в присутствии U завышение результатов в 2—2,5 раза меньше.

При анализе по K_{β_1} -линии циркония и K_{z_1} -линии молибдена помехи со стороны Y, Sr, U полностью устраняются, но предел определения для циркония повышается приблизительно в три раза.

Пробы и образцы сравнения измеряют в виде таблеток диаметром 20 мм. К навеске 0,5 г анализируемого вещества крупностью 0,074 добавляют 0,2 г смеси полистирола с молибденом*, тщательно-

* Смесь порошкообразного полистирола и молибдена в виде оксида или другого его соединения, содержащая около 2,5 % молибдена.

Коэффициенты $A_{пр}$ (или $A_{о.с.}$) для различных отношений $I_n/I_{п.пр}$
(или $I_n/I_{п.о.с.}$)

$I_n/I_{п.пр}$	Значение коэффициента $A_{пр}$ ($A_{о.с.}$)										Поправка, $\times 10^4$								
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,0		1,048	1,094	1,137	1,179	1,217	1,253	1,289	1,323	1,355	4	9	13	17	21	26	30	34	39
2,0	1,386	1,416	1,446	1,474	1,501	1,527	1,553	1,578	1,601	1,625	3	6	9	12	15	18	21	24	27
3,0	1,648	1,670	1,692	1,713	1,734	1,754	1,774	1,793	1,812	1,830	2	5	7	9	12	14	16	18	21
4,0	1,848	1,866	1,884	1,901	1,917	1,934	1,950	1,966	1,981	1,997	2	4	6	7	9	11	13	14	16
5,0	2,011	2,027	2,041	2,056	2,070	2,083	2,097	2,111	2,124	2,137	2	3	5	6	8	10	11	13	14
6,0	2,150	2,163	2,175	2,188	2,200	2,212	2,224	2,236	2,247	2,259	1	3	4	6	7	8	10	11	13
7,0	2,270	2,281	2,293	2,303	2,314	2,325	2,335	2,346	2,356	2,366	1	2	4	5	6	7	8	10	11
8,0	2,376	2,386	2,396	2,406	2,416	2,425	2,435	2,444	2,454	2,463	1	2	3	4	6	7	8	9	10
9,0	2,272	2,481	2,490	2,499	2,507	2,516	2,525	2,534	2,542	2,550	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Примечание. Значение коэффициента $A_{пр}$ для величин $I_n/I_{п.пр}$ с двумя первыми значащими цифрами от 1,1 до 9,9 даны в левой части таблицы. Для промежуточных величин $I_n/I_{п.пр}$ находят коэффициент $A_{пр}$ для двух первых значащих цифр и прибавляют поправку, приведенную в правой части таблицы для третьей значащей цифры. Например: при $I_n/I_{п.пр} = 3,47$ коэффициент $A_{пр} = 1,731 + 0,016 = 1,75$.

но перемешивают и брикетируют прессованием. Образцы сравнения — смеси ZrO_2 с наполнителем (например, кварцем), содержащие 0,5; 1,0; 5,0; 10, 30, 50, 70, 85, 100 % ZrO_2 , готовят последовательным разбавлением и используют для построения градуировочных графиков. Смеси можно заменить пробами с надежно установленным содержанием ZrO_2 .

Измеряемые образцы делят по содержанию циркония на две группы: с содержанием более 3 % ZrO_2 и с меньшим. Один из каналов рентгеновского спектрометра настраивают на K_{α_1} - или K_{β_1} -линию Zr, другой — на K_{α_1} -линию Mo и измеряют интенсивности соответствующих линий. При содержании ZrO_2 менее 3 % измеряют и учитывают интенсивность рассеянного излучения фона для Zr, при больших содержаниях Zr фон не учитывают. По результатам измерения искусственных проб строят градуировочный график. По оси абсцисс наносят содержание Zr, а по оси ординат — отношение $I_{K_{\alpha_1}, Zr}/I_{K_{\alpha_1}, Mo}$, поделенное на аналогичное отношение для образца сравнения (искусственная или естественная проба, содержащая около 5 % ZrO_2).

При измерении исследуемых проб сначала измеряют образец сравнения и повторяют его измерение через каждые 5—10 проб. Находят для проб отношения интенсивностей K_{α_1} - или K_{β_1} -линий Zr к интенсивности K_{α_1} -линии Mo и делят эти отношения на среднее значение отношений интенсивностей для образца сравнения, полученных в начале и в конце измерения серии проб. По графикам определяют содержание ZrO_2 в пробах.

Содержание 3 % ZrO_2 и менее в пробах можно рассчитать (в %) также по формуле

$$C_{ZrO_2} = K (I_{K_{\alpha_1}, Zr} - I_{\phi}) / I_{K_{\alpha_1}, Mo} \quad (5)$$

где $I_{K_{\alpha_1}, Zr}$ — суммарная интенсивность K_{α_1} -линии циркония и фона; $I_{K_{\alpha_1}, Mo}$ — то же, для молибдена; I_{ϕ} — интенсивность фона для линии циркония; K — коэффициент пропорциональности, рассчитанный как средняя величина из результатов двух-трех измерений нескольких таблеток образца сравнения:

$$K = \left(\frac{I_{K_{\alpha_1}, Mo}}{I_{K_{\alpha_1}, Zr} + I_{\phi}} \right)_{o.c.} C_{o.c.} \quad (6)$$

где $C_{o.c.}$ — содержание диоксида циркония в образце сравнения, %.

Если измеряют интенсивность K_{β_1} -линии циркония, то в соответствующих формулах выражение $I_{K_{\alpha_1}, Zr}$ надо заменить на $I_{K_{\beta_1}, Zr}$.

3.3.4. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Методика разработана Е. Ю. Пантелеевой, А. К. Русановым (ВИМС) и рекомендована для определения ZrO_2 (0,002—1,0 %) и HfO_2 (0,002—0,01 %) в силикатных горных породах при условии, что содержание суммы оксидов щелочных металлов не более 9 %.

Определение гафния невозможно в образцах, содержащих более 1,0—1,5 % ZrO_2 . Точность определения ZrO_2 соответствует III категории. Погрешность при определении содержания гафния (HfO_2) 0,1; 0,005 и 0,002 % составляет соответственно 35, 35 и 85 %. Методика заключается в испарении образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности излучения фотографическим методом.

Таблица 8

Аналитические линии циркония и гафния *

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых концентраций, %	Мешающие линии		Контрольные линии, нм
		Длина волны, нм	Примерная концентрация, %	
Hf II 282,022	0,002—0,1	Th 282,034	1	Th 279,426
		Th 282,036	3	Th 282,540
Hf II 277,336	0,003—0,1	Nb 277,320	1	Nb 276,957
		Fe 277,324	30	Fe 277,640
Zr II 272,261	0,002—0,15	V 272,255	0,2	V 273,135
Zr II 293,461	0,1—1,0	—	—	—

* Линии сравнения: Ba II 263,478 и Ba II 277,136.

Допустимо изменение состава компонентов анализируемых объектов в пределах 30—80 % SiO_2 , 15—65 % Al_2O_3 , 0—30 % Fe_2O_3 , 0,5—28 % CaO , 0,5—50 % MgO , 2,5—9 % K_2O+Na_2O . Не оказывает влияния присутствие по 1 % ThO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 , TiO_2 , La_2O_3 .

Навеску 0,15 г пробы и 0,15 г буферной смеси истирают в ступке с добавлением спирта. Смесью наполняют отверстия четырех цилиндрических угольных электродов с диаметром 3 мм, диаметром канала 1,5 мм и глубиной 1,2 мм, длина проточенной части 13 мм. Используют дифракционный спектрограф с дисперсией 0,4—0,2 нм/мм. Ширина щели 0,020 мм. Включают генератор ДГ-2 (без поджига) и электроды на мгновение сводят. В течение первых 30 с горения дуги силу тока плавно повышают с 10 до 25 А. Спектр экспонируют до полного испарения пробы (около 3 мин). Дуговой промежуток 4 мм поддерживают постоянным. Спектр каждого образца фотографируют дважды. Фотометрируют аналитические линии, приведенные в табл. 8, и фон около них (он должен составлять 0,3—0,4). По образцам сравнения строят градуировочные графики в координатах $[\Delta S; \lg C]$.

При определении менее 0,02 % ZrO_2 и 0,01 % HfO_2 переходят по характеристической кривой фотопластинки от почернения линий к логарифмам их интенсивности и учитывают фон; график строят в координатах $\left[\lg \frac{I_A}{I_\Phi}; \lg C \right]$.

Специальные реактивы. 1. Буферная смесь — 3 % BaCO_3 , 20 % SrCO_3 , 77 % угольного порошка. Ва — элемент сравнения. 2. Основа для приготовления образцов сравнения. Смешивают в ступке 0,5 Fe_2O_3 , 1 г MgO , 2 г CaCO_3 , 8 г Na_2CO_3 , 28,5 г Al_2O_3 и 60 г прокаленного SiO_2 . Смесь прокаливают при 900 °С в течение 3 ч и после охлаждения истирают до крупности 0,074 мм. Буферную смесь и основу проверяют на присутствие Zr. 3. Образцы сравнения. Головной образец содержит 1 % ZrO_2 и 0,1 % HfO_2 . Разбавляя каждый следующий образец основой в 2 или 3 раза, готовят серию, содержащую 1,0; 0,50; 0,168; 0,084; 0,042; 0,0105; 0,005; 0,0025 % ZrO_2 и в десять раз меньшее количество HfO_2 .

3.3.5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Методика предназначена для анализа минералов и концентратов с содержанием ZrO_2 от 3 % и более при содержании фтора и фосфора (P_2O_5) не более 1 % (каждого). Точность соответствует I—II категории.

Определение основано на способности циркония образовывать прочные комплексоны в сильноокислых растворах. Определению мешает присутствие в титруемом растворе более 10 мг WO_3 , более 2 мг Ta_2O_5 , или более 5 мг Nb_2O_5 , или более 0,1 мг Ta_2O_5 + более 1 мг Nb_2O_5 , Fe (III), фосфаты, большие количества сульфатов, фториды и оксалаты.

При сплавлении навески с содой и бурой и выщелачивании сплава водой Zr отделяется от ионов F^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , а также от W, если в пробе нет Ta и Nb. Если они присутствуют, то Ta, Nb и W частично переходят в водную вытяжку. Титрованию не мешают Th, PЗЭ, Al, U, Bi, Mo, V при их содержании по 30—40 мг каждого, а также 90 мг Ti (в пересчете на оксиды). При необходимости точного определения одного циркония вносят поправку на содержание гафния, которое устанавливают одним из физических методов.

Навеску 0,1 г сплавляют в платиновой чашке с 3 г смеси соды и буры (3 : 2) при 900—1000 °С. Сплав распределяют тонким слоем по стенкам чашки и выщелачивают водой при нагревании в стакан вместимостью 100 мл. Раствор с осадком нагревают и оставляют до коагуляции, фильтруют; промывают 3—4 раза 2 %-ным раствором NaCl .

Осадок смывают с фильтра обратно в стакан 1M HCl и 3—4 раза промывают фильтр этой же кислотой. Содержимое стакана нагревают до растворения осадка и поступают следующим образом:

а) при содержании ZrO_2 менее 50 % раствор из стакана переносят в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, разбавляют 1M HCl до 100—150 мл, нагревают до кипения и восстанавливают Fe (III) 15 %-ным раствором SnCl_2 в HCl (1 : 5), добавляя его по каплям до обесцвечивания раствора. Добавляют 8—10 капель 0,1 %-ного раствора ксиленолового оранжевого, титруют нагретый до кипения раствор до перехода малиновой окраски в желтую. На бюретку надевают капиллярный кончик;

б) при содержании ZrO_2 более 50 % раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют до метки 1M HCl .

Аликвотную часть раствора 50 мл помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 мл и поступают, как указано выше.

Специальный реактив. Титр комплекса III устанавливают эмпирически по раствору, приготовленному из навески 0,1 г ZrO_2 , проведенной через все стадии анализа, начиная с вскрытия. После переведения Zr в колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть раствора, содержащую равное или близкое к определяемому количество Zr, и проводят титрование в условиях, указанных выше.

3.3.6. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ

3.3.6.1. Определение циркония с арсеназо III

Методика разработана Т. К. Бахматовой (Инструкция НСАМ № 176-X) и рекомендована для определения циркония при содержании 0,001—1,0 % (0,0014—1,35 % ZrO_2) в силикатных и карбонатных горных породах и соотношениях Th : Zr = 1 : 5; U : Zr = 5 : 1; PЗЭ : Zr = 20 : 1; Ti : Zr = 2000 : 1; Hf : Zr = (1)2 : 100. При большом содержании мешающих элементов используют вариант, описанный в разделе 3.3.6.2. Определение основано на способности циркония образовывать с арсеназо III в 6M HCl растворимое фиолетово-красное комплексное соединение. Абсорбцию растворов измеряют на спектрофотометре при 670 нм. При содержании циркония от 0,2 до 5 мкг в 25 мл раствора градуировочный график прямолинейен. Присутствие Th, U, PЗЭ и Ti завышает результаты определения циркония, присутствие Ta, Nb, P и F — занижает их. Fe (III) искажает окраску фотометрируемого раствора, его восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Навеску пробы 0,1—0,2 г в фарфоровом лоточке помещают в нагретую не выше 300 °C муфельную печь, поднимают температуру до 500—600 °C, прокаливают пробу около 1 ч. Переносят в смоченный водой платиновый тигель, приливают 0,5—1 мл HNO_3 (1,40), 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1) и 10—15 мг HF и в течение 1 ч упаривают раствор на песчаной бане до появления густых паров H_2SO_4 . Охлаждают, тигель обмывают водой и выпаривают содержимое досуха. Прибавляют $2 \pm 0,1$ г смеси соды и буры (2 : 1), сплавляют при 850—900 °C 2—3 мин, перемешивают и сплавляют еще 5—10 мин. Остывший тигель опускают в стакан вместимостью 200—400 мл, приливают 50 или 250 мл 6M HCl*, нагревают до кипения. Выдерживают стакан на песчаной бане до полного растворения плава и уменьшения объема раствора на 20—30 мл. Тигель вынимают и обмывают 6M HCl над раствором, который затем переносят в мерную колбу вместимостью 50 или 250 мл, доливают до метки 6M HCl, перемешивают.

Аликвотную часть раствора 1—5 мл помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл (аликвотную часть меньше 5 мл доливают до

* Весь объем кислоты приливают за один прием, что создает наиболее благоприятные условия для образования реакционноспособной формы циркония. Это особенно существенно при анализе проб с повышенным содержанием P, Nb, Ta.

5 мл 6М НСl), добавляют 10—30 мг аскорбиновой кислоты. Обесцветившийся раствор доливают до метки 0,005 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают и через 10—15 мин (но не больше чем через 2—3 ч) измеряют абсорбцию при 670 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм* по отношению к нулевому раствору, который готовят в объеме 50 мл.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 0,4; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 1 мкг/мл циркония, приливают до 5 мл 6М НСl, добавляют 10—30 мг аскорбиновой кислоты, доливают до метки 0,005 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают и измеряют абсорбцию, как указано выше.

Специальные реактивы. 1. Арсеназо III, 0,005 %-ный раствор в 6М НСl. Навеску 0,05 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 350 мл воды, после растворения добавляют 20 мл бутилового спирта, доливают до метки 10М НСl, перемешивают.

2. Арсеназо III, 0,0125 %-ный раствор в 7,5М НСl (см. раздел 3.3.6.2). Навеску 0,125 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, приливают 230 мл воды, после растворения добавляют 20 мл бутилового спирта, доливают до метки 10М НСl, перемешивают.

Растворы хранят не более 1—2 сут.

3. Стандартные растворы циркония. Навеску оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 1,765 г растворяют при нагревании в 100—150 мл 6М НСl, переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают до метки той же кислотой. В 1 мл содержится 1 мг Zr. Растворы с содержанием Zr 100 мкг/мл, 10 мкг/мл, 1 мкг/мл готовят последовательным разбавлением исходного раствора 6М НСl.

3.3.6.2. Экстракционно-фотометрическое определение циркония с арсеназо III

Методика рекомендована для определения циркония при содержании 0,001—1,0 % в горных породах сложного состава, редкоземельных концентратах, минералах титана и тория. Допустимое соотношение мешающих элементов и циркония равно: Th : Zr = 100 : 1; U : Zr = 2000 : 1; PЗЭ : Zr = 4000 : 1; Ti : Zr = 10 000 : 1; Hf : Zr = 2 : 100.

В методике предусмотрено отделение Zr от мешающих элементов путем экстракции его комплексного соединения с пикрамином Р бутиловым спиртом. При этом Th, U и PЗЭ не переходят в экстракт. Соединения Ti, Ta и Nb с пикрамином Р образуются значительно медленнее, чем соединение Zr, поэтому экстракцию следует проводить сразу после добавления реагента. Железо (III) также образует комплексное соединение с пикрамином Р, что может привести к неполному выходу комплекса циркония. Железо (III) восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Для выполнения определения аликвотную часть 1—5 мл, полученную после разложения пробы (см. раздел 3.3.6.1), помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл (аликвотную часть меньше 5 мл доливают до 5 мл 6М НСl). Добавляют 5 мл 2 %-ной аскор-

* Используют прямоугольные кюветы от фотоколориметра.

биновой кислоты, бесцветный раствор доливают до метки 0,04 %-ным раствором пикрамина Р, перемешивают и сразу переносят в делительную воронку. Приливают 7 мл бутилового спирта, экстрагируют 0,5 мин. Сливают водную фазу, к экстракту добавляют 5 мл 1,2М НСl и встряхивают в течение 15—20 с. Сливают промывной раствор, переносят экстракт в мерную колбу вместимостью 25 мл, доливают до метки 0,0125 %-ным раствором арсеназо III, перемешивают и измеряют абсорбцию.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора с содержанием 1 мкг/мл циркония. Добавляют до 5 мл 6М НСl, приливают 5 мл 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты, доливают до метки 0,04 %-ным раствором пикрамина Р и поступают, как с анализируемым раствором.

В обоих вариантах метода одновременно с пробами проводят не менее двух контрольных опытов.

4. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

4.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Ниобий и тантал принадлежат к числу редких элементов. Среднее содержание ниобия в земной коре оценивается в $2 \cdot 10^{-3} \%$, тантала — в $(2-2,5) \cdot 10^{-4} \%$, при этом кларк ниобия в различных типах изверженных и осадочных пород (по А. П. Виноградову) стабилен и составляет $2 \cdot 10^{-3} \%$ и лишь в ультраосновных породах понижается до $1 \cdot 10^{-4} \%$. Среднее же содержание тантала возрастает от $1,8 \cdot 10^{-6} \%$ в ультраосновных породах до $4,8 \cdot 10^{-5} \%$ в основных и $3,5 \cdot 10^{-4} \%$ в кислых [20]. Последняя цифра характеризует также содержание тантала в осадочных породах: глинах, сланцах. Геохимически ниобий и тантал очень близки и в природе обычно встречаются совместно, причем в большинстве месторождений концентрация ниобия значительно выше, чем тантала. Известно более 130 минералов, содержащих ниобий и тантал; около 80 из них — собственные минералы ниобия и тантала, в остальных оба элемента присутствуют в качестве примесей. Ниобий может изоморфно замещать титан и цирконий в кристаллических решетках титановых и титано-циркониевых минералов, таких, как циркелит (Ca, Ce, Y, Fe)(Ti, Zr, Th)₃O₇, ильменит FeTiO₃, минералы группы перовскита (Ca, Na, Ce)(Ti, Nb, Fe)O₃, рутил TiO₂.

Большинство собственных минералов ниобия и тантала принадлежит к обширному классу сложных оксидов, среди которых выделяют несколько групп. Наиболее распространены в природе и образуют промышленные месторождения группы колумбита — танталита; пирохлора — микролита; перовскита — лопарита; фергусонита; воджинита — иксиолита; ильменорутила — стрюверита. Именно минералы перечисленных групп составляют основные типы руд ниобия и тантала.

Группа колумбита — танталита представлена метаниобатами и метатанталитами Fe и Mn с общей формулой (Fe, Mn)[MeO₃]₂, где Me — ниобий или тантал. Минералы группы образуют изоморфный ряд, ниобиевые члены которого называются колумбитами, танталовые — танталитами, а промежуточные по составу — колумбит-танталитами. Содержание основных компонентов (в %) в минералах группы колеблется в следующих пределах: Nb₂O₅ 2—77, Ta₂O₅ 1—84, FeO 1—14, MnO 1—15.

Группа пирохлора — микролита представлена серией фторсодержащих минералов Nb и Ta; пирохлор CaNaNb₂O₆F (40,5—82,5 % Nb₂O₅), гатчеттолит, или уранпирохлор (8,3—28 % Ta₂O₅ и 9—20 % U₃O₈), мариньякит (4—8 % Ta₂O₅, до 10—14 % Ce₂O₃ и 10—15 % ThO₂), плюмбопирохлор (до 38,7 % PbO и 2—4 % Ta₂O₅), пирохлор-микролит, или неотанталит (33—57 % Ta₂O₅), микролит CaNaNb₂O₆F (60—80 % Ta₂O₅ и 3—4 % Nb₂O₅), джалмаит, или

уранмикролит (6—15 % U_3O_8), и др. Содержание фтора в пирохлорах и микролитах составляет обычно 5—7 %. Главные рудные минералы — пирохлор, микролит.

В группе перовскита насчитывается до восьми минеральных видов, из которых наиболее важным источником промышленного получения Nb и Ta является лопарит (Ca, Na, Ce, Sr, Th) (Ti, Nb, Ta, Fe) O_3 . Он содержит (в %) Nb_2O_5 5,5—12,8, Ta_2O_5 0,5—0,7, PЗЭ 27,5—45,5, TiO_2 35,5—43,4, SrO до 2,5—3, ThO_2 до 3.

В группу фергусонита помимо самого фергусонита входят брочанит (цериевый фергусонит) и форманит. Практическое значение как рудный минерал Nb, Ta, Y, PЗЭ могут иметь собственно фергусонит (Y, TR) (Nb, Ta) O_4 и брочанит. Содержание Nb_2O_5 в них составляет 32,5—51,5 %, Ta_2O_5 — от 0 до 3—5 %, Y и PЗЭ — 30—50 %.

Группа воджинита — иксиолита включает оловотанталаты, содержащие 9—13 % SnO_2 и 60—70 % Ta_2O_5 и иксиолит. Воджинит (Mn, Fe) $Sn(Ta, Nb)_2O_8$ стал в последние годы важным рудным минералом тантала.

Известна также вольфрамовая разновидность иксиолита (вольфрамоиксиолит), содержащая до 37 % WO_3 .

Группа ильменорутила — стрюверита представлена минералами, кристаллохимически близкими рутилу (TiO_2), но обогащенными Nb (ильменорутил, 33,5 % Nb_2O_5 , иногда до 5 % V_2O_5) или Ta (стрюверит, 28,5 % Ta_2O_5).

Таким образом, наиболее обычными компонентами состава минералов ниобия и тантала являются Ti, Sn, Fe, Mn, Ca, Na, Y, Ce, La, U, Th, иногда также Al, Sb, Bi, Ba, Sr, Zr, редко Mg, K, W и Si, впрочем, Si часто присутствует в качестве примеси (десятые доли процента). Кроме того, нередко в этих минералах содержатся фтор и вода.

Ниобий и тантал концентрируются в месторождениях нескольких типов: собственно ниобиевых (Nb/Ta больше 20), тантало-ниобиевых (Nb/Ta равно 6—16), собственно танталовых (Nb/Ta от 2 до 0,2) [9]. В ниобиевых месторождениях ведущую роль играют карбонатиты с пирохлоровыми рудами, в которых пирохлор ассоциирует с карбонатами, апатитом, магнетитом, циркониевыми минералами и силикатами.

Большие запасы ниобия и тантала заключены в комплексных тантало-ниобиевых месторождениях, среди которых можно выделить лопаритовые месторождения, ассоциирующие с нефелином, щелочными полевыми шпатами и другими силикатами, главный рудный минерал — лопарит; редкоземельно-пирохлоровые и пирохлор-колумбитовые месторождения, в которых рудные минералы представлены редкоземельным пирохлором, плюмбопирохлором, колумбитом, цирконом, криолитом, а вмещающие породы — щелочными гранитоидами и кварцполевошпатовыми метасоматитами; гатчеттолитовые апатит-магнетитовые месторождения, при эксплуатации которых возможно попутное получение апатит-бадделентового и гатчеттолитового концентратов.

В танталовых месторождениях ведущую роль играют танталосодержащие пегматиты с микроклин-воджинит-танталовыми рудами, которые ассоциируют с силикатами лития, бериллом, касситеритом, высококорундовым микроклином, альбитом, кварцем, иногда турмалином, топазом, а также литиевыми фосфатами. Большие запасы Та содержатся также в танталосодержащих гранитах, рудные минералы которых — танталит, колумбит-танталит, пирохлор-микролит — ассоциируют с кварцем, щелочными полевыми шпатами, литиевыми слюдами, топазом, касситеритом, флюоритом, иногда вольфрамитом, ильменитом, магнетитом. Танталосодержащие граниты обогащены фтором. Помимо собственно танталовых и танталонийбиевых месторождений источником Та также являются руды некоторых типов оловянных и вольфрамовых месторождений, откуда этот элемент извлекается попутно.

Наряду с перечисленными типами первичных месторождений тантала и ниобия важное промышленное значение имеют или могут иметь в будущем их вторичные, поверхностные месторождения: россыпи танталита, колумбита, фергусонита, лопарита и коры выветривания на карбонатитах с пирохлором и апатитом, на пегматитах с танталитом и микролитом и на гранитах с колумбитом, колумбит-танталитом, танталосодержащим касситеритом.

При проведении научно-исследовательских, геолого-прогнозных, поисково-оценочных и разведочных работ, а также при технологическом изучении тантало-ниобиевых месторождений необходимо определение Nb и Та в диапазоне содержаний от 10^{-5} — 10^{-4} % (в породах и отходах технологической переработки) до десятков процентов (в минералах и концентратах).

4.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Ниобий и тантал — химические элементы побочной подгруппы пятой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер Nb 41, атомная масса 92,906; порядковый номер Та 73, атомная масса 180,948. Ниобий имеет один стабильный изотоп, тантал — два, с атомными массами 181 (99,988 %) и 180 (0,012 %) [33]. Получено значительное число искусственных изотопов ниобия и тантала.

Конфигурация внешних электронов атома ниобия описывается как $4d^45s^1$, тантала — $5d^36s^2$. Энергии связей $4d^45s^15d^36s^1$ электронов близки между собой, в связи с этим отрыв электронов энергетически равнозначен. Благодаря этому оба элемента имеют практически одну степень окисления +5.

Атомные радиусы ниобия и тантала соответственно 0,14292 и 0,14289 нм; радиусы ионов Nb^{5+} и Ta^{5+} соответственно 0,069 и 0,068 нм. Равенство ионных радиусов — одна из причин сходства химических и кристаллохимических свойств ниобия и тантала. По величине ионных радиусов к ним близки Ti^{4+} (0,064 нм), Mo^{5+} (0,065 нм), W^{5+} (0,065 нм), Sn^{4+} (0,067 нм), что объясняет сходство химических свойств этих элементов и затрудняет отделение их от Nb и Та.

Ниобий и тантал относятся к амфотерным элементам, у которых кислотные свойства несколько преобладают над основными, но те и другие выражены слабо. Константа диссоциации ниобиевой кислоты $4 \cdot 10^{-8}$, танталовой — $2,5 \cdot 10^{-5}$; константы диссоциации пентоксидов соответственно равны $2,5 \cdot 10^{-15}$ и $1 \cdot 10^{-13}$ [14].

Ниобий и тантал в растворах имеют склонность к полимеризации. При концентрации $1 \cdot 10^{-3} M$ ниобий существует в виде полимеров в растворах $1 M KOH$, $9 M HCl$, $2,0 M H_2SO_4$. Мономерные формы ниобия существуют только в растворах $10-11 M HCl$ и $2,5 M H_2SO_4$. Тантал в солянокислой среде любой концентрации образует полимеры; в растворах серной кислоты до $4 M$ он находится также в полимерном состоянии. Присутствие $(NH_4)_2SO_4$ в растворе способствует разрушению полимерных форм ниобия, однако на полимеры Ta его влияние незначительно. В растворах HNO_3 любой концентрации Nb и Ta находятся в полимерном состоянии. Полимерные ионы громоздки и мало реакционноспособны, это следует учитывать при определении Nb и Ta с органическими реагентами. При разбавлении кислых растворов водой Nb и Ta переходят в полимерное состояние и только добавление комплексообразующих аддентов ($C_2O_4^{2-}$, F^- , $C_4H_4O_6^{2-}$ и др.) способствует получению реакционноспособных мономерных форм.

Водные растворы соединений Nb и Ta чрезвычайно легко гидролизуются с образованием плохо растворимых в воде гидроксидов, коллоидные растворы и осадки которых обладают многоядерной структурой переменного состава типа $[Me_2O_5 \cdot nH_2O]_m$. По химическим свойствам гидроксиды амфотерны и способны в зависимости от условий последовательно отщеплять ионы водорода или гидроксида, образуя кислотные остатки или гидроксосоединения катионного типа.

Прокаленные при $1000^\circ C$ оксиды ниобия и тантала не обладают гигроскопичностью, имеют постоянный состав и могут служить весовой формой в гравиметрических методах их определения. Оксиды Nb и Ta слабо растворяются в минеральных кислотах, даже в HF. При общей малой активности реакционная способность ниобия несколько выше. Так, Nb растворяется в смеси равных частей H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$, тогда как Ta_2O_5 растворяется только в смеси H_2SO_4 и HF. Оба оксида с галогенидами образуют соединения типа MeX_5 , со щелочами — соли ниобиевой и танталовой кислот.

Ниобий и тантал образуют многочисленные комплексные соединения (преимущественно анионного типа), реагируя как с неорганическими, так и с органическими аддентами. Из неорганических комплексных соединений наиболее устойчивы фторидные. Состав комплексных фторидов Nb и Ta зависит от концентрации HF и кислотности среды. В присутствии фторида калия образуются соли состава K_2MeF_7 . Растворимость соли K_2TaF_7 примерно в 10 раз ниже растворимости K_2NbF_7 [14]. Это свойство используют в методах разделения Nb и Ta. В кислой среде (pH менее 3) и при небольшом избытке фторид-иона тантал образует комплексный анион TaF_6^- , ниобий же в присутствии минеральных кислот гид-

ролизуется с образованием аниона NbOF_5^{2-} . Комплексный анион TaF_6^- образует с окрашенными катионами типа арилметановых красителей ионные ассоциаты, хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями.

Сульфатный комплекс ниобия образуется при концентрации H_2SO_4 выше 4М, а тантала — выше 8М. Прочность сульфатных комплексов невелика, снижение концентрации H_2SO_4 при разбавлении растворов водой приводит к образованию полимерных форм. В присутствии фторид-иона в растворе сульфатные комплексы разрушаются [8, 14].

Пероксид водорода в присутствии минеральных кислот растворяет гидроксиды Nb и Ta с образованием комплексных соединений типа $\text{H}[\text{MeO}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2]$. Пероксидный комплекс ниобия окрашен в желтый цвет, образуется в 20 %-ной H_2SO_4 . Комплекс тантала бесцветный [10].

Роданидные комплексные соединения Nb и Ta, образующиеся в солянокислой среде (3—5М HCl), более устойчивы в органических растворителях, чем в водных средах. Комплекс Nb желтого цвета, Ta — бесцветный. Прочность комплексов Nb и Ta с неорганическими аддендами убывает в ряду F^- , H_2O_2 , SNC^- , SO_4^{2-} , Cl^- .

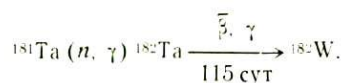
Среди комплексных соединений Nb и Ta с органическими реагентами наиболее прочные комплексы с оксикислотами (оксалатные, тартратные, цитратные и др.). Оксалатные комплексы ниобия и тантала устойчивы в интервале pH 0,4—5,5; оксалатный комплекс Nb более прочен, чем Ta. Разбавленными минеральными кислотами оба комплекса не разрушаются. В присутствии оксалат-ионов в растворе ниобий не образует окрашенных соединений с сульфохлорфенолом, с ПАР, ПАН и др. Фторид-ионы не разрушают оксалатные комплексы ниобия; тантал в отличие от ниобия в присутствии оксалат-ионов образует фторидные комплексы. Тартратные комплексы Nb и Ta устойчивы в слабокислой и слабощелочной средах. При кипячении в разбавленных HNO_3 и HCl тартратные комплексы разлагаются, при этом Nb и Ta количественно выделяются в осадок, а многие другие элементы остаются в растворе. Тартратные комплексы Nb и Ta менее прочны, чем оксалатные, но тартрат-ион является одним из лучших аддендов для удержания в растворе Nb и Ta в мономерном состоянии.

Комплексы Nb и Ta с аминокислотами не отличаются особой прочностью, поэтому комплексоны используют для маскирования других элементов, например ЭДТА для Zr, Fe и других при определении Nb и Ta.

Для Nb и Ta характерно также образование тройных комплексных соединений, таких, как Nb(Ta)-(оксалат, тартрат-ионы)-пирогаллол, Nb(Ta)- H_2O_2 (роданид)-N-бензоилфенилгидроксиламин; комплексы интенсивно окрашены и применяются в методах определения ниобия и тантала. К тройным комплексам часто относят ионные ассоциаты, образованные анионом TaF_6^- с органическим катионом красителей трифенилметанового ряда (кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, родамин 6Ж и др.).

Нейтронно-активационный метод. Активация ^{93}Nb тепловыми и резонансными нейтронами не позволяет разработать нейтронно-активационный метод определения Nb, удобный для массового анализа геологических проб. При облучении ^{93}Nb тепловыми нейтронами образуются изомеры ^{94m}Nb ($T_{1/2} = 6,26$ мин) и ^{94}Nb ($T_{1/2} = 2 \cdot 10^{-4}$ лет). Методы, разработанные на измерении активности ^{94m}Nb , могут быть использованы лишь в лабораториях, находящихся в непосредственной близости от реактора. При облучении ^{93}Nb быстрыми нейтронами (14—15 МэВ) образуется ^{92m}Nb ($T_{1/2} = 10,1$ сут), на измерении гамма-излучения которого разработан метод определения высоких содержаний (концентраты). Метод является перспективным.

При облучении ^{181}Ta тепловыми нейтронами имеет место реакция:



Измерение гамма-излучения ^{182}Ta положено в основу многочисленных вариантов нейтронно-активационного метода определения Ta. Идентификация Ta осуществляется по энергиям 67,8 кэВ и 1,2 МэВ. При массовом анализе горных пород, породообразующих минералов и бедных танталовых руд широко применяется метод измерения мягкого гамма-излучения (67,8 кэВ) с использованием сцинтилляционных спектрометров. Для исключения влияния других радиоизотопов применяют дифференциальные фильтры. Нижние границы определяемых содержаний C_n — $(1-5) \cdot 10^{-4}$ % Ta_2O_5 .

Использование спектрометров с полупроводниковыми детекторами и многоканальными анализаторами повышает чувствительность определения Ta (фотоник 1,22 МэВ) C_n равно $5 \cdot 10^{-5}$ % Ta_2O_5 . Предварительное радиохимическое выделение Ta (экстракция, катионный обмен) позволяет понизить значение C_n до $7 \cdot 10^{-6}$ % Ta_2O_5 и анализировать пробы любого состава (содержащие Th, U, РЗЭ) [16].

Флуоресцентный рентгенорадиометрический метод. Аналитическим параметром является интенсивность рентгеновской флуоресценции линий K-серии Nb и Ta, возбуждаемой радиоактивными источниками (^{170}Tm , ^{109}Cd). В качестве аналитических используют K_{β} -линии Nb и K_{α_1} -линии Ta.

Абсорбционные свойства элементов, входящих в состав исследуемого материала, влияют на удельную интенсивность излучения. Влияние состава учитывают чаще всего способом гипотетических эталонов (подложки) или способом стандартных отношений (стандарт-фона). Измерения проводят в промежуточных или насыщенных слоях. Значение C_n для Nb_2O_5 0,02 %, для Ta_2O_5 — 0,01 %. Применение спектрометра с Ge(Li)-детектором позволяет снизить значение C_n при определении Nb до $1 \cdot 10^{-3}$ % [50].

Рентгеноспектральный метод. Рентгеновские спектры флуоресценции характеризуются малым числом линий по

сравнению с оптическими. Ниобий имеет 4 линии K -серии и 12 линий L -серии. Потенциал возбуждения линий K -серии около 19 кэВ, линий L -серии — около 2,7 кэВ. Линии L -серии лежат в длинноволновой области спектра, поэтому сильно поглощаются воздухом. В качестве аналитической обычно используют K_{α_1} -линию Nb (0,074 нм) как наиболее интенсивную и практически свободную от наложения линий других элементов, реже — K_{α_2} -линию Nb (0,075 нм). Значение C_H $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Спектр тантала насчитывает 5 линий в K -серии и порядка 10 линий в L -серии. Потенциалы возбуждения линий соответственно равны 67,4 и 11,7 кэВ. Определение тантала проводят по линиям L -серии, так как потенциал возбуждения линий K -серии сравнительно высок. В качестве аналитических используют L_{α_1} -линию Ta (0,015188 нм) и L_{β_3} -линию Ta (0,013243 нм) как наиболее интенсивные. Значение C_H (3—5) $\cdot 10^{-3}$ %.

Влияние состава пробы на интенсивность аналитических линий Nb и Ta обычно учитывают по способу стандарта-фона, способу внутреннего стандарта и др. [21].

Способ стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки (например, серебряный анод) весьма эффективен для определения Nb. В области рентгеновского спектра L_{α_1} -серии Ta некогерентно рассеянное излучение практически отсутствует. Определение Ta проводят по стандарту-фону, измеренному вблизи от L_{α_1} -линий Ta. Анализ проб сложного состава, минералов и продуктов технологической переработки осуществляют способом внутреннего стандарта [22].

Спектральный метод. Ниобий и тантал — труднолетучие элементы, поэтому в эмиссионном спектральном анализе для их испарения используют высокотемпературные источники, например электрическую дугу постоянного и переменного тока.

Эмиссионные спектры Nb и Ta многолинейны и представлены линиями слабой интенсивности. Определение Nb ведут по линиям Nb II 295,0878; 309,4183; 313,0786; 316,3402; Nb I — 401,8938 нм, определение Ta — по линиям Ta II 268,0511; Ta I — 271,4671 нм. При определении малых содержаний Nb и Ta обычно используют линии Nb II — 295,0878 нм и Ta I — 296,332 нм; пределы обнаружения Nb и Ta по этим линиям 0,003 % [38].

Для повышения чувствительности определения нередко увеличивают силу тока дуги и уменьшают влияние фона спектра, ослабляя спектральные линии элементов, испаряющихся в начальный период горения дуги. Это достигается тем, что фотографирование спектров начинают через 30 с после зажигания дуги. Последнее позволяет снизить предел обнаружения до 0,0005 %.

При испарении пробы из канала угольного электрода Nb и Ta могут образовывать труднолетучие карбиды, что снижает чувствительность их обнаружения. Во избежание этого пробу испаряют в смеси с хлорирующими или фторирующими реагентами.

При определении ниобия и тантала эмиссионным спектральным методом результаты анализа нередко характеризуются невысокой воспроизводимостью. Одна из причин этого — выброс анали-

зируемого материала из кратера электрода при горении дуги. Для улучшения воспроизводимости результатов применяют электроды специальной конструкции с отверстием в стенке электрода для выхода паров и газов.

Ниобий и тантал можно определять также по методу вдувания порошка пробы в зону дугового разряда. Однако при этом тантал и ниобий испаряются не полностью, что снижает предел обнаружения и усиливает влияние вещественного состава пробы. При анализе следует учитывать взаимовлияние Nb и Ta. Эти недостатки в значительной мере устраняются при использовании мощных источников возбуждения (трехфазная, четырехэлектродная дуги и др.). Эмиссионный спектральный анализ широко применяют для определения Nb и Ta в горных породах.

Перспективным для определения Nb, Ta является использование плазменных источников возбуждения спектра. Например, при вдувании порошковой пробы в плазму двухструйного аргонового плазмотрона предел обнаружения составляет для Nb $6 \cdot 10^{-5} \%$, для Ta $5 \cdot 10^{-4} \%$ и устраняется взаимное влияние труднолетучих элементов.

Гравиметрический метод. В качестве весовой формы используют только оксиды Nb и Ta, которые получают при прокаливании осадков труднорастворимых соединений Nb и Ta. Для осаждения Nb и Ta применяют как неорганические (NH_4OH , NaOH , селенистая кислота), так и органические (таннин, пирогаллол, купферон, 8-оксихинолин, фениларсоновая кислота) реагенты. Они образуют с Nb и Ta осадки переменного состава, поэтому весовой формой служить не могут. Реагенты мало селективны, в разной степени с Nb и Ta соосаждаются Ti, Fe, Zr, W. Для устранения мешающего влияния указанных элементов осаждение проводят из сильноокислых растворов в присутствии маскирующих реагентов (винная кислота, ЭДТА) [8, 14, 10].

Гравиметрический метод используют только для установления титра стандартных растворов и выделения суммы оксидов и при анализе мономинеральных фракций.

Фотометрический и флуорометрический методы. Фотометрические методы определения сравнительно просты, доступны и дают возможность раздельного их определения. Оба элемента не обладают хромоформными свойствами, поэтому цветные комплексы, пригодные для их фотометрического определения, они образуют с окрашенными органическими реагентами. Среди них следует выделить четыре класса соединений: полифенолы (пирогаллол, фенилфлуорон), азосоединения (сульфохлорфенол С, пиридилазорезорцин), металлохромные индикаторы (ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий) и арилметановые красители (кристаллический фиолетовый, родамины).

Для ниобия характерны цветные реакции с азокрасителями и металлохромными индикаторами. Эти реагенты с ниобием образуют комплексные соединения с глубоким и контрастным окрашиванием. Реакции проводят в кислых средах (0,1—2М HCl) в присутствии тартрат-иона, препятствующего взаимодействию Ta с ука-

занными реагентами. Чувствительность реакции повышается в водно-органической среде. Разработаны практические методики определения ниобия с сульфохлорфенолом С ($\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$), пиридиллазорезорцином ($\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$), ксиленоловым оранжевым ($\epsilon = 2,0 \cdot 10^4$), метилтимоловым синим ($\epsilon = 2,35 \cdot 10^4$) [41].

Для определения Та применяют кристаллический фиолетовый ($\epsilon = 8,7 \cdot 10^4$), метиловый фиолетовый, бриллиантовый зеленый ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^5$), родамин 6Ж ($\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$), бутилродамин С ($\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$), этилродамин, родамин 3Б ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^4$) и др. Реакции проводят в кислой среде: рН 0,6—2,2 для трифенилметановых и 4—5М H_2SO_4 для родаминовых красителей в присутствии тартрат- и фторид-ионов. Методы, основанные на использовании триарилметановых красителей, принадлежат к наиболее чувствительным и специфичным методам определения Та.

Комплексы хорошо экстрагируются различными растворителями (бензол, толуол, хлороформ). Ионные ассоциаты Та F_6^- с группой родаминовых красителей образуют соединения, обладающие флуоресценцией, измерение которой позволяет повысить чувствительность определения Та на порядок ($1 \cdot 10^{-4} \% Ta_2O_5$).

Методы отделения и концентрирования

Осаждение. Один из наиболее простых методов отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов — метод гидролитического осаждения. Выделение гидроксидов Nb и Та проводят кипячением кислых растворов (10 %-ный раствор HCl или HNO_3). В присутствии сульфат-ионов в растворе Nb и Та предварительно осаждают избытком едкого натра или аммиаком (не более 2 %). В этом случае Nb и Та отделяются от Mo, W, V; железо и титан осаждаются вместе с Nb и Та. Для отделения титана гидролитическое осаждение проводят в присутствии винной кислоты. При действии минеральных кислот, особенно HNO_3 , тартраты ниобия и тантала разрушаются с выделением $Me(OH)_5$. Титан удерживается в растворе; осаждаются W, Sn, Sb. В присутствии больших количеств Ti, Zr, U, Th, W, Fe (III) наблюдается неполное осаждение Nb и Та. Метод пригоден только для выделения высоких концентраций Nb и Та (более 0,5 мг/мл). Оксалаты, цитраты, хлориды и сульфаты ухудшают осаждение. Более количественно проходит выделение ниобия и тантала осаждением органическими осадителями: таннином, пирогаллолом, фениларсоновой кислотой и др. Осаждение таннином из солянокислой среды (2М HCl) применяют для выделения малых количеств ниобия и тантала (менее 100 мкг). Полнота осаждения повышается в присутствии коллектора, в качестве которого часто используют раствор желатины. В присутствии желатины осаждение проходит на 98—99 % (без желатины не превышает 92 %). Титан отделяется на 80—85 %. В присутствии аскорбиновой кислоты титан отделяется на 90—95 %. Частично осаждаются и Zr. Если определение заканчивают весовым методом, то вносят поправку на содержание Ti и Zr.

Осаждение Nb и Ta пирогаллолом, фениларсоновой кислотой, купфероном, N-бензоилфенилгидроксиламинном подобно осаждению их танином. Со всеми реагентами частично соосаждаются титан и цирконий.

Экстракция. Экстракционные методы применяют как для отделения Nb и Ta от сопутствующих элементов, так и для отделения их друг от друга. Разделение проводят в кислой среде (рН 2 и менее). Nb и Ta обычно экстрагируют в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими аддендами (например, пирокатехином или роданидом). Экстракцией фторидных комплексов отделяют Ta от Nb и Ti, а экстракцией комплексных соединений Ta с трифенилметановыми красителями, роданинами и флуоронами — Ta от Nb.

Хроматография. Отделение ниобия и тантала от сопутствующих элементов, а также друг от друга проводят как на катионитах (КУ-2, СБС), так и на анионитах (ЭДЭ, АН-2Ф) из фторидных, оксалатных и солянокислых растворов. Метод малонзбирателен, требует 3—5-кратного повторения, трудоемок.

Способы вскрытия

Минералы ниобия и тантала обладают высокой устойчивостью к внешним воздействиям, поэтому для их разложения применяют жесткие способы вскрытия: обработку при нагревании смесью кислот, сплавление с NaOH, KOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $K_2S_2O_7$, $Na_2S_2O_7$, KHF_2 . Выбор метода вскрытия зависит от минерального состава пробы.

Самый распространенный способ вскрытия ниобо-танталовых руд и минералов — обработка пробы смесью HF и H_2SO_4 или HNO_3 при нагревании и сплавлением остатка с бисульфатом натрия или калия [12]. Разложение смесью HF и H_2SO_4 применяют при анализе силикатных руд, минералов группы колумбита — танталита, пирохлора; урано-ниобаты и урано-танталаты разлагают смесью HF и HNO_3 . Кислоты упаривают досуха и остаток доплавляют с пиросульфатом калия (натрия).

Ниобаты и танталаты редкоземельных элементов (группы перовскита и фергусонита) разлагают одной фтористоводородной кислотой. Этим способом разложения отделяют редкоземельные элементы и уран (IV) от многих элементов.

Природные оксиды титана, циркония или другие минералы с малым содержанием кремниекислоты непосредственно разлагают сплавлением с пиросульфатом натрия.

Горные породы и руды, содержащие касситерит, циркон и другие труднорастворимые минералы, вскрывают щелочным сплавлением с содой и бурой или с едким натром и пероксидом натрия.

При выщелачивании плава водой Nb и Ta вследствие их амфотерности распределяются между раствором и осадком. Поэтому обычно щелочной плав растворяют в разбавленной кислоте и только потом осаждают Nb и Ta определенным количеством NaOH. Дозировка щелочности раствора (около 2 %) позволяет количе-

ственно осадить Nb и Ta и отделить их от Mo, W, V и основной массы Si, Al.

Горные породы, руды и минералы ниобия и тантала можно разлагать сплавлением с бифторидом K. Этот способ вскрытия равноценен способу разложения смесью HF и H₂SO₄ с последующим доплавлением с пиросульфатом калия (натрия).

Для перевода в раствор ниобия и тантала используют комплексообразующие реагенты: H₂O₂, оксалаты, тартраты, фториды в зависимости от метода дальнейшего определения.

4.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА

4.3.1.1. Определение тантала с применением полупроводникового спектрометра

Методика разработана Е. И. Зайцевым, О. П. Сотсковым, Г. И. Фадеевым (Инструкция НСАМ № 132-ЯФ) и рекомендована для определения тантала в пробах горных пород и минералов при содержании от $5 \cdot 10^{-5}$ до 0,1 % Ta₂O₅.

Предел обнаружения тантала зависит от содержания в пробах Fe, Co, Sb, Eu, которые влияют на чувствительность его определения. При навеске 0,2—0,42 г и продолжительности измерения 20 мин предел обнаружения Ta в кислых породах $5 \cdot 10^{-5}$ %, в средних и основных — $2\text{--}3 \cdot 10^{-4}$ %. При анализе танталовых минералов определению мешают элементы с высоким сечением захвата нейтронов (Gd, Sm, Li, Cd, B), вызывающие эффект самоэкранирования. Снизить его можно, уменьшая навеску исследуемой пробы: при содержании указанных элементов более 1—2 % навеска не должна превышать 5 мг. При анализе минералов с высоким содержанием тантала, например танталонниобатов, навески также должны быть малы (2—3 мг). Предел обнаружения при малых навесках — $1 \cdot 10^{-3}$ % Ta₂O₅.

Методика заключается в облучении пробы потоком тепловых нейтронов ($1,2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹·см⁻²), остывании ее в течение 15 сут и измерении интенсивности гамма-линий ¹⁸²Ta с энергией 1,22—1,23 МэВ. Измерения проводят на гамма-спектрометре с Ge(Li)-детектором.

Навески 0,2—0,4 г анализируемой пробы и образца сравнения помещают в пакетики, сваренные из двух дисков полиэтилена. В качестве образцов сравнения рекомендуется использовать стандартные образцы с соответствующим диапазоном содержаний Ta. Пробу укладывают в контейнер. Через каждые 10—12 проб помещают образец сравнения и диск из алюминиевой фольги, разделяющий пробы на партии. Чтобы учесть содержание Ta в полиэтиленовой пленке, в контейнер помещают также пустые полиэтиленовые диски (контрольный опыт). Анализируемые пробы прокладывают дисками из фильтровальной бумаги. Пробу облучают потоком тепловых нейтронов ($1,2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹·см⁻²) в течение 6 ч и через 15 сут приступают к измерению. Если разрешение гамма-спектрометра недостаточно высокое (больше 4,0 кэВ по линии 1333 кэВ

^{60}Co), то линии ^{182}Ta с энергией 1221 и 1231 кэВ перекрываются, в этом случае расчеты проводят по суммарной площади этих пиков. Определение границ пиков и расчет содержания Ta в пробе аналогичны приведенным в разделе 3.3.1.

4.3.1.2. Определение тантала с применением дифференциальных фильтров

Методика разработана Е. И. Зайцевым, Ю. П. Сотсковым, Г. И. Фадеевым (Инструкция НСАМ № 132-ЯФ) и рекомендована для анализа горных пород и породообразующих минералов при содержании от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0,2 % Ta_2O_5 .

Определению тантала мешают (завышают результаты) те изотопы, энергия излучения которых попадает в полосу пропускания дифференциальных фильтров: Re, Pt, Au, Hg, U (1 % Re эквивалентен 0,01 % Ta_2O_5 ; 1 % Pt — 0,002 %; 1 % Au — 0,01 %; 1 % Hg — 0,0011 %; 1 % U — 0,0075 % для времени остывания 15 сут). Влияние прочих радионуклидов исключается благодаря применению дифференциальных фильтров из Ta и W, ограничивающих область измерения энергий интервалом 67,4—69,5 кэВ. Фильтры изготовляют из оксидов Ta и W и юстируют с использованием радиоактивного изотопа ^{170}Tm по соединениям Ta и Pb.

Величина навески пробы зависит от содержания тантала: при содержании 0,00001—0,002 % Ta_2O_5 навеска составляет от 400 до 200 мг; при 0,002—0,01 % — от 200 до 100 мг; при 0,01—0,05 % — от 100 до 50 мг; при 0,05—0,2 % — от 50 до 20 мг.

Подготовка проб к измерению (упаковка и облучение) та же, что описана в разделе 4.3.1.1. Измерения проводят на одноканальном спектрометре со сцинтилляционным датчиком (кристалл NaI (Tl) диаметром 40 мм и высотой 1 мм).

Облученную пробу располагают на расстоянии 20 мм от поверхности кристалла. Дифференциальные фильтры поочередно устанавливают между пробой и кристаллом, приблизительно на середине расстояния между ними. Разность между отсчетами с одним и другим фильтром характеризует интенсивность гамма-излучения в полосе пропускания. Содержание Ta_2O_5 (в %) в пробе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(I_{\text{пр W}} - I_{\text{пр Ta}}) C_{\text{о.с}}}{I_{\text{о.с W}} - I_{\text{о.с Ta}}} \frac{P_{\text{о.с}}}{P_{\text{пр}}},$$

где $C_{\text{пр}}$ и $C_{\text{о.с}}$ — содержание Ta_2O_5 в пробе и в образце сравнения, %; $I_{\text{пр W}}$ и $I_{\text{пр Ta}}$ — интенсивности излучения пробы при измерении с фильтрами из W и Ta, имп/с; $I_{\text{о.с W}}$ и $I_{\text{о.с Ta}}$ — интенсивности излучения образца сравнения с фильтрами из W и Ta, имп/с; $P_{\text{пр}}$ и $P_{\text{о.с}}$ — навески пробы и образца сравнения, мг.

При наличии тантала в полиэтиленовой упаковке (контрольный опыт) содержание его вычитают из найденного в пробе содержания тантала.

4.3.1.3. Определение тантала с отделением мешающих элементов на катионите

Методика разработана М. Б. Ширяевой, Ю. П. Салминным, Т. В. Сергеевой (Инструкция НСАМ № 67-ЯФ) и рекомендована для определения тантала в минеральном сырье разнообразного состава при содержании $4 \cdot 10^{-5} \% \text{ Ta}_2\text{O}_5$ и более.

Определение основано на активации пробы в потоке нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, отделении Ta от мешающих элементов и измерении интенсивности гамма-линий ^{182}Ta с энергией 1,12—1,23 МэВ. Мешающие элементы отделяют путем сорбции их на катионите КУ-2 из раствора 0,2М по HCl и 2М по винной кислоте.

При анализе горных пород (силикаты, гранитоиды, карбонаты), бокситов и железных руд мешающее влияние практически может оказывать только Sb, если ее содержание в пробе в 10 раз больше, чем Ta. В этом случае Sb отделяют, осаждая Ta фениларсоновой кислотой. К анализу минералов следует подходить индивидуально, просматривая их гамма-спектр для идентификации посторонних пиков. Если после однократного отделения на КУ-2 в растворе наблюдаются пики сурьмы (0,610 и 1,69 МэВ), тантал дополнительно осаждают фениларсоновой кислотой. Если в гамма-спектре обнаружены пики скандия (0,89 и 1,12 МэВ), то раствор второй раз пропускают через катионит КУ-2. Ниже указаны элементы, присутствие которых следует учитывать при анализе минералов. К ним относятся Sb, Co, Ag, In, Sc, Tb, Eu. Допустимые соотношения между концентрациями мешающего элемента и Ta составляют соответственно: для Sb — 10 и 200*, для Co — 20, для Ag — 20, для In — 20, для Sc — 100 и 1000**, для Tb — 100, для Eu — 1000.

Измерения проводят на одноканальном или многоканальном спектрометре со сцинтилляционным датчиком (кристалл NaI(Tl) диаметром 40 мм, высотой 50 мм).

Величина навески пробы зависит от содержания тантала: при содержании $4 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4} \% \text{ Ta}_2\text{O}_5$ навеска составляет от 200 до 100 мг; при $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2} \%$ — 100 мг; при 0,01—1,0 % — от 20 до 10 мг; при 0,5 % и более — 5—3 мг.

Условия активации аналогичны указанным в разделе 4.3.1.1. Время остывания — 14 сут для горных пород и не менее 30 сут для минералов. Пробу помещают в никелевый тигель, озольют при 500—700 °С, добавляют 5 мг Ta_2O_5 (носитель) и сплавляют с 1 г Na_2CO_3 . Крышку остывшего тигля смывают 2 %-ным теплым раствором винной кислоты в стакан вместимостью 100 мл, в который предварительно внесены 1 г винной кислоты, 3 мл воды и 3 мл HCl (1,19). Плав выщелачивают 15 мл теплого 2 %-ного раствора винной кислоты в тот же стакан и нагревают до полного растворения. Обмывают тигель раствором винной кислоты (до 50 мл), затем наливают в него 1,5—2 мл HCl (1,19), нагревают 2—3 мин и выливают в тот же стакан. Обмывают тигель горячей водой, до-

* С дополнительным осаждением фениларсоновой кислотой.

** С дополнительным отделением скандия на катионите КУ-2.

водят объем раствора в стакане до 100 мл. Полученный раствор (2 %-ный по винной кислоте и 0,2М по HCl) сразу же пропускают через колонку со смолой КУ-2, предварительно промытую 300 мл раствора 2 %-ной винной кислоты в 0,2М HCl.

В верхнее расширение колонки вставляют воронку с фильтром и раствор из стакана фильтруют через фильтр и смолу со скоростью 1 мл/мин. Затем смолу промывают 100 мл той же промывной жидкости (3 мл/мин). Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 250 мл, в который внесено 3 г винной кислоты. Полученный раствор, в котором находится весь Ta, упаривают до объема 30 мл, переносят в фигурный стакан и измеряют интенсивность излучения ^{182}Ta в диапазоне энергии 1,12—1,23 МэВ. Содержание Ta_2O_5 определяют, сравнивая интенсивность излучения пробы с интенсивностью излучения образца сравнения.

4.3.1.4. Определение тантала с экстракционным отделением в виде фтортанталата бриллиантового зеленого

Методика разработана Б. А. Бахматовым, А. И. Чувилевой (ИМГРЭ) и рекомендована для анализа минерального сырья разнообразного состава, включая минералы, при содержании от $(1-2) \cdot 10^{-6} \%$ (навеска 0,4 г, время измерения 10 мин) и более. Отделение Ta от мешающих элементов осуществляется экстракцией хлороформом фторидного комплекса Ta с бриллиантовым зеленым в 1,8—2,0М H_2SO_4 .

Экстракция обеспечивает отделение Ta от всех элементов, изотопы которых могли бы повлиять на измерение. Однако присутствие Zr свыше 5 мг в аликвоте занижает переход Ta в органическую фазу.

Навески проб и образцов сравнения упаковывают в алюминиевую фольгу, облучают 6 ч в потоке нейтронов $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и выдерживают не менее 15—20 сут. В качестве образцов сравнения используют навески СОС или стандартный раствор Ta, нанесенный на фильтровальную бумагу.

Упаковки разворачивают, материалы пробы смывают с фольги в платиновые чашки, куда помещен раствор, содержащий 100 мкг Ta_2O_5 в качестве «носителя». Приливают 10—15 мл фтористоводородной кислоты (40 %) и выпаривают досуха на песочной бане. Остаток сплавляют с 4—5 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в муфеле при 900—950 °С. Сплав охлаждают, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1:1), выдерживают на песочной бане до прекращения выделения паров H_2SO_4 и сплавляют в муфеле при 500—550 °С. Сплав охлаждают, приливают 10 мл 3 %-ного раствора оксалата аммония в 2М H_2SO_4 , нагревают 3—5 мин и переносят 20,0 мл того же реактива в стакан вместимостью 100 мл и нагревают 20—25 мин на негорячей плитке, изредка перемешивая. Раствор охлаждают, доводят водой до 30 мл и переносят в полиэтиленовые делительные воронки. Стаканы ополаскивают 10 мл 3 %-ного оксалата аммония в 2М H_2SO_4 . Добавляют 10 мл 0,5 %-ного раствора бриллиантового зеленого в хлороформе, 0,5 г сухого фторида натрия и сразу же во избежа-

ние выпадения фтортантала бриллиантового зеленого экстрагируют в течение 60—70 с. Органическую фазу фильтруют через фильтр «белая лента» в бюкс с меткой 20 мл. Водную фазу встряхивают 30—40 с с 10 мл чистого хлороформа и через тот же фильтр присоединяют к первой порции экстракта.

Измеряют интенсивность гамма-излучения ^{182}Ta в области энергий 1,1—1,3 МэВ. Условия измерений активности и расчет содержания аналогичны указанным в разделе 4.3.1.3. Измерения производят на одноканальном или многоканальном спектрометре со сцинтилляционным датчиком (кристалл NaI(Te) диаметром 40 и высотой 50 мм).

4.3.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.3.2.1. Определение ниобия с применением полупроводникового спектрометра

Методика разработана А. Л. Якубовичем, С. М. Пржнялговским, Г. Н. Цамеряном, В. Е. Кованцевым (Инструкция НСАМ № 199-ЯФ) и рекомендована для определения ниобия в горных породах и рудах при содержании от $1 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 %. Одновременно с Nb из одной навески пробы можно определять Mo, Zr, V, Y и другие элементы (см. раздел 5.3.2.1).

Методика основана на измерении характеристического излучения K_{α} -серии Nb, возбуждаемого источником ^{109}Cd (22,1 кэВ) активностью $(1-3) \cdot 10^8$ Бк. Регистрацию излучения осуществляют многоканальным спектрометром с Si(Li)-детектором. Анализ проводят в насыщенных слоях проб. Влияние матричных эффектов учитывают по некогерентно рассеянному излучению источника и найденным интенсивностям аналитических линий элементов, края поглощения которых попадают в интервал энергии между K -линией и первичным излучением источника (Mo, Zr, Y). Определению Nb мешают Y, Zr, Mo, Th, U, Sn, Sb, Ba, Cs, Th. Допустимые соотношения между концентрациями мешающего элемента и Nb, рассчитанные на условия 5 %-ной точности учета вклада их характеристического излучения в участок спектра ниобия, составляют соответственно для Y—10, Zr—270, Mo—80, Th—4,2, U—0,4. Суммарное содержание остальных мешающих элементов должно быть меньше 5 %.

Выполнение определений детально описано в разделе 5.3.2.1. Содержание Nb рассчитывают из выражения:

$$C = \frac{I_{\text{Nb}}}{I^{\text{нк}}} \frac{M_{\text{p}}}{K_{\text{Nb}} + 30,9 I_{\text{Nb}} + 26 I_{\text{Mo}} + 33 I_{\text{Zr}} + 33 I_{\text{Y}}}$$

где I_{Nb} , I_{Mo} , I_{Zr} , I_{Y} — интенсивности аналитических линий Nb, Mo, Zr, Y; $I^{\text{нк}}$ — интенсивность некогерентно рассеянного излучения; K_{Nb} — постоянный коэффициент, определяемый по результатам анализа образца с известным содержанием; M_{p} — величина, определяемая по известной зависимости $M_{\text{p}} = f(I^{\text{нк}})$.

4.3.2.2. Определение ниобия в промежуточных слоях с применением способа подложки

Методика разработана Г. В. Остроумовым, Д. В. Токаревой, А. А. Архиповым, Е. С. Кудряшовым (Инструкция НСАМ № 75-ЯФ) и рекомендована для определения Nb в карбонатитовых и гранитоидных рудах и продуктах их обогащения при содержании Nb_2O_5 от 0,02 % и более.

Методика заключается в облучении пробы радионуклидом ^{170}Tm активностью $(4-8) \cdot 10^9$ Бк и измерении интенсивности характеристического излучения линий K_{α} -серии Nb. Матричный эффект учитывается способом подложки. Для выделения характеристического излучения применяются дифференциальные фильтры. Интенсивность излучения линий K_{α} -серии Nb измеряется анализатором «Минерал-3» или сцинтилляционным датчиком от «Минерала-3» в сочетании с измерительным блоком («Квант», РПС4-01 и др.).

Определению мешают U, Th, Y. В присутствии этих элементов результаты определения ниобия завышаются: 1 % Th эквивалентен 0,37 % Nb_2O_5 , 1 % U — 0,22 %, 1 % Y — 0,24 % Nb_2O_5 . Если содержание этих элементов известно, рассчитывают поправку, умножая содержание элемента, выраженного в процентах, на его эквивалент, и вычитают эту поправку из результатов определения ниобия. В настоящей методике поправку вводят только на уран и торий, рассчитывая ее по величине экспериментально определяемой естественной радиоактивности проб или по данным рентгеноспектрального анализа. Суммарное содержание тория и урана не должно превышать половины содержания ниобия.

Содержание Nb находят путем сравнения интенсивностей излучения от исследуемой пробы и образца сравнения, в качестве которого используются СОС или пробы с надежно установленным содержанием Nb. Методика не требует строгой однотипности измеряемых проб и образцов сравнения.

Анализируемые и фоновые пробы и образцы сравнения, подложки и дифференциальные фильтры прессуют в виде плоскопараллельных дисков — таблеток с одинаковой поверхностной плотностью. Для удобства изготовления в них вводят в качестве связующего вещества полистирол или полихлорвиниловый спирт.

Навеску 0,8 г пробы, истертой до 0,074 мм, и 0,2 г полистирола тщательно перемешивают в фарфоровом тигле и прессуют в течение 1 мин под давлением 150 кг/см^2 . В качестве фоновых проб используется известняк или кварцевый песок, не содержащий Nb, U, Th, Y, а также значительных количеств элементов с атомными массами больше 20. Для подложек смешивают 70 мг Nb_2O_5 с 200—300 мг полистирола — первая подложка и 300—350 мг Nb_2O_5 с 200—300 мг полистирола — вторая подложка. Первую подложку используют при определении содержаний меньше 5 % Nb_2O_5 , вторую — при определении содержаний больше 5 % Nb_2O_5 . Для большей прочности подложки и образцы сравнения подогревают в пресс-форме до $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и повторно прессуют.

Дифференциальные фильтры (таблетки на основе известняка, содержащие 10 % Mo и 10 % Sr) изготовляют из оксидов или углекислых солей иттрия и стронция с поверхностной плотностью иттрия в фильтре 0,033 г/см², стронция — 0,035 г/см².

Прибор настраивают на K_{α} -линию Nb по инструкции, обеспечивая максимальную чувствительность. Устанавливают коэффициент усиления и ширину окна дискриминатора, при которых статистическая погрешность анализа для фонового интервала содержания была бы минимальной.

Затем оценивают максимальную возможную счетную загрузку прибора. Для этого при различных положениях источника, начиная с более удаленного, измеряют интенсивность аналитических линий от двух проб, содержащих 1 и 3 % Nb₂O₅ ($I_{пр.1}$ и $I_{пр.3}$), и для каждого положения источника вычисляют отношение $I_{пр.3}/I_{пр.1}$. Максимальную скорость счета с иттриевым фильтром, при котором это отношение остается постоянным, принимают за предельно допустимую счетную загрузку. Величина скорости счета не должна превышать предельно допустимую, что достигается перемещением источника или диафрагмы. Далее юстируют фильтры по молибденовому и стронциевому излучателям и по рассеянному излучению ¹⁷⁰Tm на фоновых пробах. Фильтры считаются отъюстированными, если величина их разбаланса не более 0,5 отн. %.

Для измерения проб в одно из гнезд прободержателя устанавливают оправу с подложкой, в другое — пустую оправу для подложки, поверх которой ставят оправу с пробой. Прободержатель вводят в штатив прибора и устанавливают его так, чтобы на пробу падало излучение источника. Измеряют скорость счета (имп/мин) от пробы с тулиевым ($N'_{пр}$) и гольмиевым ($N''_{пр}$) фильтрами. Затем оправу с пробой поворачивают на 180° и измеряют скорость счета с обоими фильтрами в обратном порядке ($N''_{пр}$, $N'_{пр}$). Оправу с пробой помещают поверх оправы с подложкой и измеряют скорость счета с обоими фильтрами от пробы с подложкой ($N'_{п+пр}$, $N''_{п+пр}$).

В начале и в конце каждой серии проб измеряют образец сравнения, фоновую пробу и подложку. При стабильно работающей аппаратуре эти измерения выполняют 2—3 раза в день.

Продолжительность одного измерения пробы с подложкой составляет 1 мин, пробы без подложки: при содержании Nb₂O₅ менее 0,2 % — 4 мин, 0,2—2,0 % — 2 мин, более 2 % — 1 мин.

Содержание Nb₂O₅ в пробе (в %) рассчитывают по формуле

$$C_{Nb_2O_5} = I_{пр} C_{o.c} P_{o.c} / (I_{o.c} i P_{пр}).$$

Величины, входящие в формулу, определяют следующим образом.

1. По результатам измерений проб сравнения, исследуемой и фоновой без подложки определяют среднюю разность скоростей счета с одним и с другим фильтрами:

$$\Delta_{\phi} = \left(\frac{N'_{\phi} - N''_{\phi}}{t} \right)_{\phi}; \quad \Delta_{o.c} = \left(\frac{N'_{o.c} - N''_{o.c}}{t} \right)_{o.c}; \quad \Delta_{пр} = \left(\frac{N'_{пр} - N''_{пр}}{t} \right)_{пр},$$

где t — продолжительность измерения, мин.

2. Определяют значения интенсивности излучения аналитических линий от исследуемой пробы $I_{пр}$ и образца сравнения $I_{о.с}$: $I_{пр} = \Delta_{пр} - \Delta_{ф}$; $I_{о.с} = \Delta_{о.с} - \Delta_{ф}$.

3. По результатам измерений скоростей счета от подложки с тем и с другим фильтром определяют интенсивность излучения аналитической линии от подложки (I_n): $I_n = N'_{п} - N''_{п}$.

4. По результатам измерений стандартной $N_{п+о.с}$ и исследуемой $N_{п+пр}$ проб с подложкой определяют разность скорости счета с тем и с другим фильтрами: $\Delta_{п+о.с} = N'_{п+о.с} - N''_{п+о.с}$; $\Delta_{п+пр} = N'_{п+пр} - N''_{п+пр}$.

5. Определяют интенсивность излучения аналитической линии от подложки при экранировании ее пробой ($I_{п.пр}$) и образцом сравнения ($I_{п.о.с}$): $I_{п+пр} = \Delta_{п+пр} - \Delta_{пр}$; $I_{п+о.с} = \Delta_{п+о.с} - \Delta_{о.с}$.

6. Вычисляют отношения $I_{п}/I_{п.пр}$ и $I_{п}/I_{п.о.с}$, по табл. 7 находят величины $A_{пр}$ и $A_{о.с}$ и вычисляют $i = A_{о.с}/A_{пр}$.

7. $P_{о.с}$ и $P_{пр}$ — массы стандартной и исследуемой проб.

8. Вычисляют поправку на завышение $N_b(\Delta C)$ в присутствии U и Th в пробе по формуле $\Delta C = 0,37 C_{Th} + 0,22 C_U$.

Приложение. Определение поправки на U и Th. При наличии в пробе U и Th результаты определения завышаются на $\Delta C = 0,37 C_{Th} + 0,22 C_U$. В случае прецизионного определения Nb содержание U и Th определяют раздельно бета-гамма-методом анализа радиоактивных руд. При массовых анализах, когда суммарное содержание Th и U в два и более раз ниже содержания Nb, вместо раздельного определения U и Th бета-гамма-методом определяют естественную радиоактивность пробы по сумме бета- и гамма-лучей и поправку ΔC находят по формуле $\Delta C = aA_{\beta+\gamma}$, где $A_{\beta+\gamma}$ — естественная радиоактивность пробы, выраженная в % равновесного урана; a — коэффициент, равный $\frac{(0,22 + 0,37k)}{(1 - kb)}$ (b — урановый эквивалент тория при определении естественной радиоактивности, k — средняя величина, C_{Th}/C_U — отношение содержаний Th и U). При наличии в исследуемой пробе только U $a = 0,22$; при наличии только Th $a = \frac{0,37}{b}$.

4.3.2.3. Определение тантала в промежуточных слоях с применением способа подложки

Методика разработана Г. В. Остроумовым, Д. В. Токаревой, А. А. Архиповым, Е. С. Кудряшовым (Инструкция НСАМ № 71-ЯФ) и рекомендована для определения тантала в карбонатных рудах и продуктах их обогащения при содержании 0,01 % Ta_2O_5 и больше. Методика заключается в облучении пробы радиоизотопом ^{170}Tm активностью $2,0 - 1,2 \cdot 10^{10}$ Бк и измерении излучения линий K_{α} -серии Ta. Определению Ta мешают W, Hf, Eg, Tm. В присутствии этих элементов результаты определения Ta завышаются: 1 % W эквивалентен 0,6 % Ta_2O_5 , 1 % Hf — 0,45; 1 % Eg — 0,1 % и 1 % Tm — 0,1 % Ta_2O_5 . Методика не предусматривает предварительного определения содержания мешающих элементов, поэтому она применяется, если в исследуемом материале W и Hf содержатся в количествах не более $1/50$ содержания Ta_2O_5 (начиная от 0,001 % W и Hf); Eg и Tm — не более $1/10$ от содержания Ta_2O_5 (начиная от 0,01 % Eg и Tm).

Подготовка проб к анализу, учет мешающего излучения (способ подложки), выделение характеристического излучения (использование дифференциальных фильтров) и измерение интенсивности излучения аналогичны описанным в разделе 4.3.2.2 для Nb. Содержание тантала находят путем сравнения интенсивностей излучения от исследуемой пробы с интенсивностью излучения от образца сравнения с известным содержанием Ta.

Навеску 4,0 г пробы, истертой до 0,074 мм, и 1,0 г полистирола прессуют в таблетку, как указано для Nb. В качестве фоновых проб используется известняк или кварцевый песок, не содержащие Ta, Hf, W, Eg и Tm, а также больших количеств элементов с порядковыми номерами 50—83. Для изготовления подложек смешивают 200—250 мг Ta₂O₅ с 500 мг полистирола — первая подложка и 700—900 мг Ta₂O₅ с 500 мг полистирола — вторая подложка. Первую подложку используют при определении содержаний, меньших 3 % Ta₂O₅, вторую — при определении содержаний, больших 3 %.

Дифференциальные фильтры изготавливают из оксидов гольмия и тулия с поверхностной плотностью гольмия в фильтре 0,242 г/см², тулия — 0,224 г/см². Юстируют фильтры по гольмиевому излучателю (таблетка на основе оксида кальция или кварцевого песка, содержащая 10 % гольмия) и по рассеянному излучению ¹⁷⁰Tm (фоновая таблетка). Продолжительность одного измерения пробы с подложкой составляет 1 мин; пробы без подложки — 4 мин при содержании 0,1—0,2 % Ta₂O₅, 2 мин — при содержании 0,1—1 % и 1 мин — при содержании более 1,0 % Ta₂O₅. Содержание Ta рассчитывают так, как описано в разделе 4.3.2.2.

4.3.3. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.3.3.1. Определение ниобия по способу стандарта-фона

Методика разработана В. А. Симаквым, Е. И. Петровым и рекомендована для определения ниобия в горных породах при содержании от $5 \cdot 10^{-4}$ до 3,0 % при суммарном содержании Y, U, Mo, Th, Zr в пробе не более 3 %. Она основана на возбуждении флуоресценции ниобия рентгеновскими лучами, источником которых служит трубка с серебряным анодом [21]. Измерение интенсивности K_{α_1} -линии Nb и некогерентно рассеянного на пробе дублета K_{α_1} -линии Ag дает возможность получать результаты определения ниобия, практически не зависящие от валового состава пробы. Кроме того, некогерентно рассеянное на пробе излучение позволяет избежать непосредственного измерения фона на месте аналитической линии Nb, что существенно увеличивает производительность и повышает точность анализа за счет снижения статистической ошибки определения фона. Ниобий определяют по методу измерения в насыщенных слоях. Измерения проводят на рентгеновских флуоресцентных анализаторах типа АРФ-4М, АРФ-6, укомплектованных трубкой с серебряным анодом. Щель анализатора

настраивают на K_{α} -линию Nb (0,074 нм) при измерении интенсивности ниобия и на K_{α} -линию Ag (0,0583 нм) при измерении некогерентно рассеянного излучения.

Пробу или образец сравнения, растертые до 0,043 мм, насыпают в кювету, сглаживают стеклом на уровне бортиков, помещают под пучок рентгеновского излучения и измеряют суммарную интенсивность линии и фона $I_1 = I_{\lambda} + I_{\phi}$. Затем в интегральном режиме измеряют интенсивность некогерентно рассеянного излучения K_{α} -линии серебра (I_2). В подавляющем большинстве случаев можно полагать: $I_2 = I^{нк}$. Расчет содержания оксида ниобия в пробе $C_{Nb_2O_5}$ (в %) проводят формуле

$$C_{Nb_2O_5} = K I_{\lambda} I^{нк}; K = C_{o.c} I^{нк} I_{\lambda}$$

где K — пересчетный коэффициент прибора; $C_{o.c}$ — содержание Nb_2O_5 в образце сравнения, %.

Пересчетный коэффициент прибора K находят по результатам измерения образца сравнения, в котором содержание ниобия около 0,1 %. В качестве образцов сравнения используют государственные или отраслевые СОС. Определению ниобия мешают Y, U, Mo, Th, Zr, что обусловлено частичным наложением характеристического излучения каждого из этих элементов на K_{α} -линию Nb. Исключение составляет Y, занижающий определение Nb вследствие наложения шлейфов линии иттрия (K_{β_1} , K_{β_2}) на некогерентно рассеянную K_{α} -линию Ag. Влияние мешающего элемента прямо пропорционально его содержанию в интервале от 0 до 3 % и поэтому учитывается по формуле $C_{Nb} = C_{Nb\text{ изм}}(1 - aC_m)$, где C_{Nb} — истинное содержание Nb_2O_5 , %; $C_{Nb\text{ изм}}$ — измеренное содержание ниобия, %; C_m — содержание мешающего элемента, %. Коэффициент a находят путем определения Nb в стандартном образце или контрольной пробе на основе СОС с установленным содержанием мешающего элемента.

Порядок проведения измерений и методика нахождения интенсивности фона подробно изложены в разделе (9.3.3.1).

4.3.3.2. Определение ниобия по способу внутреннего стандарта

Методика разработана И. В. Сорокиным, В. А. Богдановым (Инструкция НСАМ № 74-РС) и рекомендована для определения ниобия от 0,001 до десятков процентов в минеральном сырье и продуктах его технологической переработки при содержании иттрия не более 0,5 %, урана не более 1,5 %. Одновременно можно определять и цирконий.

Методика основана на измерении интенсивности K_{α} -линии Nb (0,074 нм), возбуждаемой при облучении пробы рентгеновскими лучами. Влияние состава пробы и других факторов учитывают введением внутреннего стандарта, в качестве которого используется Mo. Для приготовления внутреннего стандарта 11 г MoO_3 или 13 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$ и 280 г полистирола тщательно смешивают в шаровой мельнице. Если в анализируемом материале содержится Mo в значительных количествах, то в качестве внутреннего

стандарта используется несодержащийся в пробе элемент, например цирконий.

К навеске пробы 0,3 г, истертой до 0,061 мм, добавляют 0,3 г полистирола, содержащего 2,5 % молибдена, тщательно перемешивают и брикетируют прессованием в виде таблеток диаметром 20 мм. При работе на аппаратуре типа АРФ пробы насыпают непосредственно в специальные стандартные кюветы.

Один из каналов рентгеновского спектрометра ФРС-2 настраивают на K_{α_1} -линию Nb, другой — на K_{α_1} -линию Mo и измеряют интенсивности соответствующих линий приготовленных таблеток. Анализируемые пробы делят на две группы по содержанию Nb_2O_5 — больше 1 % и меньше 1 % — и измеряют интенсивности K_{α_1} -линии Nb и K_{α_1} -линии Mo. Через каждые 5—10 анализируемых проб измеряют интенсивность K_{α_1} -линии Nb и K_{α_1} -линии Mo образца сравнения, в качестве которого используют искусственную или естественную пробу, содержащую Nb_2O_5 порядка 5 %. Из образца сравнения также изготавливают излучатель диаметром 20 мм после добавления к нему полистирола, содержащего Mo (2,5 %).

По интенсивностям аналитических линий Nb и Mo находят их отношение для измеренных проб и делят его на среднее значение соответствующих отношений интенсивностей образца сравнения, полученных перед измерением данной серии проб и после него (5—10 проб). Содержание Nb_2O_5 в пробах находят по градуировочным графикам. Для построения градуировочных графиков готовят искусственные смеси, содержащие 0,5; 1,0; 5,0; 10; 30; 50; 75 % Nb_2O_5 , путем последовательного разбавления оксида ниобия кварцем или другим материалом, не содержащим Nb. Из приготовленных искусственных смесей берут навески по 300 мг, каждую тщательно смешивают с 300 мг полистирола, содержащего 2,5 % Mo; получают эталонные смеси. Из этих смесей брикетируют таблетки диаметром 20 мм и измеряют интенсивность K_{α_1} -линий Nb и Mo. По измеренным интенсивностям K_{α_1} -линий Nb и Mo эталонных смесей строят градуировочные графики, откладывая по оси ординат отношение интенсивностей K_{α_1} -линий Nb и Mo приготовленной смеси ($I_{K_{\alpha_1}, Nb}/I_{K_{\alpha_1}, Mo}$), поделенное на соответствующее отношение для образца сравнения ($I_{K_{\alpha_1}, Nb}/I_{K_{\alpha_1}, Mo}$) о. с. По оси абсцисс откладывают содержание Nb_2O_5 (в %) в приготовленных эталонных смесях.

Для смесей с содержанием Nb_2O_5 менее 1 % при построении градуировочного графика учитывают интенсивность фона. Для нахождения величины фона измеряют интенсивность рентгеновского излучения на месте K_{α_1} -линий Nb и Mo в различного состава пробах, не содержащих ниобия. Из этих проб готовят излучатели так же, как и из анализируемых проб. Фоновый график строят в координатах «интенсивность фона на месте аналитической линии определяемого элемента — интенсивность на месте аналитической линии внутреннего стандарта», находят величину фона, которую вычитают при построении основного графика для содержащий Nb_2O_5 менее 1 %. При определении ниобия в пробах с содержанием

ем Nb_2O_5 менее 1 % интенсивность фона учитывают тем же способом.

Содержание ниобия (в %) в этих пробах можно рассчитать также по формуле

$$C_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = K (I_{K_{\alpha}\text{Nb}} - I_{\text{фNb}}) (I_{K_{\alpha}\text{Mo}} - I_{\text{фMo}}),$$

где $I_{K_{\alpha}\text{Nb}}$ — суммарная интенсивность K_{α} -линий ниобия и фона; $I_{K_{\alpha}\text{Mo}}$ — то же, для молибдена; $I_{\text{фNb}}$ — интенсивность фона на линии ниобия; $I_{\text{фMo}}$ — то же, для молибдена; K — коэффициент пропорциональности, рассчитанный как средняя величина из результатов 2—3 измерений нескольких СОС или образцов сравнения:

$$K = \left(\frac{I_{K_{\alpha}\text{Mo}} - I_{\text{фMo}}}{I_{K_{\alpha}\text{Nb}} - I_{\text{фNb}}} \right)_{\text{о.с.}} C_{\text{о.с.}}$$

где $C_{\text{о.с.}}$ — содержание Nb_2O_5 в стандартной пробе, %.

4.3.3.3. Определение тантала по способу внутреннего стандарта

Методика разработана В. А. Симаковым и Е. П. Петровым и рекомендована для определения тантала от 0,005 до 30 % в минеральном сырье разнообразного состава и продуктах его технологической переработки. Методика основана на измерении интенсивности флуоресценции тантала, возбуждаемой рентгеновскими лучами. В качестве аналитической используют L_{α_1} -линию Та (0,0152 нм).

Влияние состава пробы и крупности частиц на интенсивность флуоресценции Та учитывают введением внутреннего стандарта, в качестве которого используют W. Для проб с высоким содержанием вольфрама (более 0,1 %) и не содержащих меди и цинка рекомендуется использовать в качестве внутреннего стандарта медь или цинк. Методика измерения и расчета Та аналогична описанной для Nb в разделе 4.3.3.2.

Пробы, поступившие на анализ, делят на две группы: с содержанием Ta_2O_5 меньше 1 % и больше 1 %. К навеске 300 мг пробы, растертой до 0,043 мм, добавляют внутренний стандарт в виде раствора вольфрамовокислого натрия (на 2 г пробы 1,0 мл раствора) с расчетом, чтобы концентрация W в пробе составляла 2—3 %. Измеряют интенсивность L_{α_1} -линии Та и L_{α_1} -линии W для стандартных образцов и проб, приготовленных одинаково. По полученным данным находят частное от отношений интенсивностей проб и образца сравнения и по калибровочным графикам или по формуле рассчитывают содержание тантала, как описано в разделе 4.3.3.1.

4.3.4. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Методика рекомендована для определения ниобия и тантала в силикатных горных породах при содержании 0,003—0,1 % (вариант I) и 0,0005—0,1 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (вариант II). Методика заключается в испарении анализируемого образца вместе с бу-

ферной смесью из канала угольного электрода в электрической дуге переменного тока и регистрации интенсивности спектральных линий Nb (Nb II 295,088) и Ta (Ta I 296,332). Аналитическая линия Ta перекрыта линиями V II 296,325 (1 % V), Mn II 296,326 (2 % Mn), Lu II 296,332 (0,01 % Lu), Zr II 296,456 (0,5 % Zr), а также линией Cr (2,0 % Cr). Содержание Nb и Ta определяют по градуировочным графикам, построенным по образцам сравнения. В качестве образцов сравнения используют стандартные образцы состава (СОС) силикатных горных пород. СОС нужно подбирать так, чтобы минералы, в состав которых входят Nb и Ta, были те же, что и в анализируемых пробах. Для приготовления образцов сравнения отвешивают необходимое количество СОС, добавляют основу (смесь порошка кварца и гранита в отношении 3:1), тщательно перемешивают и истирают. Добавляют спирт до сметанообразной массы и снова перемешивают до полного испарения спирта. Получают головной образец сравнения, содержащий целые проценты Nb₂O₅ и Ta₂O₅. 1 г смеси, полученной описанным способом, смешивают с 9 г основы и т. д. до получения образцов сравнения нужной концентрации, охватывающих весь интервал определяемых содержаний. Образцы сравнения смешивают с равным количеством буферной смеси и хранят в эксикаторе. Буферная смесь состоит из безводного хлористого кобальта, угольного порошка и кварца (5:2:1). Хлористый кобальт, содержащий кристаллизационную воду, предварительно прокалывают в муфельной печи при 400 °С. Прокалывание заканчивают, когда окраска соли из розовой переходит в синюю и появляется синий налет на стенках чашки. Ввиду гигроскопичности буферной смеси ее хранят в эксикаторе, а перед анализом просушивают в сушильном шкафу при 140 °С в течение 20 мин.

Вариант I разработан А.* К. Русановым, В. М. Алексеевой, В. Н. Пятовой, Н. В. Ильясовой (Инструкция НСАМ № 58-С. М. 1966). Интенсивность аналитических линий измеряют относительно интенсивности фона спектра. Если анализируемые силикатные пробы содержат Nb и Ta, то следует учесть, что определению Ta мешает 0,1 % Nb₂O₅, а определению Nb — более 0,2 % Ta₂O₅. Приблизительно 0,5 г анализируемой пробы, измельченной до 0,074 мм или мельче, дополнительно истирают в ступке, чтобы обеспечить представительность аналитической навески. Из растертой пробы берут навеску 0,200 г и смешивают ее с равным количеством буферной смеси, добавляя спирт. Одновременно с пробами с буферной смесью смешивают образцы сравнения. Полученной смесью наполняют каналы шестигульных электродов, имеющих следующие размеры: диаметр электрода 3 мм, диаметр канала 1,4 мм, глубина канала 12 мм, длина проточечной части 13 мм. Во избежание разбрызгивания пробы поверхность смеси смачивают спиртовым раствором купферона и просушивают электроды в сушильном шкафу в течение 1,5—2 ч при 105—110 °С. До экспонирования спектра электроды хранят в эксикаторе. Соединив верхний и нижний электроды, зажигают дугу при силе тока 8—10 А. Через 5 с разводят электроды на расстояние 3 мм и повы-

шают постепенно силу тока до 25 А. Во время съемки концы электродов должны находиться на одинаковом (2—3 мм) расстоянии от выреза в диафрагме. Спектры экспонируют до полного выгорания пробы. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотографируют трижды, используя дифракционный спектрограф (дисперсия 0,2—0,3 нм/мм) при щели шириной 0,020 мм. При съемке можно держать на воздухе не более 10 проб, остальные следует хранить в эксикаторе. Фотометрируют аналитические линии ниобия и тантала и фон по обе стороны от линий, который должен иметь почернение 0,5—0,6 и должен лежать в области нормальных почернений характеристической кривой.

Градуировочный график строят по результатам фотометрирования 5—6 образцов сравнения в координатах $[\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}; \lg C]$, где I_{λ} — интенсивность линии Nb (Ta) за вычетом фона; I_{ϕ} — интенсивность фона спектра; C — содержание Nb_2O_5 (Ta_2O_5) в образцах сравнения, %.

Содержание Nb и Ta (% Nb_2O_5 и Ta_2O_5) определяют по градуировочному графику.

Вариант II разработан В. Н. Аполицким, З. Н. Панкратовой, А. А. Кистановым, Т. И. Ситиной. Интенсивность аналитических линий измеряют относительно интенсивности элементов сравнения: W при определении Ta и Mo — при определении Nb. Определению мешают элементы, указанные в табл. 9. Использование элементов сравнения улучшает воспроизводимость результатов анализа и снижает влияние сопутствующих элементов, в том числе взаимовлияние определяемых элементов: определению Ta мешает более 0,5 % Nb_2O_5 , а определению Nb — более 0,4 % Ta_2O_5 . Воспроизводимость результатов улучшается исключением возможных выбросов пробы из кратера электрода, для чего в нижней части электрода делается отверстие. Чувствительность определения повышена за счет увеличения силы тока и массы пробы в кратере электрода.

Навеску 0,2 г анализируемого образца смешивают с равным количеством буферной смеси (буферная смесь та же, но содержит 0,1 % WO_3 и 0,15 % MoO_3) и тщательно истирают. Приготовленной смесью наполняют кратеры 4 угольных электродов, имеющих следующие размеры: внешний диаметр 3,5 мм, диаметр кратера 2,3 мм, глубина кратера 10 мм, длина проточечной части 11,5 мм. В стенке электрода на глубине 9 мм делается отверстие диаметром 0,5 мм. Поверхность смеси смачивают насыщенным спиртовым раствором купферона и электроды просушивают в течение 20—30 мин при 140 °С. До экспонирования электроды хранят в эксикаторе. Сводя электроды, зажигают дугу при силе тока 10—12 А. После прогрева в течение 10 с электроды разводят на расстояние 3 мм, а силу тока постепенно в течение 40 с увеличивают до 30 А. Спектры анализируемых проб и образцов сравнения начинают фотографировать спустя 30 с после включения дуги. Спектр экспонируют до полного испарения пробы (2,5 мин). Если в пробах содержится более 0,001 % Nb_2O_5 (Ta_2O_5), то можно взять электрод следующего размера: внешний диаметр 3 мм, внутренний диаметр

2 мм, глубина кратера 8 мм, длина проточечной части 10 мм, отверстие диаметром 0,5 мм на глубине 7 мм. Это позволяет сократить время экспозиции с 2,5 до 2,0 мин.

Спектры анализируемых проб и образцов сравнения фотобиографируют дважды, используя те же условия. Фотометрируют аналитические линии Nb, Ta, W, Mo и фон с двух сторон от линий. Гра-

Таблица 9

Предельно допустимые содержания элементов

Определяемый элемент	Элемент сравнения	Содержания мешающих элементов, %				
		ZrO ₂	WO ₃	MoO ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Nb	W	0,5	0,005	0,3	0,05	—
	Mo	5,0	0,3	0,001	0,4	—
Ta	W	0,5	0,005	2,0	—	0,5
	Mo	1,0	0,05	0,001	—	0,07

дуировочный график строят по результатам фотометрирования спектров семи—девяти образцов сравнения в координатах $[\lg I_{\lambda}/I_{\lambda c}; \lg C]$.

4.3.5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.3.5.1. Определение суммы ниобия и тантала осаждением таннином

Методика рекомендована для определения Nb и Ta в минералах и концентратах при содержании Nb₂O₅ и Ta₂O₅ от 5 % и больше.

Определение основано на осаждении Nb и Ta таннином из 1M раствора HCl с последующим прокаливанием их до оксидов. Если в пробе содержится Ti или Zr (30—50 мг), то осаждение Nb и Ta проводят из 2M HCl. При содержании их в пробе более 50 мг объем раствора и количество осадителя увеличивают вдвое. Однако во всех случаях с Nb и Ta частично осаждается титан, на который вносят поправку.

Навеску 0,1—0,25 г помещают в платиновую чашку, приливают 10 мл HF, нагревают 10—15 мин, приливают 10 мл H₂SO₄ (1 : 1) и нагревают до появления густых паров H₂SO₄. Чашку охлаждают, обмывают стенки водой и снова упаривают до паров H₂SO₄. Операцию повторяют 2—3 раза. К остывшему раствору прибавляют 2 г Na₂SO₄ и нагревают до прекращения выделения паров H₂SO₄. Сухой остаток растворяют 25 мл HCl (1 : 1), переносят в стакан на 250 мл, приливают 25 мл 5 %-ного водного раствора

таннина, разбавляют водой до 120—150 мл и кипятят 15—20 мин. К остывшему раствору (менее 20 °С) приливают малыми порциями при помешивании 10—15 мл 1 %-ного холодного раствора желатинны (свежеприготовленной) и оставляют на 2 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента», промывают 10—12 раз HCl (1 : 20), помещают в платиновый тигель, озоляют, прокалывают при 1000 °С и взвешивают.

Если анализируемый образец содержит Mo, W, Sn, V, то навеску сплавляют с 2—5 г смеси соды и буры (1 : 1) при температуре 1000 °С. Плав растворяют в горячей воде и переносят раствор в стакан на 250 мл. Добавляют 10—25 мл HCl (1,19) и нагревают до растворения основной массы осадка. К раствору добавляют 20 %-ный раствор NaOH до начала выделения осадка и еще избыток 10 мл на каждые 100 мл раствора (концентрация NaOH в растворе должна быть около 2 %). Раствор нагревают до коагуляции осадка, добавляют фильтробумажную массу, фильтруют через фильтр «белая лента» и промывают 2 %-ным раствором NaCl. Фильтр с осадком помещают в тот же стакан, заливают 25 мл HCl (1 : 1), нагревают до растворения осадка и распада фильтра и далее осаждают таннином сумму оксидов Nb и Ta, прокалывают и взвешивают, как описано выше.

4.3.5.2. Определение тантала после экстракционного отделения с бриллиантовым зеленым

Методика разработана А. Н. Невзоровым, Н. С. Оноприенко, С. Н. Мордвиновой [30] и рекомендована для определения тантала в минералах, концентратах, смесях гидроксидов Nb и Ta, содержащих от 10 до 60 % Ta₂O₅. Определение тантала основано на экстракции фтортанталата бриллиантового зеленого хлороформом и гравиметрическом определении после осаждения Ta сelenистой кислотой. Экстракцию фтортанталата бриллиантового зеленого проводят из 2,0 M H₂SO₄ при избытке F-иона и бриллиантового зеленого. За одну операцию в хлороформенный слой переходит 99,6—99,95 % Ta₂O₅. При этом практически не экстрагируются Nb, Fe, Sn, Ti, Zr, Cr, Ni, Co, Cu, Al, Ca, Mg. После разрушения органической фазы тантал осаждают сelenистой кислотой или таннином в присутствии оксалат-иона [30].

Навеску пробы 0,1—0,5 г помещают в платиновую чашку, приливают 15 мл HF, нагревают 10—15 мин на электроплитке, добавляют 5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и нагревают до появления густых паров H₂SO₄. Снимают тигель с плитки, прибавляют 2 г Na₂SO₄ и нагревают до полного удаления H₂SO₄. К сухому остатку приливают 12 мл H₂SO₄ (1,84), нагревают до появления паров и продолжают нагревание в течение 1 мин. Охлаждают и осторожно приливают 20 мл 5 %-ной HF (по объему). Нагревают при перемешивании до полного растворения солей. Раствор охлаждают и переносят в делительную воронку из полиэтилена, обмывают чашку водой, доводят объем до 100 мл. Приливают 30 мл 2,5 %-ного раствора бриллиантового зеленого в хлороформе и экстраги-

руют в течение 2 мин. Дают отстояться фазам (10 мин). Органический слой сливают в стакан на 200 мл, а водную фазу дважды промывают по 10 мл хлороформом и сливают в тот же стакан, добавляют 15 мл H_2SO_4 (1,84), нагревают на слабо нагретой плитке для удаления хлороформа, затем усиливают нагрев до появления густых паров H_2SO_4 . Приливают 10 мл HNO_3 и снова нагревают до густых паров H_2SO_4 . Раствор охлаждают, добавляют 15 мл 8 %-ной $H_2C_2O_4$, 25 мл 10 %-ной селенистой кислоты и разбавляют водой до 150 мл. Раствор нагревают до кипения, кипятят 3 мин, добавляют бумажную массу и через 30 мин фильтруют. Осадок количественно переносят на фильтр, промывают 3—4 раза 10 %-ной HCl (по объему), содержащей 0,1 % селенистой кислоты. Осадок озоляют в платиновом тигле, прокаливают при $900^\circ C$ и взвешивают Ta_2O_5 .

4.3.6. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.3.6.1. Фотометрическое определение ниобия с сульфохлорфенолом С

Методика разработана И. А. Блюмом, В. С. Быковой и Е. М. Гельман (Инструкция НСАМ 103-Х) и рекомендована для определения ниобия в минеральном сырье в интервале содержаний $2 \cdot 10^{-3}$ —3,0 %. В методике предусмотрено определение тантала из того же раствора, в котором определяют Nb, любым экстракционно-фотометрическим методом.

Ниобий образует окрашенное комплексное соединение с сульфохлорфенолом С в 2 М растворе HCl в присутствии тартрат-иона. Максимум светопоглощения комплекса находится при 650 нм. С целью повышения чувствительности определения реакцию проводят в водноацетоновой среде. Для ускорения комплексобразования раствор нагревают в течение 10—15 мин при 70 — $80^\circ C$ (на водяной бане).

Результаты определения завышаются в присутствии элементов, образующих с сульфохлорфенолом С интенсивно окрашенные соединения (Zr, Hf, Mo, в меньшей степени — Ti, W, Cr), и занижаются в присутствии элементов, образующих с реагентом окрашенные в другой цвет соединения, — Cu (II), Fe (III), Ta. Содержание последнего в 50 мл фотометрируемого раствора не должно превышать 100 мкг. Влияние циркония и гафния (при их содержании до 3 мг в 50 мл раствора) устраняют введением комплексона III; вольфрама — винной кислоты; железо (III) и медь (II) восстанавливают гидроксиламином.

Ниобий и тантал отделяют от молибдена гидроксидом натрия, от циркония (более 3 мг в аликвотной части) — таннином.

Навеску пробы 0,1—0,5 г помещают в платиновый тигель, приливают 5—15 мл HCl , нагревают на плитке в течение 5—10 мин, приливают 5—10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают до паров H_2SO_4 . Снимают тигель с плитки, добавляют 1 г безводного Na_2SO_3 и нагревают до прекращения выделения паров H_2SO_4 . Сухой остаток

переносят при помощи 10 мл 20 %-ного раствора тартрата аммония в стакан вместимостью 50 мл. Тигель обмывают 6—10 мл раствора аммиака (1 : 9), затем водой. Раствор (объемом 30 мл) нагревают, перемешивая, в течение 15—20 мин при температуре, близкой к кипению. Остывший раствор переносят в мерную колбу или мерный цилиндр вместимостью 50 мл, доливают до метки водой, перемешивают и оставляют на 1—2 дня. Если предполагают, что в навеске содержится более 0,5 мг ниобия, то раствор переносят в колбу или цилиндр вместимостью 100 мл, удвоив количество всех реагентов.

Аликвотную часть 10 мл помещают в мерную колбу на 50 мл (если было отобрано менее 10 мл, доводят объем до 10 мл «раствором для разбавления»). Приливают 3 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина в HCl (1 : 2) и нагревают до обесцвечивания, прибавляют 10 мл ацетона, разбавленного водой (1 : 1), добавляют пипеткой 5 мл «смешанного реагента», перемешивают и доливают до метки HCl (1 : 2). Раствор нагревают при 60—80 °С в течение 10—15 мин и через 40—50 мин измеряют абсорбцию раствора в кюветах с толщиной слоя 30 или 50 мм при $\lambda = 650$ нм по отношению к раствору сравнения. Раствор сравнения содержит все реактивы, кроме Nb. Чистоту реактивов проверяют контрольным опытом. Содержание ниобия находят по градуировочному графику. Для его построения в мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг Nb₂O₅ в 1 мл, доводят до 10 мл раствором для разбавления и далее поступают, как при анализе проб.

Примечания. 1. Большая часть ниобиево-танталовых руд вскрывается описанным выше способом. Однако некоторые минералы, например микролит, тантало-ниобаты и другие, трудно разлагаются указанным способом. Если после растворения сплава остаются частицы минерала, которые легко отличить от белого сульфатного осадка, то их отфильтровывают, озоляют, сплавляют с содой и бурой, сплав растворяют в разбавленной HCl, осаждают гидроксиды Nb и Ta едким натрием, отфильтровывают, растворяют в тартрате аммония и присоединяют к основному фильтрату.

2. Пробы, содержащие циркон и касситерит, разлагают сплавлением с содой и бурой так, как описано в разделе 4.3.5.1.

3. При вскрытии силикатных пород можно использовать сплавление с бифторидом калия. Навеску 0,1—1,0 г помещают в платиновую чашку, приливают 20 мл HF, выпаривают досуха, прибавляют 5—6 г KHF₂ и сплавляют до прозрачного сплава. Остывший сплав растворяют в 15 мл H₂SO₄ (1 : 1), осторожно подогревая чашку. Усиливают нагрев и упаривают почти до полного прекращения выделения паров H₂SO₄. Остаток сплавляют в муфеле до получения прозрачного сплава.

Специальные реактивы. 1. Сульфохлорфенол С, 0,1 %-ный водный раствор. Может храниться длительное время.

2. Смешанный реагент. В мерную колбу вместимостью 500 мл вносят 100 мл 0,1 %-ного раствора сульфохлорфенола С, 100 мл 10 %-ного раствора комплексона III и доливают до метки водой. Раствор пригоден в течение 2—3 недель.

3. Раствор для разбавления. 10 г безводного Na₂SO₄ и 40 г тартрата аммония растворяют в 400—500 мл воды, приливают 11 мл 25 %-ного раствора аммиака, 3,8 мл H₂SO₄ (1,84) и доливают водой до 1 л, pH раствора должен быть в интервале 4—5. Если после долгого стояния появятся хлопья, их отфильтровывают.

4. Стандартный раствор ниобия. В кварцевом тигле расплавляют 1,5 г Na₂S₂O₇. К остывшему сплаву прибавляют 10,0 мг Nb₂O₅ и сплавляют, постепен-

но повышая температуру до ярко-красного каления. К остывшему раствору прибавляют несколько капель H_2SO_4 (1,84) и нагревают на электроплитке до прекращения выделения паров H_2SO_4 . Сплав переносят в стакан вместимостью 100 мл 20 %-ным раствором тартрата аммония (20 мл), обмывают тигель аммиаком, разбавленным 1:9 (11 мл), и затем водой. Раствор нагревают при температуре, близкой к кипению, при частом перемешивании в течение 20—30 мин. Остывший раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают. 1 мл раствора содержит 100 мкг Nb_2O_5 . Растворы меньшей концентрации готовят разбавлением основного раствора раствором для разбавления до концентраций 10 мкг/мл, 5 мкг/мл или 2 мкг/мл, перед употреблением разбавленный раствор выдерживают не менее 1—2 дней, далее раствор может храниться длительное время.

4.3.6.2. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с кристаллическим фиолетовым

Методика разработана В. С. Быковой (Инструкции НСАМ 103-X) и рекомендована для определения тантала в горных породах, рудах, минералах циркония, титана, олова, вольфрама и др. при содержании 0,001—10,0 %.

Определение тантала основано на способности фтортанталата-нона TaF_6^- образовывать с кристаллическим фиолетовым окрашенное соединение, экстрагируемое бензолом или толуолом. Максимум светопоглощения комплекса находится при 595 нм. Реакцию проводят в сернокислой среде при pH 1,5 в присутствии тартрата аммония.

Результаты определения тантала завышаются в присутствии элементов, образующих фторидные или другие анионы, способные образовывать с кристаллическим фиолетовым экстрагируемые комплексные соединения: BF_4^- , $PtCl_6^{2-}$, $FeCl_4^-$, анионы NO_3^- , I^- , ReO_7^- и Nb при отношении $Nb : Ta > 20$. Результаты определения тантала занижаются в присутствии элементов, образующих неэкстрагируемые соединения с красителем (W, Mo, Mn, V, Cr) или прочные соединения с фтор-ионом (Si, Al, Ca, Ti, Zr, Be, Th). Соединения, образующие объемистые аморфные осадки, не растворимые в винной кислоте, также занижают результаты определения вследствие адсорбции тантала осадком, например фосфор в присутствии циркония или больших количеств титана, вольфрам и олово при их содержании в растворе выше 30 мг.

Навеску пробы 0,1—1,0 г разлагают одним из способов, описанных в разделе 4.3.6.1.

Аликвотную часть подготовленного раствора (не более 10 мл) помещают в делительную воронку вместимостью 50—100 мл или в пробирку с притертой пробкой, изготовленных из стекла, не содержащего бора, из кварца или полиэтилена, и доводят объем до 10 мл раствором для разбавления (см. раздел 4.3.6.1). Приливают 1,0 мл 5 M H_2SO_4 , перемешивают, прибавляют 10 мл бензола или толуола, 2 мл 4 %-ного раствора NaF, 1 мл 0,25 %-ного водного раствора кристаллического фиолетового и сразу же экстрагируют в течение 1 мин. Пробку вынимают и дают жидкости стечь с нее по стенкам делительной воронки (пробирки), снова закрывают и оставляют на 1 мин. Бензол или толуол можно добавить сразу

ко всем растворам, остальные реактивы добавляют в указанном порядке к каждой пробе отдельно и экстрагируют.

Осторожно (не захватывая водной фазы) отбирают с помощью пипетки с грушей 7 мл экстракта и переносят в цилиндр с притертой пробкой, в который предварительно наливают 3 мл ацетона. Раствор перемешивают и измеряют абсорбцию в кюветках с толщиной слоя 10 или 20 мм при $\lambda = 595$ нм. Раствором сравнения служит смесь бензола (толуола) с ацетоном (7 : 3). Содержание Ta_2O_5 находят по градуировочному графику, для построения которого в мерные колбы на 50 мл помещают 0; 0,1; 2,0; 5,0; 0,8 мл стандартного раствора тантала, содержащего 10 мкг Ta_2O_5 в 1 мл, и 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл раствора, содержащего 100 мкг Ta_2O_5 в 1 мл, доливают до метки раствором для разбавления, перемешивают и отбирают по 10 мл из каждого раствора (соответственно 0; 2; 4; 10; 16; 20; 30; 40; 50 мкг Ta_2O_5), помещают в делительные воронки, прибавляют 1 мл 5 М H_2SO_4 и проводят экстракцию, как при анализе проб. Стандартный раствор тантала готовят аналогично стандартному раствору ниобия (см. раздел 4.3.6.1).

4.3.6.3. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с роданином 6Ж

Методика разработана И. А. Блюмом (Инструкция НСАМ 103-Х) и рекомендована для определения тантала при содержании $1 \cdot 10^{-3}$ —1,0 % в горных породах, рудах и минералах циркония, титана, олова и вольфрама. Методикой предусмотрено также определение ниобия. Определение тантала основано на способности фтортанталата образовывать с красителем роданином 6Ж соединения, экстрагируемые бензолом или толуолом. Для стабилизации окраски к бензольному или толуольному экстракту прибавляют ацетон и измеряют светопоглощение или флуоресценцию полученного раствора. Фтортанталат роданина 6Ж экстрагируют из 5 М раствора H_2SO_4 , содержащего тартрат аммония. Максимум светопоглощения экстракта 530 нм, флуоресценции 560 нм.

Результаты определения тантала завышаются в присутствии элементов, образующих экстрагируемые соединения с красителем: В, Nb при отношении Nb: Ta > 15, анионы NO_3^- , I, ReO_7^- , а также Cl^- и Br^- — в присутствии значительных количеств Fe (III). Мешающее влияние ниобия может быть уменьшено промыванием окрашенного экстракта раствором контрольного опыта, содержащим все реактивы, используемые при экстракции.

Результаты определения тантала занижаются в присутствии элементов, образующих неэкстрагируемые соединения с роданином 6Ж (W, Mo, Mn, V, Cr) или прочные фториды (Si, Al, Ca, Ti, Zr, Be).

Для определения тантала в пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 мл помещают аликвотную часть подготовленного раствора (см. раздел 4.3.6.1) не более 5 мл; если было отобрано менее 5 мл, то доводят объем до 5 мл раствором для разбавления (см. 4.3.6.1). Добавляют из бюретки с максимальной точностью

5 мл H_2SO_4 (1,62), 1 мл раствора родамина 6Ж, 10 мл бензола или толуола и 1,5 мл 20 %-ного раствора KF, встряхивают в течение 30 с. Рекомендуется экстрагировать в полиэтиленовых баночках с магнитной мешалкой. В качестве магнита используют кусочек железной проволоки (диаметром 1—2 мм, длиной 10—15 мм) в оболочке из полиэтилена.

При содержании ниобия в анализируемом образце, превышающем содержание тантала более чем в 15 раз, удаляют ниобий промыванием окрашенного экстракта, для чего после расслоения фаз экстракт переносят в пробирку, содержащую 2,5 мл промывного раствора и 0,25 мл раствора родамина 6Ж. Добавляют 0,4 мл раствора KF и сразу же встряхивают в течение 30 с. Через 30 мин после расслоения фаз отбирают 7 мл бензольного или толуольного экстракта и переносят в стеклянную пробирку, прибавляют 3 мл ацетона, перемешивают и измеряют абсорбцию или его флуоресценцию. По ходу анализа ведут контрольный опыт. Абсорбцию раствора измеряют в кюветах с толщиной слоя 20 или 30 мм при $\lambda = 530$ нм. Раствором сравнения служит смесь бензола с ацетоном (7 : 3).

При измерении флуоресценции на приборе ФО-1 используют первичные светофильтры СЗС-21(3) + СС-5(2) и вторичные ЖС-4 + ОС-12(3) + ОС-13(3); при измерении на флуориметре ФАС-1, ФАС-2 или «Анализ-1» пробирки помещают в специальную камеру и применяют первичный светофильтр с максимумом пропускания 546 нм и вторичный светофильтр ОС-13. Содержание Ta_2O_5 находят по градуировочному графику, для построения которого в мерные колбы на 50 мл помещают 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 6,0 мл стандартного раствора, содержащего 100 мкг Ta_2O_5 в 1 мл, доливают до метки раствором для разбавления (см. раздел 4.3.6.1), перемешивают, отбирают по 5 мл из каждого раствора, помещают в делительные воронки, добавляют по 5 мл H_2SO_4 плотностью 1,62 (2 : 1) и проводят экстракцию, как при анализе проб, включая промывание окрашенных экстрактов, если оно проводилось в ходе анализа. Для содержаний 0—10 мкг Ta_2O_5 измеряют флуоресценцию, для содержаний 5—50 мкг Ta_2O_5 — абсорбцию растворов.

Специальные реактивы. 1. Родамин 6Ж, 0,2 %-ный водный раствор. 0,2 г родамина 6Ж растворяют в 100 мл воды, переносят в делительную воронку, приливают 100 мл бензола и встряхивают в течение 30 с. Обработку бензолом повторяют до получения бесцветного бензольного экстракта. Очищенный водный раствор родамина 6Ж сливают в колбу и используют для анализа.

2. Промывной раствор. Смешивают равные объемы раствора для разбавления и H_2SO_4 (2 : 1).

4.3.6.4. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с бутилродамином С

Методика разработана И. А. Блюмом (Инструкция НСАМ 103-Х.М. 1971 г.) и рекомендована для определения тантала при содержании $2 \cdot 10^{-4}$ —1,0 % в горных породах, рудах, а также минералах циркония, титана, олова и вольфрама.

Определение тантала основано на способности фтортанталата образовывать с бутилродамином С окрашенный ионный ассоциат, экстрагируемый бензолом или толуолом. Окрашенный комплекс обладает флуоресценцией.

Максимум поглощения окрашенного раствора наблюдается при 540 нм, а флуоресценции — при 560 нм.

Реакцию проводят в 5М растворе H_2SO_4 . Результаты определения тантала завышаются в присутствии элементов, образующих анионы, способные давать с бутилродамином С окрашенные соединения, экстрагирующиеся органическими растворителями: В, Nb (при отношении Nb : Та > 15), а также Cl^- и Br^- в присутствии больших количеств железа, анионы NO_3^- , I^- , ReO_7^- ; Pt. Результаты определения тантала занижаются в присутствии элементов, образующих неэкстрагируемые соединения с красителем (W, Mo, Mn, V, Cr) или прочные фториды (Si, Al, Ti, Ca, Zr, Be, Th). Соединения, образующие нерастворимые объемные осадки, также занижают результаты вследствие адсорбции тантала осадком, например фосфор в присутствии больших количеств Fe (III), Zr, Ti, а также W и Sn. Часть мешающих элементов — Si, B, Cl^- , Br^- , NO_3^- , Re, I — отделяется при разложении навески смесью HF и H_2SO_4 . Для отделения других мешающих элементов используют способ предварительного экстракционного отделения тантала в виде фтортанталата бриллиантового зеленого. Экстракцию проводят из 0,5М H_2SO_4 в присутствии тарtrat-нона и значительного избытка фтор-нона и красителя (бриллиантового зеленого).

Навеску пробы 0,5—1,0 г разлагают одним из способов (см. раздел 4.3.6.1) и переводят тарtratом аммония в мерную колбу вместимостью 50 или 100 мл. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 30—50 мл подготовленного раствора, в котором должно содержаться не более 40 мкг Ta_2O_5 и 50 мг TiO_2 . Если взято раствора меньше 50 мл, то доводят объем до 50 мл раствором для разбавления (2 %-ным по винной и 0,5М по H_2SO_4). Приливают 20 мл бензола или толуола, 4 мл 0,5 %-ного раствора бриллиантового зеленого и 0,5 г сухого NaF или 2 мл HF марки о.с.ч, разбавленной 1 : 4. Сразу же опускают в колбу магнитик, помещают на магнитную мешалку и экстрагируют 2 мин. Переносят весь раствор в делительную воронку, водный слой после расслаивания фаз сливают обратно в колбу, а органический слой через горло колбы сливают в полиэтиленовую баночку, содержащую 10 мл раствора, состоящего из смеси 5М H_2SO_4 , 0,1 %-ного раствора бутилродамина С и 2 %-ного раствора HF в отношении 10 : 1 : 1. Смесь готовят перед употреблением в объеме, достаточном для анализа всей партии проб и градуировочных графиков, предварительно ее насыщают 2—3 раза 50—60 мл бензола. В коническую колбу, содержащую водную фазу от 1-й экстракции, прибавляют еще 10 мл бензола и экстрагируют на магнитной мешалке 1 мин. После расслаивания фаз водный слой отбрасывают, а органический присоединяют к первому экстракту в полиэтиленовой баночке и экстрагируют на магнитной мешалке 1 мин. Закрывают баночку пробкой и оставляют на 1—2 ч или до следующего дня. При со-

держании Ta_2O_5 до 10 мкг измеряют флуоресценцию раствора в кювете с толщиной слоя 10 мм при $\lambda = 560$ нм. При содержании Ta_2O_5 5—40 мкг измеряют абсорбцию в кювете с толщиной слоя 20—30 мм при $\lambda = 540$ нм. Раствором сравнения служит бензол. Содержание Ta_2O_5 находят по градуировочному графику, для построения которого в делительные воронки наливают по 20 мл раствора для разбавления (см. раздел 4.3.6.1), добавляют 0; 1; 2; 3; 4; 5 мл стандартного раствора, содержащего 2 мкг/мл Ta_2O_5 , и 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,5; 5,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл Ta_2O_5 . Доливают раствором для разбавления до 50 мл и далее проводят экстракцию Ta с бриллиантовым зеленым, как описано для проб.

5. МОЛИБДЕН

5.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛИБДЕНА

Среднее содержание молибдена в земной коре $1,7 \cdot 10^{-4} \%$. В очень малых количествах он содержится почти во всех осадочных, метаморфических и изверженных породах. Наиболее высокое содержание его характерно для кислых пород ($n \cdot 10^{-4} \%$), наиболее низкое ($n \cdot 10^{-5} \%$) — для основных пород [20]. Бурые оксиды железа, каменные угли и сланцы могут содержать до 1 % адсорбированного элемента [20].

Известно около 20 минералов молибдена. По составу они разделяются на сульфидные и окисленные. Главные из них — молибденит, или молибденовый блеск, MoS_2 (59,94 % Mo), $\text{Fe}_2^{3+} \times \times [\text{MoO}_4]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, повеллит — CaMoO_4 (48,2 % Mo), ферримолибдит (39,7 % Mo), вульфенит PbMoO_4 (26 % Mo, 56 % Pb), молибдошеелит $\text{Ca}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$ (до 7 % Mo).

Молибденит — наиболее распространенный минерал, встречается с кислыми изверженными породами. Ферримолибдит — продукт окисления молибденита. Вульфенит приурочен к зонам окисления свинцово-цинковых месторождений. Повеллит встречается в зонах окисления молибденовых месторождений, часто в смеси с вульфенитом и шеелитом. В виде изоморфной примеси молибден входит в вольфрамовые, оловянные, тантало-ниобиевые минералы.

Основной промышленный минерал — молибденит, меньшее значение имеют молибдошеелит, ферримолибдит, повеллит. В комплексных рудах медных месторождений промышленным считается содержание молибдена 0,005 %, в особо ценных собственно молибденитовых рудах — 1—1,5 %. Окисленные руды почти не имеют промышленного значения из-за трудности извлечения окисленных минералов. Поэтому важное значение приобретает фазовый химический анализ, методы которого предусматривают определение сульфидного и окисленного молибдена.

Из полезных компонентов наиболее часто в них встречаются вольфрамит, шеелит, берилл, монацит, реже касситерит, халькопирит, галенит, сфалерит, золото. Особую ценность представляет рений, который находится в молибдените и отчасти в халькопирите. Вредными примесями в молибденитовых рудах являются минералы, содержащие фосфор, мышьяк, медь и олово (станнин).

Задачи анализа минерального сырья на молибден сводятся к определению его в интервале содержаний $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4} \%$, т. е. от закларковых (в обедненных зонах) до десятков процентов (60—70 %) в мономинеральных фракциях, продуктах технологической переработки, концентратах.

5.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛИБДЕНА

Молибден — элемент побочной подгруппы шестой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 42, атомная масса 95,94, атомный радиус 0,139 нм [33].

Природный молибден состоит из изотопов с массовыми числами 92 (15,9 %), 94 (9,1 %), 95 (15,7 %), 96 (16,5 %), 97 (9,5 %), 98 (23,7 %), 100 (9,6 %). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массой 90, 91, 93, 99, 101, 102, 105 [4].

Основная степень окисления молибдена в химических соединениях +6. Он может также находиться и в степенях окисления +2; +3; +4; +5. Ионный радиус Mo (VI) 0,065 нм [33].

В химическом анализе используются соединения со степенью окисления +6; +5; +3.

Растворы, содержащие Mo (VI), — сложные системы, в которых одновременно протекает несколько процессов, что приводит к образованию смеси ряда соединений неодинаковой реакционной способности [4, 6, 37].

Природа форм и их количества зависят от концентрации Mo, pH раствора, окислительно-восстановительного потенциала, температуры.

При pH более 7 в водной фазе преобладают ионы молибдата MoO_4^{2-} , понижение pH вызывает образование полимерных соединений, например парамолибдата $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. При pH около 0,9 анионы парамолибдата переходят в полимеризованные катионы молибдена, происходит осаждение гидратированного ангидрида молибденовой кислоты MoO_3 . При увеличении кислотности путем добавления H_2SO_4 или HCl осадок MoO_3 растворяется, так как анионы SO_4^{2-} или Cl^- образуют с молибденом комплексные ионы.

Молибденовая кислота H_2MoO_4 амфотерна, константы первой степени кислотной и основной диссоциации имеют порядок 10^{-12} и 10^{-13} [4]. Из ее солей растворимы лишь молибдаты калия, натрия, аммония, которые используют в анализе в качестве осадителей и титрантов. Молибдат аммония применяется для приготовления стандартных растворов.

С фтор-ионом Mo(VI) дает весьма прочные комплексные соединения. Фториды маскируют цветные реакции молибдена, а также препятствуют осаждению его различными осадителями. С хлоридами Mo(VI) дает ряд комплексных соединений, состав которых зависит от кислотности среды. В 6M HCl образуется соединение состава Mo (VI) : Cl = 1 : 2 (которое количественно извлекают диэтиловым эфиром), при более высокой кислотности — соединение состава Mo (VI) : Cl = 1 : 3.

Пероксид водорода образует с молибденом в кислых растворах комплексные соединения типа Me_2MoO_n , где n изменяется от 5 до 8. Они содержат в кислотном радикале от 1 до 4 пероксидных групп — O—O. Часть этих соединений дает желтое окрашивание, пропорциональное концентрации молибдена, что используется в фотометрии. H_2O_2 маскирует Mo(VI).

При добавлении к кислым растворам Мо (VI) роданида и восстановителя образуются окрашенные комплексные соединения, состав которых зависит от условий проведения реакции. Установлено существование комплексов с соотношением Мо (V) : SCN = 1 : 2, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 6. В анализе используется оранжевое незаряженное соединение, имеющее формулу $\text{Mo}(\text{SCN})_3$. Характер исходного раствора молибдата мало влияет на образование роданидных соединений Мо (V).

С щавелевой кислотой Мо (VI) дает прочные комплексные соединения. В присутствии ее избытка Мо (VI) не взаимодействует с пирокатехином, пирогаллолом, танином, фенилгидразином и др. реагентами.

Вишняя и лимонная кислоты также связывают молибден, давая комплексы менее прочные, чем аналогичные соединения вольфрама. При добавлении к раствору молибдата аскорбиновой кислоты образуется интенсивно окрашенное комплексное соединение. В растворах 0,6—1,4M по H_2SO_4 аскорбиновая кислота восстанавливает Мо (VI) до Мо (V). Молибден в степени окисления +6 и +5 вступает в реакцию с комплексом III, давая соединение с соотношением элемент : лиганд = 2 : 1. Комплексонат Мо (VI), образующийся при pH 2,5 и 6, сильно диссоциирован. Комплексонат Мо (V), количественно образующийся при нагревании в интервале кислотности pH 10—0,5M HCl, устойчив в кислой и щелочной среде; Мо (V) в нем не подвержен окислению и не осаждается щелочью в присутствии избытка реагента.

В уксуснокислых растворах, содержащих ацетат, 5 %-ных растворах HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , 5—20 %-ных растворах H_2SO_4 молибден (VI) образует с α -бензонноксимом малорастворимое комплексное соединение белого цвета, экстрагирующееся хлороформом. Состав соединения постоянен лишь при осаждении из 5 %-ной (по объему) H_2SO_4 .

Толуол-3,4-дитиол (о-дитиол) в кислых средах (2—3,6M HCl, 3—7M H_2SO_4) образует с молибденом труднорастворимые комплексные соединения зеленого цвета, экстрагирующиеся органическими растворителями. В реакцию вступают как Мо (VI), так и Мо (V), давая соединения с одинаковыми оптическими свойствами. Единой точки зрения на состав и строение комплексных соединений молибдена с дитиолом нет.

Методы определения

Нейтронно-активационный метод. При облучении потоком тепловых нейтронов ядерного реактора ($10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) достигают уровня наведенной радиоактивности, позволяющей определять низкие содержания молибдена нейтронно-активационным методом. Как правило, используют изотоп ^{99}Mo ($T_{1/2} = 67 \text{ ч}$), находящийся в радиоактивном равновесии с дочерним изотопом ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6 \text{ ч}$). Равновесие устанавливается практически через 2—3 дня после выделения молибдена. Основной помехой определению

Мо является уран, так как при его делении образуется тот же изотоп $^{99}\text{Mo} (+^{99\text{m}}\text{Tc})$ [16, 49].

Рентгенорадиометрический и рентгеноспектральный методы. При облучении молибдена рентгеновским излучением или пучком электронов возбуждаются глубинные электроны K -, L - и M -оболочек, что сопровождается возникновением флуоресцентного (вторичного) в первом случае и первичного во втором случае излучения молибдена K -, L - и M -серий. На измерении интенсивности линий K_{α} - и K_{β} -серий основано рентгеноспектральное и рентгенорадиометрическое определение молибдена [21, 22, 26, 50].

Методики рентгенорадиометрического определения молибдена разработаны применительно к анализу минерального сырья (горные породы, руды, продукты их технологической переработки) и практически не используются в других прикладных областях. Диапазон определяемых содержаний $5 \cdot 10^{-4}$ —55 %. Рентгеноспектральное флуоресцентное определение молибдена широко практикуется в тех лабораториях, которые оснащены приборами ФРС-2, АРС-13, ФРА-4 и др. Метод применим к геологическим объектам различного состава и охватывает диапазон содержаний $5 \cdot 10^{-4}$ —5 %.

Спектральный метод. В эмиссионном анализе молибден является одним из медленно испаряющихся в дуге металлов. Вместе с W , Ta , Nb , Re , Zr , Hf , Th он находится в конце ряда летучести свободных элементов; в ряду летучести оксидов MoO_3 стоит среди достаточно хорошо испаряемых. Способность оксидных и сульфидных соединений Mo быстро испаряться из расплавов руд приводит к усилению линий молибдена при вдувании порошков руд в пламя дуги. Рабочей областью считается интервал 280—390 нм, наиболее чувствительные линии 281,62; 308,56; 313,26; 317,04; 319,40; 320,88 нм [38].

Прямое определение Mo в силикатных горных породах возможно в интервале содержаний $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %, чувствительность определения может быть повышена на 1—1,5 порядка, а круг анализируемых объектов неограниченно расширен за счет химической подготовки.

Атомно-абсорбционное определение молибдена чаще проводят в пламени C_2H_2 — N_2O , где чувствительность составляет 0,02—0,4 мкг/мл, в пламени воздух—ацетилен она не превышает 0,5—1 мкг/мл и сильно зависит от выбора аналитической линии [31]. Использование разных типов пламени, линий, величин навески и степеней разбавления позволяет определять молибден в интервале содержаний $5 \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10$ %, но определение одного молибдена нерентабельно, так как оно неконкурентноспособно с обычными химическими методами. В анализе минерального сырья молибден целесообразно определять методом атомной абсорбции лишь при проведении многоэлементного анализа из общего раствора (цветные металлы, порообразующие элементы и др.).

Гравиметрический метод. Из соединений молибдена требованиям, предъявляемым к весовым формам, удовлетворяют:

MoO₃, соли тяжелых металлов молибденовой кислоты (PbMoO₄, BaMoO₄, SrMoO₄, Ag₂MoO₄), α-бензонноксимат, 8-оксихинолилат. Триоксидом молибдена, образующимся при прокаливании сульфидов, молибдата аммония и органических соединений, пользуются редко, так как MoO₃ летуч и упругость паров в интервале температур 600—1155 °С возрастает от 0,009 до 760 мм. Она уменьшается в присутствии PbO и достигает минимума при соотношении компонентов, соответствующем образованию PbMoO₄ [4]. Поэтому PbMoO₄ является более надежной весовой формой. Его доводят до постоянной массы при температуре темно-красного каления (600 °С). Соединение молибдена с α-бензонноксимумом удобно в работе, имеет состав MoO₂(C₁₄H₁₂O₂N)₂; температура доведения до постоянной массы 150 °С.

8-оксихинолилат молибдена отвечает формуле MoO₂(C₉H₆ON)₂, температура высушивания 140—150 °С [4].

Гравиметрические методы определения молибдена изменили свое назначение в связи с развитием физических методов. PbMoO₄ используется для проверки титров стандартных растворов молибдена; осаждение α-бензонноксимата применяется как прием отделения молибдена. Определение молибдена в виде оксихинолината приобретает особую важность, так как позволяет обеспечить получение высокоточных результатов, необходимых для контроля физических методов.

Фотометрический метод. Реакции с неорганическими соединениями немногочисленны: фотометрируют окраски роданидных комплексов, молибдата аммония, фосфоромолибденовой сини, пероксидных комплексов. Мо (VI) и Мо (V) дают цветные реакции с органическими соединениями различных классов: азокрасителями, 8-оксихинолином и его производными, флавонами, тиосоединениями и др. [4].

В анализе минерального сырья главную роль играет роданидный метод, который чувствителен, прост в исполнении, пригоден для анализа разнообразных объектов, применим в диапазоне содержания от $n \cdot 10^{-4}$ до 50 %. Определение содержания свыше 5—10 % возможно методом дифференциальной фотометрии или подбором малой навески и разведением таким образом, чтобы значения абсорбции при фотометрировании приходились на область (0,3—0,45).

Экстракционно-колориметрически дитиоловый метод более трудоемок, чем роданидный, но чувствительнее его. Диапазон содержания, определяемых в геологических пробах, $2 \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-2}$ %. Прямые варианты применимы к строго ограниченному кругу объектов; варианты с предварительным выделением молибдена α-бензонноксимумом универсальны [28].

Электрохимический метод. Для определения молибдена широко используют полярографию. Восстановление ионов Мо (VI) на ртутном каплюющем электроде хорошо изучено. Чувствительность определения зависит от состава фона, природы токов, применяемой аппаратуры: в сульфатно-цитратном фоне 2 мкг/мл (полярограф постоянного тока), в хлоратно-сульфатном фоне при

той же аппаратуре и каталитической природе тока — 0,2 мкг/мл [4]. При регистрации каталитических токов восстановления Мо (VI) на РКЭ полярографом переменного тока чувствительность достигает 0,002 мкг/мл (хлоратно-сульфатный фон, содержащий миндальную кислоту). Использование полярографии переменного тока расширяет возможности метода и позволяет разрабатывать методики определения Мо в минеральном сырье с $C_n \cdot 10^{-6} \%$.

Методы отделения и концентрирования

В связи с развитием физических и разработкой прямых физико-химических методов определения молибдена методы его отделения сохранили значение лишь в гравиметрии и при определении низких содержаний.

Осаждение. В виде $PbMoO_4$ молибден количественно осаждается ацетатом свинца из 1—1,5 %-ных уксуснокислых растворов, содержащих 2—3 % ацетата аммония. Метод пригоден для количеств Мо, не превышающих 0,2 г. Он позволяет отделить молибден от Cu, Co, Ni, Zn, Mg, Hg. Не отделяются Cr, W, V, Si, P, As, Sb, Fe и другие элементы, соединения которых легко гидролизуются. Вольфрам осаждается количественно в условиях выделения молибдена.

8-оксихинолин количественно осаждает молибден (10 мг и более) из сернокислой среды при pH 2—3, что позволяет отделить его от всех элементов, кроме W (осаждается количественно), V и Fe (осаждаются частично). Осаждения Fe (III) можно избежать, связав его комплексоном III [4].

α -бензонноксим количественно осаждает 5—100 мг молибдена из 5 %-ных по H_2SO_4 растворов. Прием позволяет отделить Мо (VI) от Al, Fe (III), Fe (II), Cr (III), V (IV). Ванадий (V) и Cr (VI) можно восстановить SO_2 или солью Мора. Вместе с молибденом осаждается W, мешают осаждению Nb, Ta, Si, Pd [4]. Более низкие (0,5—1 мг) содержания Мо (VI), связанного в комплекс с α -бензонноксимом, количественно соосаждают избытком реагента из 2—4 %-ного раствора H_2SO_4 . Вместе с Мо количественно осаждается W.

При сплавлении со щелочами и Na_2O_2 и выщелачивании плава водой происходит отделение молибдена от Fe, Ti, Ni, Co, Mg, Th, Sn, PЗЭ, Zr, Nb *, Ta *, которые остаются в осадке. С молибденом в растворе находятся W, V, Al, P, Si, As, Sb [13]. Аналогичное разделение элементов достигается при обработке крепкими растворами щелочей остатка после кислотного вскрытия навески.

При вскрытии HF, HNO_3 и H_2SO_4 силикатных пород с высоким содержанием кальция остаток разбавляют водой, нейтрализуют карбонатом натрия и кипятят 2 %-ный по карбонату раствор. В осадке остаются Ca, Fe, Ti, Be, Ni, Co, Zn, Mg, Sr, Ba, PЗЭ, бóльшая часть тория. В раствор переходят Mo, W, V, U, Cr, Al, P, As, Sb, Ta, Nb. Олово распределяется между раствором и осадком.

* При условии 2—3 %-ной концентрации щелочи.

Аналогичное разделение происходит при сплавлении с карбонатами щелочных металлов и выщелачивании плава водой.

При осаждении гидроксида железа аммиаком молибден остается в растворе. В осадок переходят W, V, Cr, Al, P, As, Sb. Для полного выделения V, As, P, Sb требуется примерно десятикратный по сравнению с их содержанием избыток железа [4].

Экстракция. В виде комплекса с α -бензоинноксимом молибден количественно экстрагируется хлороформом из охлажденных растворов 1—2 %-ных по H_2SO_4 . Для полного извлечения микрограммовых количеств достаточно двукратной экстракции. При проведении реакции с α -бензоинноксимом в горячей 1M HCl и последующем извлечении хлороформом необходима трехкратная экстракция. Из объединенных хлороформных экстрактов молибден реэкстрагируется 10 %-ным аммиаком. Экстракция α -бензоинноксимата позволяет отделить молибден практически от всех элементов, кроме W [4].

Из соляной кислоты концентрации не ниже 3M молибден количественно экстрагируется 30 %-ным раствором ТБФ в бензоле и реэкстрагируется 0,1M HCl из органического слоя. Из 2M HCl молибден (VI) количественно извлекается в виде комплекса с дитиолом бутил-, амил- или изоамилацетатом. Вольфрам в этих условиях не экстрагируется. Способ имеет ограничение по содержанию Fe, W, Pb, Mn, U, Ti, As, V. В условиях определения молибдена роданидным методом (см. ниже) комплекс Mo (V) с роданидом количественно экстрагируется бутилацетатом. Прием позволяет отделить молибден от Cr и V [4].

Способы вскрытия

Кислотное разложение является самым распространенным. Используют два варианта: без вскрытия силикатной части и с разложением силикатов. Разложение без вскрытия силикатной части (HNO_3 , HCl, H_2SO_4) применяют при определении молибдена в рудах, содержащих более 20 % SiO_2 , много Cu, As, Cr, Fe. При определении микрограммовых количеств Mo в породах с высоким содержанием кремнезема вскрывают силикатную часть, используя смеси HF, HNO_3 , H_2SO_4 или HF, HCl, HNO_3 , $HClO_4$. Их соотношение зависит от характера анализируемого материала, а дозировка — от величины навески [12, 46]. Вскрытие смесью кислот (HF, HNO_3 , H_2SO_4) с доплавлением неразложившегося остатка с пиросульфатом калия используют при анализе больших навесок.

Сплавление с NaOH и Na_2O_2 универсально. На навеску 0,2—1,0 г расходуется 2 г NaOH и 0,5—1 г Na_2O_2 [46].

Сплавление с Na_2O_2 также универсально, но неприменимо для вскрытия проб с высоким содержанием органических веществ и серы. На навеску 0,1 г расходуется 1,5—2 г Na_2O_2 (600—650 °C) [46].

Спекание с содой и окисью цинка предназначается для анализа углей, а также пород с высоким содержанием органических веществ, серы и SiO_2 . Используются смеси с различным соотноше-

нием компонентов, оптимально соотношение $ZnO : Na_2CO_3$ 3:1. На навеску 0,5—1 г расходуется 3—7 г смеси, спекание ведут при 675—700 °С в течение 3 ч. При анализе других объектов использование спекания не всегда целесообразно, так как способ длителен.

5.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

5.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.1.1. Определение с радиохимическим выделением

Методика разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминим, К. Н. Рюминой и апробирована в интервале содержаний от $3 \cdot 10^{-5}$ до 2 % на различных горных породах и породообразующих минералах. Определению молибдена мешает уран, молибденовый эквивалент которого равен 2,8. Из одной навески проб горных пород и минералов можно определить вольфрам и молибден (см. раздел 6.3.1). Молибден определяют по фотопику с энергией 140 кэВ от радиоактивных изотопов ($^{99m}Tc + ^{99}Mo$), находящихся в радиоактивном равновесии [16, 49].

5.3.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.2.1. Определение молибдена с применением полупроводникового спектрометра

Методика разработана А. Л. Якубовичем, С. М. Пржиялговским, Г. М. Цамеряном, В. Е. Кованцевым (Инструкция НСАМ № 194-ЯФ) и рекомендована для определения молибдена в интервале содержаний $5 \cdot 10^{-4}$ — 0,05 % в горных породах и рудах.

Определению мешают Zr, Nb, Th, U, Sn, Sb, Cs, $\Sigma PЗЭ$. Допустимые концентрации (в %) или соотношения концентраций мешающего элемента и молибдена, рассчитанные из условия 5 %-ной точности учета вклада их характеристического излучения в участок спектра молибдена, составляют: Zr 13; Nb 340; Th 250; U 0,15; $\Sigma(Sn, Sb, Ba, Cs, \Sigma PЗЭ)$ 5 %. В пробах, не содержащих мешающих элементов (наполнитель SiO_2), можно определить молибден при содержании от 0,0003 до 17 %. Методика многокомпонентна: одновременно с молибденом из одной навески можно определять Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Bi, Pb, As, W, Zn, Cu, Fe, Mn.

Определение основано на измерении интенсивности K_{α} -серии характеристического излучения молибдена, возникающего при возбуждении радиоизотопным источником ^{109}Cd (22,1 кэВ) активностью $(1-3) \cdot 10^8$ Бк и регистрируемого многоканальным спектрометром с Si(Li)-детектором.

Пробы измеряют в насыщенных слоях. Влияние матричного эффекта учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного излучения и найденным содержаниям элементов, края поглощения

которых лежат в интервале энергий между аналитической линией молибдена и первичным излучением источника.

Навеску порошковой пробы ($8 \text{ г} \pm 0,1 \text{ г}$), растертой до $0,074 \text{ мм}$, насыпают на плексигласовую тарелочку с внутренним диаметром 34 мм и высотой 10 мм (рис. 2) или готовят прессованием в виде таблетки, используя в качестве связующего вещества $20\text{--}25$ капель $1,5\%$ -ного раствора поливинилового спирта в дистиллированной воде. Пробу облучают в блоке возбуждения и регистрируют спектр ее излучения в течение 400 с .

Интенсивность аналитической линии i -го элемента определяют по уравнению

$$I_i = I_{i\Sigma} - a_i I^{\text{нк}} - b_i I^{\text{к}} - \sum_{j \neq i} K_{ij} I_j, \quad (7)$$

где I_i , I_j , $I^{\text{нк}}$, $I^{\text{к}}$ — интенсивности соответственно аналитической линии i -го элемента, характеристического излучения других элементов, некогерентно и когерентно рассеянного излучений; $I_{i\Sigma}$ — суммарная интенсивность излучения, регистрируемого на участке спектра аналитической линии i -го элемента; a_i , b_i — коэффициенты вклада соответственно некогерентно и когерентно рассеянного излучений в участок спектра аналитической линии i -го элемента; K_{ij} — коэффициент наложения характеристического излучения других элементов в участок спектра аналитической линии i -го элемента.

При известных значениях коэффициентов a_i , b_i и K_{ij} находят интенсивности аналитических линий всех определяемых и мешающих (кальций, титан, хром) элементов путем решения системы из 17 уравнений вида (7) итерационным методом с числом приближений, равным 5. Концентрации элементов по найденным интенсивностям их аналитических линий определяют по уравнению

$$C_i = \frac{I_i}{I^{\text{нк}}} \frac{M_p - I^{\text{нк}} \cdot \sum_{j < i} M_{ij} C_j}{K_i + M_{ii} I_i + \sum_{j < i} M'_{ij} I_j}, \quad (8)$$

где C_i — концентрация элемента i , %; K_i — постоянный коэффициент, определяемый по результатам анализа образца с содержанием i -го элемента; M_p — величина, пропорциональная массовому коэффициенту некогерентно рассеянного излучения источником исследуемой пробы, определяемая по предварительно най-

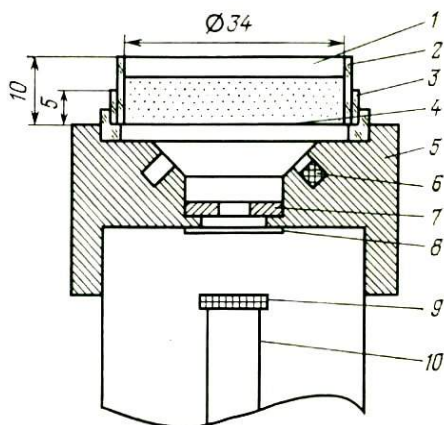


Рис. 2. Блок возбуждения с детектором:

1 — тарелочка с пробой; 2 и 3 — соответственно внутреннее и внешнее плексигласовые кольца тарелочки; 4 — конденсаторная бумага; 5 — блок возбуждения, изготовленный из металлического кадмия; 6 — источник ^{109}Cd ; 7 — сменный коллиматор из металлического кадмия; 8 — бериллиевое окно; 9 — Si (Li)-детектор; 10 — хладопровод

денной зависимости $M_p = f(I^{нк})$; C_j — концентрации элементов $j (j < i)$ с краями поглощения, расположенными между аналитической линией элемента i и первичным излучением источника (находят перед расчетом концентрации элемента i), %; I_j — интенсивности аналитических линий элементов $j (j > i)$ с краями поглощения, расположенными между аналитической линией элемента i и первичным излучением источника; M_{ij} и M'_{ij} — коэффициенты, определяемые экспериментально или рассчитываемые по известным значениям массовых коэффициентов поглощения:

$$M_{ij} = \frac{\mu_{in}/\mu_{un} \times \mu'_{ij} - \mu_{ij}}{1/\alpha + \mu_{in}/\mu_{un}}, \quad (9)$$

$$M'_{ij} = \epsilon_i/\epsilon_j M_{ij}. \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10): μ — массовый коэффициент поглощения излучения; первый индекс — вид излучения (u — первичное, i — аналитическая линия элемента); второй — поглотитель (j — поглощающий элемент, n — наполнитель пробы); $\alpha = \sin \varphi / \sin \psi$, где φ и ψ — углы скольжения первичного и вторичного излучений в плоскости пробы; ϵ_i и ϵ_j — удельные интенсивности аналитических линий элементов i и j , c^{-1} на 1 %.

При известных значениях $I_0^{нк}$, K_i , M_{ij} , M'_{ij} расчет содержаний элементов осуществляют в следующей последовательности. Для каждой исследуемой пробы определяют величину M_p по предварительно найденной зависимости $M_p = f(I^{нк})$. После этого рассчитывают концентрацию молибдена — элемента с наибольшей энергией фотонов характеристического излучения ($i=1$). С учетом найденной концентрации молибдена C_1 рассчитывают концентрацию следующего (в порядке убывания энергии фотонов характеристического излучения) элемента — ниобия ($i=2$). Затем рассчитывают концентрацию третьего элемента — циркония ($i=3$) с учетом найденных концентраций первых двух элементов (C_1 и C_2) и т. д. Поскольку некоторые из коэффициентов наложения (K_{ij}) зависят от состава исследуемой пробы, то при анализе проб с резко меняющимся составом результаты измерений обрабатывают в два этапа. Сначала находят приближенные значения интенсивности аналитических линий элементов со значениями коэффициентов наложения, соответствующими ожидаемым или низким содержаниям элементов, и рассчитывают предварительные содержания элементов. После этого корректируют коэффициенты наложения, повторно определяют интенсивности аналитических линий и рассчитывают содержания элементов.

Содержание молибдена ($i=1$) определяют по формуле, получаемой из уравнения (8) путем подстановки соответствующих значений коэффициентов M_{ij} и M'_{ij} :

$$C_{Mo} = \frac{I_{Mo}}{I^{нк}} \frac{M_p}{K_{Mo} + 31,1 I_{Mo} + 33,7 I_{Nb} + 36,4 I_{Zr}}.$$

Формула справедлива при небольших содержаниях мешающих элементов (не более 1—2 %).

Коэффициенты вклада когерентно рассеянного излучения в уча-

стке спектра аналитических линий элементов (b_i) находят по результатам измерения спектра первичного излучения источника ^{109}Cd , помещенного в кадмиевый контейнер, как отношение интенсивностей излучения, зарегистрированных в участках спектра аналитической линии элемента i ($I_{i\Sigma}$), и когерентно рассеянного излучения (I_u), т. е. $b_i = \frac{I_{i\Sigma}}{I_u}$.

Коэффициенты вклада некогерентно рассеянного излучения в участок спектра аналитической линии элемента i (a_i) определяют по результатам измерения спектра излучения от какого-либо хорошо рассеивающего материала (например, плексигласа) согласно уравнению

$$a_i = (I_{i\Sigma} - b_i I^{\text{К}}) / I^{\text{НК}}$$

Коэффициенты a_i и b_i находят для всех определяемых элементов, а также для кальция, титана и хрома. Коэффициенты определяют снова при изменении параметров спектрометра, а коэффициенты a_i также и при нарушении геометрии измерения.

Коэффициенты наложения характеристического излучения элементов j в участки спектра аналитических линий элементов i (K_{ij}) определяют по результатам измерения спектров искусственных проб, содержащих элемент j и не содержащих элементы с атомными номерами Z более 18 (химически чистые соединения элементов или их смеси с разбавителем SiO_2 или Al_2O_3). Условия измерения спектров проб такие же, как при проведении анализа.

$$K_{ij} = (I_{i\Sigma} - a_i I^{\text{НК}} - b_i I^{\text{К}}) / (I_{j\Sigma} - a_j I^{\text{НК}} - b_j I^{\text{К}}),$$

где $I_{i\Sigma}$ и $I_{j\Sigma}$ — интенсивности зарегистрированных в участках спектра аналитических линий элементов i и j ; a_i и b_j — коэффициенты вклада некогерентно и когерентно рассеянного излучений в участок спектра аналитической линии элемента j .

Коэффициенты K_{ij} , обусловленные наложением аналитической линии элемента j , не зависят от состава исследуемой пробы, а коэффициенты K_{ij} , обусловленные наложением других линий характеристического излучения элемента j , зависят от него. При обработке результатов измерений производят уточнение этих последних коэффициентов на основании предварительного расчета содержащий определяемых элементов в пробе. Уточненное значение коэффициента наложения K_{ij} для конкретных элементов ($i=n$; $j=m$) определяют из выражения

$$K'_{n,m} = a_{n,m} \frac{\sum_i (\mu_{ni} + \alpha \mu_{mi}) C_i + (\mu_{nn} + \alpha \mu_{mn}) (1 - \sum_i C_i)}{\sum_i (\mu_{ni} + \alpha \mu_{mi}^b) C_i + (\mu_{nn} + \alpha \mu_{mn}^b) (1 - \sum_i C_i)}, \quad (11)$$

где μ_{mi} и μ_{mn} — массовые коэффициенты поглощения аналитической линии элемента $j=m$ в элементе i и в наполнителе пробы; μ_{mi}^b , μ_{mn}^b — массовые коэффициенты поглощения в элементе i и в наполнителе пробы линии b элемента $j=m$, дающей вклад в участок спектра аналитической линии элемента $i=n$; $a_{n,m}$ — коэффициент, рассчитываемый по экспериментально найденному значе-

нию коэффициента наложения характеристического излучения элемента $j=m$ в участок спектра $i=n$ для проб известного состава.

При расчетах коэффициента $K'_{n,m}$ значения массовых коэффициентов поглощения μ_{un} , $\mu_{mн}$ и $\mu^b_{mн}$ в выражении (11) берут для среднего состава наполнителя проб или для кремния, если этот состав неизвестен. Повторно коэффициенты наложения K_{ij} определяют только в случае изменения спектрометрических параметров анализирующей аппаратуры.

Зависимость $M_p = f(I^{HK})$ определяют расчетным путем, исходя из возможных вариаций исследуемых проб. Для конкретного элементного состава пробы значения M_p и I^{HK} находят из выражений

$$M_p = a \mu_{uSiO_2} \sum_i \sigma_i C_i / \sigma_{SiO_2}, \quad (12)$$

$$I^{HK} = M_p / \sum_i \mu_{ui} C_i, \quad (13)$$

где μ_{uSiO_2} и μ_{ui} — массовые коэффициенты поглощения излучения источника в SiO_2 и элементе i ; σ_i и σ_{SiO_2} — массовые коэффициенты некогерентно рассеянного излучения источника в элементе i и в SiO_2 ; C_i — содержание элемента i ($\sum_i C_i = 1$), %; a — интенсивность некогерентно рассеянного излучения от пробы, состоящей из двуокиси кремния, $a = I^{HK}_{SiO_2}$.

Задаваясь различным элементным составом проб, для каждой рассчитывают M_p и I^{HK} . По этим данным строят зависимость $M_p = f(I^{HK})$. Для машинной обработки результатов измерений при анализе горных пород и руд эта зависимость хорошо описывается аналитическим выражением: $M_p = 2,02 I^{HK}_{SiO_2} [1 - e^{-6,95(I^{HK}/I^{HK}_{SiO_2} + 0,14)}]$.

Коэффициенты K_i находят по результатам анализа проб с известными содержаниями i -го элемента (контрольные или стандартные образцы состава, не содержащие значительных количеств элементов, с краями поглощения между аналитической линией i -го элемента и первичным излучением). Расчет коэффициентов производят по уравнению (8), используя расчетные значения коэффициентов M_{ij} и M'_{ij} . Если коэффициент K_i для элемента определен по нескольким пробам, то для последующих расчетов используют его среднее значение. Определение коэффициентов K_i проводят в последовательности уменьшения энергии фотонов аналитических линий элементов*, т. е. сначала определяют значения коэффициента K_i для молибдена ($i=1$), затем для ниобия ($i=2$) и т. д. Коэффициенты K_i определяют экспериментально только для элементов, концентрация которых должна быть установлена по III категории точности. Если определение какого-либо элемента ($i=n$) требуется только для учета влияния вещественного состава, то можно пользоваться приближенным значением коэффициента, необходимым из выражения

$$K_{i=n} = K_{i=m} K^{x_{i=n}} / K^{x_{i=m}},$$

где $K_{i=m}$ — экспериментально найденное значение коэффициента для элемента $i=m$; $K^{x_{i=m}}$ и $K^{x_{i=n}}$ — относительные величины ко-

* Последовательность определения элементов следующая: Mo, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Bi, Pb, As, W, Zn, Cu, Fe, Mn.

коэффициентов для элементов $i=m$ и $i=n$, рассчитанные в соответствии с их теоретическими зависимостями (табл. 10).

Повторно коэффициенты K_i определяют при изменении геометрических условий измерений, замене радиоактивного источника, изменении параметров детектора. Их постоянство проверяют по результатам анализа контрольного образца, содержащего несколь-

Таблица 10

Относительные величины коэффициентов K_i^x

Элемент		K_i^x	Элемент	i	K_i^x
Mo	1	100	As	9	17,7
Nb	2	86,6	W	10	3,27
Zr	3	75,6	Zn	11	7,38
Y	4	65,3	Cu	12	5,55
Sr	5	54,6	Fe	13	1,74
Rb	6	44,7	Mn	14	1,09
Bi	7	14,2	Cr	15	0,69
Pb	8	12,3			

ко элементов с различной энергией фотонов характеристического излучения.

Коэффициенты M_{ij} при данной геометрии измерения рассчитывают в соответствии с выражением (9) по известным значениям массовых коэффициентов поглощения μ_{ij} и μ_{ij} . Отношение массовых коэффициентов поглощения $\mu_{i n} / \mu_{i n}$, входящее в выражение (9), слабо зависит от состава наполнителя пробы и берется равным отношению $\mu_{u, SiO_2} / \mu_{i SiO_2}$.

В табл. 11 приведены расчетные значения коэффициентов M_{ij} при величине $\alpha=0,7$, что примерно соответствует условиям измерений с блоком возбуждения, схема которого приведена на рис. 2.

Коэффициенты M'_{ij} находят из выражения (10). Отношение удельных интенсивностей аналитических линий i - и j -элементов ϵ_i / ϵ_j определяют экспериментально по результатам анализа пробы с известными содержаниями этих элементов C_i и C_j :

$$\epsilon_i / \epsilon_j = I_i / I_j \cdot C_j / C_i,$$

где I_i и I_j — интенсивности аналитических линий элементов i и j .

При небольших содержаниях элемента j (не более 1—2 %) в исследуемых пробах для расчета коэффициента M'_{ij} можно использовать приближенную величину отношения ϵ_i / ϵ_j согласно выражению

$$\epsilon_i / \epsilon_j = K_i^x / K_j^x.$$

Значения K_i^x и K_j^x приведены в табл. 11.

При более высоких содержаниях коэффициенты M_{ij} и M'_{ij} определяют экспериментально из выражения (8) по результатам анализа контрольной пробы с известными содержаниями элементов i и j . Содержание элемента j в контрольной пробе должно быть

Расчетные значения коэффициентов M_{ij} при $\alpha = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = 0,7$

Определя- емые элементы	<i>i</i>	Элементы <i>j</i>																
		Mo	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Bi	Pb	As	W	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	Ti	Ca
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Mo	1	31,1	29,2	27,5														
Nb	2	32,9	30,9	29,1	28,1													
Zr	3	34,1	32,0	30,2	29,2	26,9												
Y	4	36,6	34,4	32,4	31,3	28,9	26,9											
Sr	5	37,9	35,6	33,6	32,4	30,0	27,9											
Rb	6	39,7	37,3	35,2	34,1	31,4	29,3	38,6										
Bi	7	40,5	38,0	35,9	34,7	32,0	29,8	39,3	39,4									
Pb	8	41,4	38,9	36,7	35,5	32,8	30,5	40,3	40,4									
As	9	46,3	43,6	41,1	39,8	36,7	34,2	46,0	46,0	25,6								
W	10	48,1	45,2	42,6	41,2	38,1	35,5	48,0	48,1	26,6	35,6							
Zn	11	50,3	47,4	44,7	43,3	39,9	37,2	50,9	50,9	27,9	37,7	22,7	20,4					
Cu	12	50,3	47,3	44,7	43,2	40,0	37,2	50,7	50,7	28,0	37,6	22,7	20,5					
Fe	13	52,8	49,7	46,9	45,5	42,0	39,1	54,2	54,1	29,5	40,1	24,0	21,6	16,2	13,9			
Mn	14	53,3	50,2	47,6	45,9	42,4	39,5	54,9	54,9	29,8	40,7	24,2	21,8	16,3	14,1	12,9		
Cr	15	54,1	51,0	48,1	46,6	43,0	40,1	56,1	56,0	30,2	41,5	24,6	22,1	16,6	14,3	13,1		
Ti	16	54,9	51,7	48,8	47,2	43,6	40,6	57,3	57,2	30,7	42,3	25,0	22,5	16,8	14,5	13,3	10,3	
Ca	17	55,5	52,3	49,3	47,7	44,3	41,1	60,2	59,2	31,0	46,9	25,3	22,7	17,0	14,7	13,5	10,4	8,4

близко к максимальному содержанию этого элемента в исследуемых пробах. Коэффициенты M_{ij} зависят только от геометрических условий измерения.

5.3.2.2. Определение молибдена в промежуточных и насыщенных слоях с применением способов подложки и внутреннего стандарта

Методика разработана Г. В. Остроумовым, Д. В. Токаревой, А. А. Архиповым, Е. С. Кудряшовым, Е. А. Кирьяновым (Инструкция НСАМ № 100-ЯФ) и рекомендована для определения Мо в молибденовых рудах и продуктах их обогащения в диапазоне содержаний 0,02—55 % и включает три варианта анализа:

1) в промежуточных слоях по способу подложки (0,02—10 % молибдена в неизвестном или изменчивом по элементному составу материале);

2) в промежуточных слоях по способу внутреннего стандарта (10—55 % в продуктах обогащения);

3) в насыщенных слоях (40—50 % в однородных по элементному составу пробах) (не рассматривается как имеющая частный характер).

Методика основана на измерении интенсивности K_{α_1, α_2} -серии характеристического излучения Мо, возбуждаемого в пробе радиоизотопным источником ^{170}Tm активностью 0,1—0,5 (3,7—18) · 10⁹ Бк или ^{109}Cd активностью (1,8—3,7) · 10⁸ Бк. K_{α_1, α_2} -линии Мо выделяют с помощью дифференциальных фильтров из иттрия и циркония. Определению молибдена мешают Zr и U, завышающие его содержание: 1 % Zr эквивалентен 0,12 % Мо, 1 % U — 0,33 % молибдена.

При анализе по способу внутреннего стандарта в качестве элемента-стандарта используют Nb, K^α -линии которого выделяют при помощи дифференциальных фильтров из стронция и иттрия. При этом содержание Мо занижают торий и иттрий. В исследуемых пробах их содержания не должны превышать соответственно 0,006 и 0,0026 от содержания вводимого элемента-стандарта, а Zr и U — соответственно не более 0,001 и 0,003 от содержания молибдена.

Методики рекомендуются для определения молибдена, если влиянием мешающих элементов можно пренебречь. В противном случае в результаты определения вносят поправки с учетом молибденовых эквивалентов мешающих элементов.

Матричный эффект устраняют, определяя молибден в промежуточных слоях и применяя способ «гипотетических эталонов» (подложки) или внутреннего стандарта [26, 50].

Выполнение определений по способу подложки. Приготавливают пустые пробы и искусственные стандартные смеси. В качестве пустых проб используют известняк и кварцевый песок. Искусственные стандартные смеси с содержанием молибдена 1 % и 10 % готовят из MoO_3 на основе Fe_2O_3 , CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 и их смесей. Смеси, изготовленные на чистом известняке (CaCO_3), об-

ладающие средними абсорбционными свойствами, служат образцами сравнения.

Пустые пробы и искусственные стандартные смеси не должны содержать Y, Zr, Nb, Th, U совсем и значительных количеств ($n\%$) элементов с атомными номерами, близкими к атомному номеру молибдена ($Z\ 33-56$).

Анализируемые образцы прессуют в виде плоскопараллельных дисков-таблеток массой 1 г с одинаковой для всех и равномерной поверхностной плотностью. Связующим веществом является полистирол: на 0,800 г пробы — 0,200 г полистирола.

Подложки в виде дисков-таблеток готовят прессованием из смеси триоксида молибдена и полистирола (0,050 г MoO_3 и 0,200 г полистирола для первой подложки и 0,220—0,250 г MoO_3 и 0,100—0,200 г полистирола для второй подложки).

Анализаторы «Квант-С», «Минерал-3» или другие проверяют и настраивают по инструкции к прибору. Условия облучения и измерения образцов исследуемого, сравнения и пустого должны быть одинаковы.

Дифференциальные фильтры из Y_2O_3 и ZrO_2 готовят и юстируют по инструкции к прибору по серебряному, иттриевому и ниобиевому излучателям так, чтобы величина их разбаланса не превышала 0,3%. Поверхностная плотность иттрия в фильтре 0,033 г/см², циркония — 0,031 г/см².

Методика измерения и расчета содержания Mo аналогична методике, описанной в разделе 3.3.2.2.

Выполнение определений по способу внутреннего стандарта [26, 50].

В пробу и образец сравнения вводят одинаковые количества элемента-стандарта (Nb). Готовят смесь полистирола с Nb_2O_5 в отношении 1 : 1. Таблетки для измерения прессуют из 0,500 г этой смеси и 0,500 г пробы.

Прибор проверяют и настраивают, как описано выше. Для Nb готовят и юстируют пару фильтров из SrO и Y_2O_3 с поверхностной плотностью стронция и иттрия соответственно 0,035 и 0,033 г/см². Измеряют скорости счета от анализируемой пробы с фильтрами из циркония $N'_{\text{пр}}$ и иттрия $N''_{\text{пр}}$ для молибдена, делая по два одномоментных измерения с каждым фильтром: $N'_{\text{пр}}$, $N''_{\text{пр}}$, $N'_{\text{пр}}$, $N''_{\text{пр}}$. Затем аналогично измеряют скорости счета от той же пробы с фильтрами из иттрия ($N'_{\text{пр}}$)_z и стронция ($N''_{\text{пр}}$) для ниобия (z): ($N'_{\text{пр}}$)_z, ($N''_{\text{пр}}$)_z, ($N'_{\text{пр}}$)_z, ($N''_{\text{пр}}$)_z. Измерение каждой серии проб начинают и заканчивают измерением образца сравнения и пустой пробы. Если аппаратура работает стабильно, эти образцы измеряют два-три раза в день.

Образцом сравнения служит стандартный или контрольный образец с содержанием молибдена того же порядка, что и в анализируемой пробе (10—20%, 30—40%, 50—55%), пустой пробой — известняк или кварц. Готовят две «пустые» пробы: одну — для измерения с фильтрами аналитических линий молибдена с ниобием, а вторую — для измерения с фильтрами элемента-стандарта без добавки ниобия, т. е. из 0,800 г известняка, 0,200 г полистиро-

ла. Если фильтры аналитических линий молибдена хорошо сбалансированы по излучению молибдена (разбаланс не более 0,3_{отн.} %), то в процессе анализа пустую пробу не измеряют.

Содержание молибдена в пробе $C_{пр}$ рассчитывают по формуле

$$C_{пр} = I_{пр} C_{о.с.} (I_{о.с.} K),$$

где $C_{о.с.}$ — содержание молибдена в образце сравнения, %; $I_{пр}$, $I_{о.с.}$ — интенсивность аналитических линий молибдена (или величин, пропорциональных ей) от исследуемой пробы и образца сравнения, имп/мин; K — коэффициент, равный отношению удельных интенсивностей K_{α} -линии ниобия в исследуемой пробе и образце сравнения, т. е.

$$K = (I_{пр})_z / (I_{о.с.})_z.$$

$I_{пр}$ и $I_{о.с.}$, а также $(I_{пр})_z$ и $(I_{о.с.})_z$ вычисляют аналогично описанному ранее, причем определяют величину разбаланса в первом случае для фильтров из циркония и иттрия по пустой пробе, не содержащей молибдена, а во втором случае — для фильтров из иттрия и стронция по пустой пробе, не содержащей ниобия. Если фильтры на ниобий (из Y_2O_3 и SrO) хорошо сбалансированы по излучению молибдена, а фильтры на молибден (из ZrO_2 и Y_2O_3) хорошо сбалансированы по излучению ниобия и величины Δ_0 и $(\Delta_0)_z$ на 2,5 и более порядков меньше измеряемых величин $\Delta_{пр}$ и $(\Delta_{пр})_z$, то в процессе анализа пустые пробы не измеряют, а содержание молибдена рассчитывают по формуле

$$C_{пр} = C_{о.с.} \Delta_{пр} / (\Delta_{о.с.} K), \text{ где } K = (\Delta_{пр})_z / (\Delta_{о.с.})_z.$$

5.3.3. ФЛЮОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.3.1. Определение по способу стандарта-фона

Методика разработана С. С. Лениным, И. В. Сериковым (Инструкция НСАМ № 111-РС) и рекомендована для определения молибдена в диапазоне содержаний от 0,0005 до 5 % в геологических пробах разнообразного состава. Она основана на измерении интенсивности K_{α} -линии молибдена, возникающей при облучении пробы первичными рентгеновскими лучами от рентгеновской трубки с серебряным анодом.

Молибден определяют по методу измерения в насыщенных слоях. По интенсивности некогерентного рассеяния K_{α} -линии серебра учитывают матричный эффект, а также определяют интенсивность фона для K_{α} -линии молибдена [21, 22].

Мешающими элементами являются Zr, Nb и U. При содержании в пробах циркония и ниобия больше 0,3 %, а урана больше 0,1 % молибден следует определять по K_{β} -линии*. При этом предел обнаружения увеличивается приблизительно в три раза.

Анализ проводят на рентгеновском спектрометре ФРС-2 (АРС-13) или ФРА-4, укомплектованном рентгеновскими трубками с сереб-

* Содержание мешающих элементов можно оценить по интенсивности их характеристических линий.

ряными анодами; 2—3 г пробы, растертой не менее чем до 0,074 мм, насыпают в тарелочку* (с избытком) и уплотняют. Щель спектрометра настраивают на K_{α_1} -линию молибдена с длиной волны 0,0708 нм. Тарелочку с пробой, вставленную в спектрометр, помещают под пучок первичного рентгеновского излучения. Измеряют суммарную интенсивность линии молибдена и фона ($I = I_{\text{пр}} + I_{\text{ф}}$) 2—3 раза по 10 с, берут среднюю величину. Если содержание Мо в пробах меньше 0,01 %, то проводят одно измерение в течение 100 с. Измеряют интенсивность K_{α_1} -линии Мо в серии из 10—20 образцов. В начале и в конце каждой серии измеряют интенсивность линии Мо в образце сравнения**. Переводят щель спектрометра на длину волны 0,0583 нм (на место некогерентно рассеянной K_{α_1} -линии серебра), а дискриминатор ставят в интегральный режим работы (для ФРС-2)***. Измеряют два раза по 10 с интенсивность некогерентного рассеяния $I^{\text{нк}}$ для образца сравнения и проб. Если содержание урана в пробах превышает 0,1 %, то анализ выполняют по K_{β_3} -линии молибдена на длине волны 0,0631 нм. Содержание молибдена в пробе определяется по формуле

$$C_{\text{пр}} = KI_{\text{пр}}/I_{\text{пр}}^{\text{нк}}, \text{ где } K = C_{\text{о.с.}}I_{\text{о.с.}}^{\text{нк}}/I_{\text{о.с.}}$$

Чтобы найти истинное значение интенсивности аналитической линии молибдена $I_{\text{пр}}$, из суммарной интенсивности I вычитают величину интенсивности излучения фона: $I_{\text{пр}} = I - I_{\text{ф}}$. Последнюю находят по измеренным значениям $I_{\text{нк}}$ для анализируемой пробы при помощи графика зависимости $I_{\text{ф}} = f(I_{\text{нк}})$. График строят по результатам измерения интенсивностей некогерентного рассеяния и фона пустых проб различного вещественного состава (например, смесь ZnO с MgO , CaCO_3 , SiO_2 и т. д.).

При больших содержаниях урана в пробе в величину интенсивности фона вводят поправку, так как L_{β_3} -линия урана находится между K_{α_1} - и K_{α_2} -линиями молибдена.

Ее определяют по графику, построенному по результатам анализа искусственных смесей с различными содержаниями урана (например, от 0,2 до 25 % U в смесях: 0,5 $\text{Fe}_2\text{O}_5 + 0,5 \text{MgO}$; SiO_2 ; 0,5 $\text{MgO} + 0,5 \text{H}_3\text{BO}_3$). По оси абсцисс откладывают содержание U, а по оси ординат — поправочный множитель, равный отношению интенсивности фона, измеренной на длине волны K_{α} Мо, к интенсивности фона, найденной по интенсивности некогерентного рассеяния. Содержание урана в анализируемой пробе можно определить на том же спектрометре по интенсивности L_{β_1} -линии урана и $I^{\text{нк}}$ серебряного анода.

Величину $I^{\text{нк}}$ можно использовать в расчетах, если твердо известно, что ее значение обусловлено некогерентным рассеянием

* Тарелочки диаметром 20 мм, глубиной 4 мм и толщиной стенок 0,5 мм из алюминия, бронзы или стали.

** В качестве образцов сравнения применяют стандартные образцы — горные породы с разным содержанием молибдена, не содержащие мешающих элементов. Диапазон содержаний молибдена в них должен быть в 2—3 раза больше ожидаемого содержания в пробах.

*** При работе на приборе ФРА-4 не требуется перестройки спектрометра.

излучения пробой, а не деталями прибора. Чтобы убедиться в этом, предварительно строят график; по оси абсцисс откладывают интенсивность некогерентно рассеянного излучения серебра, а по оси ординат — интенсивность излучения K_{α_1} - и K_{β_1} -линий молибдена пробами различного состава, но с одинаковым содержанием молибдена. (Например, Fe_2O_3 ; $0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{ MgO}$; CaCO_3 ; SiO_2 , MgO ; $0,5 \text{ MgO} + 0,5 \text{ H}_3\text{BO}_3$; $0,5 \text{ ZnO} + 0,5 \text{ MgO}$, содержащие около 0,5 % Мо.) При расчетах из измеренного значения интенсивности рассеянного излучения следует вычесть величину, соответствующую значению отрезка, отсекаемого прямыми на оси абсцисс (некогерентное рассеяние излучения деталями прибора).

5.3.4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.4.1. Осаждение оксихинолином

Методика разработана А. В. Виноградовым, Т. И. Евсеевой (Инструкция НСАМ № 12-Х) и рекомендована для определения молибдена при содержании от 10 % и более в минералах и молибденовых концентратах. Определению мешает ванадий при содержании его более десятых долей процента. Точность соответствует I категории.

Навеску концентрата 0,1 г сплавляют в фарфоровом тигле с 6 г пиросульфата калия при 650—700 °С. Почти остывший тигель опускают в стакан с 50 мл горячей воды, нагревают до выщелачивания плава, прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и кипятят 1—2 мин. Тигель извлекают из стакана и обмывают горячей водой, подкисляют (2 мл H_2SO_4 (1,84) на 100 мл воды). Осадок отфильтровывают и промывают до тех пор, пока капля промывной жидкости не перестанет давать окрашенного пятна с каплей 1 %-ного раствора таннина (проба на молибден).

Фильтрат вместе с промывными водами упаривают до 50 мл, добавляют для маскирования железа 10 мл 0,05М раствора комплексона III, нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, добавляют 7 мл 0,5М раствора H_2SO_4 и доливают водой до 100 мл. Нагревают до кипения и осаждают молибден 3 %-ным раствором оксихинолина (10 мл). Нагревают еще 1—2 мин при непрерывном перемешивании и дают раствору отстояться. Для перевода в раствор вольфрама, осаждающегося в виде оксихинолината, прибавляют 5—10 мл 10 %-ного раствора шавелевой кислоты и кипятят 2 мин, дают раствору охладиться. Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4 и промывают горячей водой (100—150 мл) до тех пор, пока промывные воды не будут бесцветными. Тигель с осадком сушат при 140—150 °С и взвешивают. Фактор пересчета оксихинолината молибдена на молибден 0,2305.

Специальные реактивы. Оксихинолин, 3 %-ный раствор. Навеску 3 г 8-оксихинолина растворяют в 50 мл H_2SO_4 (1 : 2), нейтрализуют аммиаком до pH 4—5 по универсальной индикаторной бумаге, отфильтровывают выпавший осадок и разбавляют водой до 100 мл.

5.3.5. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.5.1. Определение молибдена в виде роданидного комплекса

Методика рекомендована для определения молибдена в минеральном сырье в диапазоне 0,005—1 % со следующими ограничениями по содержанию мешающих элементов в фотометрируемом объеме (50 мл): V, Cr (VI), Cr (III) не более чем по 0,1 мг; Co 0,01 мг и менее; Ni \leq 0,2 мг. Реакцию проводят в 1,75—1,95M H₂SO₄ или 2,4—2,5M HCl в присутствии 0,1M KSCN; восстановитель — тиомочевина. Процесс восстановления катализируется ионами меди. Максимум поглощения комплекса 470 нм, молярный коэффициент погашения 9900. Анализируемый материал вскрывают смесями кислот, щелочным сплавлением, спеканием с Na₂CO₃ и ZnO (Инструкция НСАМ № 119-X).

5.3.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

5.3.6.1. Определение молибдена методом полярографии переменного тока

Методика разработана Т. Я. Беловой, Л. П. Волковой, Н. С. Пахомовой (Инструкция НСАМ № 191-X) и рекомендована для определения молибдена в природных объектах при содержании от $3 \cdot 10^{-6}$ до 0,5 %. Точность соответствует II категории. Определение основано на измерении каталитического тока восстановления Mo (VI) на ртутном каплющем электроде (РКЭ) в сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия. На фоне 0,25M H₂SO₄; 0,15M Na₂O₄, 0,1M миндальной кислоты, 0,25M KClO₃ потенциал пика Mo (VI) равен -0,28 В. Электрохимическая реакция восстановления Mo (VI) на РКЭ в сернокислом растворе миндальной кислоты и хлората калия осложнена адсорбцией компонентов фона на поверхности электрода и протекает необратимо. Минимальное определяемое содержание Mo $3 \cdot 10^{-6}$ %. Прямолинейная зависимость высоты пика Mo (VI) от концентрации сохраняется в пределах $8 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Верхний предел определяемых концентраций зависит от качества миндальной кислоты и устанавливается для каждой партии экспериментально.

Определению Mo (VI) мешают W (VI) и Ge (IV) при соотношениях $C_W : C_{Mo} > 500 : 1$; $C_{Ge} : C_{Mo} > 50 : 1$. Для отделения Mo от Ge используют отгонку последнего в процессе разложения пробы. Для отделения Mo от высоких содержаний W проводят экстракцию Mo 30 %-ным раствором ТБФ в толуоле из 3M HCl. Прием используют при анализе вольфрамитов, шеелитов и других объектов.

Навеску 0,1—1,5 г разлагают в платиновой чашке 25 мл HF, 10 мл и 5 мл HClO₄, доводят до паров HClO₄. При наличии Ge стенки чашки обмывают водой, добавляют 10 мл HCl и снова нагревают до паров HClO₄. Обработку HCl проводят 2—3 раза, затем упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 5 мл HCl и пере-

носят водой в кварцевый стакан, добавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и упаривают до паров SO_3 . Пробу охлаждают, стенки стакана обмывают водой и снова упаривают до паров SO_3 , не пересушивая осадок. Добавляют 10 мл H_2O , кипятят до растворения солей и осаждают гидроксиды 15—25 мл горячего 10 %-ного раствора KOH ($\text{pH} > 10$). Разбавляют горячей водой до 60—80 мл и кипятят 10—15 мин. После охлаждения раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разводят водой до метки. Осадок отфильтровывают через обезжиренный фильтр, отбрасывают. Если в пробе соотношение $C_{\text{W}} : C_{\text{Mo}} < 500 : 1$, щелочной раствор или аликвотную часть нейтрализуют H_2SO_4 (1 : 1) до pH 3—3,5 (бумага «конго»), упаривают и переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл. Добавляют 0,7 мл H_2SO_4 (1 : 1), 0,5 г Na_2SO_4 , 0,4 г миндальной кислоты и 0,75 KClO_3 , доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор полярографируют в интервале потенциалов от +0,1 до -0,5 В, предварительно удалив кислород током азота. Результаты анализа рассчитывают по методу стандартных добавок. По ходу анализа проводят два контрольных опыта и учитывают их при расчете содержания Mo .

При соотношении концентраций $C_{\text{W}} : C_{\text{Mo}} > 500 : 1$ щелочной раствор, полученный после отделения гидроксидов, упаривают, добавляют 1,5 г винной кислоты и HCl до 3М и экстрагируют Mo в течение 1 мин 30 %-ным раствором ТБФ в толуоле (соотношение фаз 1 : 1). Реэкстракцию Mo проводят 0,1М HCl в течение 1 мин (соотношение фаз 1 : 1). К реэкстракту добавляют 2 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до паров SO_3 и вводят по каплям H_2O_2 до полного сожжения органических веществ. Затем упаривают досуха, добавляют 0,7 мл H_2SO_4 (1 : 1), немного воды, слегка подогревают и далее поступают так, как указано выше.

6. ВОЛЬФРАМ

6.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛЬФРАМА

По распространенности в земной коре вольфрам занимает 28-е место. По данным различных исследователей, его кларк составляет $1,3 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$ %; по А. П. Виноградову, содержание вольфрама в ультраосновных породах $1,0 \cdot 10^{-5}$ %, в основных $1,0$ — 10^{-4} %, в средних $1,0 \cdot 10^{-4}$ %, в кислых породах $1,5 \cdot 10^{-4}$ %, в глинах и сланцах $2 \cdot 10^{-4}$ % [20].

Известно свыше 20 минералов вольфрама, из которых наиболее распространены минералы трех групп. К группе вольфрамита относятся вольфраматы Fe (II) и Mn (II), образующие изоморфный ряд, крайними членами которого являются ферберит (80 — 100 % FeWO_4) и гюбнерит (80 — 100 % MnWO_4). Промежуточные члены представлены вольфрамитами, являющимися изоморфной смесью ферберита и гюбнерита. К группе шеелита относятся: шеелит CaWO_4 , штольцит PbWO_4 , чиллагит $\text{Pb}[(\text{WMo})\text{O}_4]$, купрошеелит $[(\text{CaCu})\text{WO}_4]$, молибдошеелит CaWMoO_4 , повеллит CaMoO_4 с изоморфной примесью по 8 % WO_3 . В группу тунгстита входят тунгстит $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, ферритунгстит $\text{Ca}_2\text{Fe}^3_2 \text{Fe}^3_2[\text{WO}_4]_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, гидротунгстит $\text{WO}_2(\text{OH})$ и др.

Сульфид вольфрама WS_2 в отличие от сульфида молибдена MoS_2 встречается крайне редко.

Промышленными минералами являются вольфрамит, гюбнерит, ферберит, шеелит, молибдошеелит. Содержание WO_3 в рудах вольфрамовых месторождений составляет $0,2$ — 2 %. Вольфрамит в основной массе приурочен к кварцевым гидротермальным жилам и часто связан с массивами гранитов. Шеелит встречается в виде гидротермального минерала различных рудных месторождений.

В виде изоморфной примеси вольфрам входит в молибденовые, оловянные, тантало-ниобиевые минералы.

Минералам вольфрама сопутствуют касситерит, молибденит, висмутовый блеск и самородный висмут, халькопирит, халькозин, борнит, пирит, пирротин, галенит, сфалерит, арсенопирит, магнетит, гематит, лимонит, блеклые руды, антимонит, киноварь, ильменит и другие минералы. Многие из этих минералов имеют попутное или самостоятельное промышленное значение, другие — являются вредными примесями, ухудшающими качество вольфрамовых концентратов. Особенно вредны апатит, барит и арсенопирит, встречающиеся в тонком проращении с шеелитом.

Задачи анализа минерального сырья на вольфрам заключаются в определении его в интервале содержаний $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10$ %, т. е. от закларковых содержаний в обедненных зонах до десятков процентов в минералах, продуктах технологической переработки, концентратах.

6.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛЬФРАМА

Вольфрам — химический элемент подгруппы хрома шестой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 74, атомная масса 183,85, атомный радиус 0,140 нм [33]. Природный вольфрам состоит из изотопов с массовыми числами 180 (0,1 %), 182 (26,4 %), 183 (14,4 %), 184 (30,7 %), 186 (28,4 %). Искусственно получены радиоактивные изотопы с массами 181, 183^m, 185, 187, 188.

В химических соединениях вольфрам проявляет степень окисления +2; +3; +4; +5; +6.

В высших степенях окисления вольфрам обладает кислотными свойствами, в низших — основными. Соединения вольфрама со степенями окисления +2 и +3 неустойчивы. Практическое значение в анализе имеют соединения вольфрама в степени окисления +5 и +6. Ионный радиус W (VI) 0,065 нм.

В зависимости от pH раствора, концентрации вольфрама и времени стояния раствора состояние ионов W (VI) и их реакционная способность различны. При каждом заданном значении pH существует равновесная система с преобладанием ионов определенного типа: равновесие устанавливается во времени [37].

В щелочной среде существуют нормальные вольфраматы ($\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3$) и преобладает реакционноспособный мономерный ион WO_4^{2-} . При pH 8—6 нормальный вольфрамат переходит в паравольфрамат $5\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, при подкислении до pH 4,5—3,5 или повышении температуры из паравольфрамата образуется метавольфрамат $3\text{Me}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При стоянии и длительном хранении в растворе появляются акваполивольфраматы, в образовании которых принимают участие вольфрамовая кислота H_2WO_4 , вольфрамат-ионы WO_4^{2-} , ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксониевые формы вольфрамовой кислоты $\text{H}(\text{H}_3\text{O})\text{W}_4$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{WO}_4$. В сильноразбавленных растворах преобладает ион WO_4^{2-} и практически не образуются изополикислоты. Образованию мономерных форм способствует наличие в растворе хлорной кислоты (1M) пероксида водорода, маннита.

При действии на вольфраматы HCl образуется коллоидный осадок белого цвета переменного состава — $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (белая форма вольфрамовой кислоты), при действии азотной — кристаллический осадок желтого цвета состава H_2WO_4 (желтая форма). Константы диссоциации H_2WO_4 при 25 °C равны K_1 около $5 \cdot 10^{-3}$ и K_2 около $3,1 \cdot 10^{-4}$. Из солей вольфрамовой кислоты в воде растворимы нормальные вольфраматы натрия, калия, аммония и магния. Их применяют в анализе в качестве осадителей и титрантов [5]. Для приготовления стандартных растворов обычно используют вольфрамат натрия. Нерастворимые соли Ag, Pb, Hg служат формой выделения вольфрама в гравиметрии и титриметрии. Белая форма вольфрамовой кислоты растворяется в избытке HCl (более 8M), что связано с образованием оксихлоридных комплексных анионов WO_2Cl^- . Вольфрам в виде таких анионов легко восстано-

ливается солями, металлами, амальгамами металлов или электролитически [5].

Вольфрамовая кислота взаимодействует с HF предположительно по уравнению $H_2WO_4 + HF \rightleftharpoons HWO_3F + H_2O$. Фторидные комплексы вольфрама очень прочны, поэтому присутствие F-иона препятствует взаимодействию W (VI) с минеральными кислотами, органическими осадителями, мешает восстановлению вольфрама SnCl₂ или цинком в соляной кислоте, маскирует цветные реакции. Гексафторид вольфрама WF₆ агрессивен и реагирует со всеми металлами, кроме золота и платины.

Эти обстоятельства следует учитывать при вскрытии объектов, содержащих вольфрам, плавиковой кислотой. С H₂O₂ вольфрам (VI) в зависимости от кислотности дает свыше десяти комплексных соединений различного состава. Пероксовольфраматы взаимодействуют с винной, миндальной, гликолевой кислотами, азосоединениями, экстрагируются четвертичными аммониевыми основаниями.

С роданид-ионами реагируют W (VI) и W (V); соединения последнего широко используются в фотометрии. В сильноокислой среде W (V) образует зеленовато-желтое соединение предполагаемого состава [W(OH)₂(SCN)₂], оно экстрагируется органическими растворителями, дает ионные ассоциаты с солями — тетрафениларсония и тетрафенилгуанидиния, экстрагирующиеся CHCl₃ [5].

При pH 1—11 вольфрам образует с винной кислотой комплексные соединения предположительного состава 1:1, при pH 1—9 вольфрам реагирует с лимонной кислотой; мнения о составе образующихся комплексов разноречивы. Щавелевая кислота дает с вольфрамом несколько соединений. Принято считать, что преобладает соединение состава 1:1, реже встречается соединение состава 1:2, неустойчиво соединение состава 1:6. Прочность комплексов убывает в ряду тартрат — оксалат — цитрат [5]. Винную, лимонную, щавелевую кислоты широко используют для маскирования и отделения вольфрама. Лимонную кислоту применяют также в качестве фотометрического реагента.

В системе вольфрам — аскорбиновая кислота имеет место комплексообразование и восстановление W (VI) до W (V). Если компоненты смешивать в кислой среде (pH 1,6 по HCl), а затем раствор нейтрализовать до pH более 5, то восстановление проходит до вольфрамовой сини. При pH 4 аскорбиновая кислота образует с W(VI) анионный комплекс, который прочно удерживается анионитами.

Вольфрам (VI) при pH 3—6 взаимодействует с миндальной кислотой в соотношении 1:2. В растворе предположительно доминирует ион W₂O₁₁²⁻. Комплексон III реагирует с W (VI) (pH 4,0—5,3) и W (V) (pH 2,0—7,0) в обоих случаях в соотношении 1:2 [5]. При концентрации HCl более 0,01M или в 2—4 %-ной (по объему) H₂SO₄ α-бензоинноксим взаимодействует с вольфрамом с образованием малорастворимого соединения, легко экстрагирующегося хлороформом.

Дитиол (толуол-3, 4-дитиол) дает нерастворимое в водных рас-

творах комплексное соединение с W (V). Максимальный выход комплекса наблюдается в сернокислых растворах при pH 0,5—2 и в 10M растворах HCl, нагретых до 100 °С. Комплекс экстрагируется многими органическими растворителями. Лучший из них — изоампиацетат [5, 28].

Методы определения

Нейтронно-активационный метод. При облучении потоком тепловых нейтронов $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^2$ достигают высокого уровня наведенной активности вольфрама, обеспечивающей высокую чувствительность его нейтронно-активационного определения [16, 49]. Чаще других используют изотоп $^{187}\text{W}(n, \gamma)$. При содержаниях вольфрама более 0,3 % его определяют неdestructивным (инструментальным) методом, при низких содержаниях определение проводят после радиохимической подготовки.

Рентгенорадиометрический и рентгеноспектральный методы. При облучении вольфрама рентгеновским излучением или пучком электронов возбуждаются глубинные электроны K-, L- и M-оболочек, что сопровождается возникновением флуоресцентного (вторичного) в первом случае или первичного во втором случае излучения вольфрама K-, L- и M-серий. На измерении интенсивности линий K_α-серии основано рентгеноспектральное и рентгенорадиометрическое определение вольфрама [21, 22, 50].

Широкое распространение в аналитической практике в настоящее время получил флуоресцентный метод рентгенорадиометрического анализа [26].

Применительно к минеральному сырью (горные породы, руды, продукты обогащения) разработана серия оригинальных методик, охватывающих диапазон содержаний от 0,01 до 70 % WO₃.

Эмиссионный спектральный метод. Вольфрам — трудновозбудимый элемент. Хорошо летучий WO₃ быстро дает на поверхности электрода расплав металлического нелетучего вольфрама. В пламени дуги вольфрам плавится и образует с углеродом медленно испаряющиеся карбиды. При использовании способа вдвигания порошков в дугу наблюдается усиление линий WO₃ спектра вольфрама вследствие более равномерного испарения из расплавов руд и минералов.

Спектр вольфрама (область 247,0—350,0 нм) состоит из большого числа довольно слабых линий. Наиболее интенсивны линии W I 294,44 и I 294,70 нм [38]. Большая часть линий перекрывается линиями спектра железа. Высокой чувствительности при эмиссионном спектральном определении вольфрама достигнуть не удается: она не превышает $2 \cdot 10^{-4} \%$, а в таких сложных объектах, как минеральное сырье, — $1 \cdot 10^{-3} \%$. Чувствительность определения может быть повышена предварительной химической подготовкой.

Атомно-абсорбционный метод. Вольфрам — трудноатомизирующийся элемент с многолинейчатым атомным спектром и высокой энергией диссоциации соединений. Определение возмож-

но только в высокотемпературном пламени ($\sim 3000^\circ\text{C}$). Из аналитических линий чаще используют 255,1; 268,2; 294,6 и 400,9 нм [31]. Чувствительность определений в водных растворах низка. Отмечается повышенное, трудноустраняемое влияние сопутствующих элементов.

Гравиметрический метод. Основная весовая форма — триоксид вольфрама. Он не имеет постоянного состава при температуре ниже 650°C , соответствует формуле WO_3 и стабилен при $700\text{--}750^\circ\text{C}$, летуч при температуре выше 750°C . Его получают прокаливанием вольфрамовой кислоты, вольфраматов аммония и ртуты, органических соединений (β -нафтохинолином, α -бензонноксिमом, амидопирином, риванолом и др.), не образующих с вольфрамом осадков постоянного состава [5]. Исключением из группы органических осадителей является 8-оксихинолин, который дает с вольфрамом труднорастворимое соединение, соответствующее формуле $\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, которое высушивают до постоянной массы при температуре $120\text{--}140^\circ\text{C}$ [5]. Органические осадители имеют преимущества перед осаждением вольфрамовой кислоты кислым гидролизом. Они обеспечивают более полное и селективное выделение элемента, дают легкофильтрующиеся осадки.

В качестве весовой формы могут быть использованы труднорастворимые CaWO_4 , PbWO_4 , BaWO_4 , Ag_2WO_4 , имеющие постоянный состав [5]. В виду малой селективности их целесообразно использовать преимущественно при проверке титров стандартных растворов. Гравиметрические методы определения вольфрама не утратили своего значения.

Титриметрический метод используется мало. Основы окислительно-восстановительных процессов недостаточно изучены. В методах осаждения используется образование малорастворимых солей Ag, Ba, Hg, Pb. По трудоемкости они мало отличаются от аналогичных гравиметрических. Ацидиметрический метод основан на титровании вольфраматов и вольфрамовой кислоты H_2SO_4 или HCl в присутствии маннита. Все методы, как правило, применяются после отделения W от сопутствующих элементов [5]. В силу этих особенностей титриметрических методов в анализе минерального сырья они используются с жесткими ограничениями и лишь в отдельных специальных случаях (см. раздел 6.3.4.1).

Фотометрический метод наиболее распространен из всех химических и физико-химических методов. Определение проводят с помощью неорганических соединений (в виде роданида или гетерополисоединений) и органических реагентов (диоксибензолы, 8-оксихинолин и его производные, флуороны, флавоны, серусодержащие реагенты, азосоединения и др.) [5, 6].

В анализе минерального сырья используются методы с роданидом, дитиолом, пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ).

Прямой роданидный метод прост в исполнении, экспрессен. Его недостатком является неполный учет помех, оказываемых молибденом. Вводимые поправки учитывают лишь влияние роданидного комплекса молибдена, но не учитывают существования многочисленных совместных комплексов молибдена и вольфрама, обра-

зующихся в условиях проведения реакции. Правильное определение вольфрама возможно лишь до соотношения $Mo : W \leq 20$.

По сравнению с роданидным методом с ПКФ более надежный, так как универсально учитывает влияние молибдена, но он трудосмок. Область его применения целесообразно ограничить объектами с содержанием молибдена более 10—12 %, проведенным арбитражных и контрольных анализов.

Экстракционно-фотометрический метод с дитиолом применяется для определения низких содержаний $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-2} \% W$ [28].

Из электрохимических методов определения W заметное развитие получила лишь полярография [5]. В качестве фонов используют соляную, хлорную кислоты с добавлением щавелевой, фосфорной, винной и лимонной кислот.

Для определения вольфрама методом прямой полярографии переменного тока чаще используют солянокислый фон. Избирательность электрохимической реакции восстановления вольфрама низка.

Возможности метода расширяются за счет использования каталитических токов. Токи, возникающие в растворах вольфрама, содержащих органические лиганды и окислители, позволяют повысить чувствительность и избирательность определения.

Методы отделения и конценрации

Осаждение. В виде вольфрамовой кислоты вольфрам осаждается из кислых растворов, что позволяет отделить его от Al , Fe , Mn , Ca , Mg и тяжелых металлов. Полнота выделения W зависит от условий осаждения. Как правило, используют HNO_3 , которая осаждает удобную в работе кристаллическую форму вольфрамовой кислоты. В осадок вместе с вольфрамом переходят Mo и V . Полному выделению вольфрама мешает присутствие P , As , V , Sb , Ta , Nb [5].

8-оксихинолин количественно осаждает W при pH 5. Возможно отделение 5—50 мг W от 10—120 мг V (V) и 50 мг Al , Cu , Co , Cr , Fe , Mn , Ni , Pb , Zn (каждого), связанных в комплексонаты. Осаждению не мешает фосфорная кислота при концентрациях не более 0,1М, мешает винная кислота [5].

α -бензонноксим осаждает количественно вольфрам в условиях осаждения молибдена (см. раздел 5.2.3).

При сплавлении с щелочами, пероксидом натрия, карбонатами щелочных металлов и выщелачивании плава водой происходит отделение вольфрама от ряда элементов (см. раздел 5.2.3; там же см. о поведении вольфрама при обработке анализируемого раствора щелочами и аммиаком).

Экстракция является одним из распространенных способов отделения в аналитической химии вольфрама; используется и как способ концентрирования окрашенного комплекса в экстракционно-фотометрических методах.

Экстракция W с α -бензонноксимом используется в различных вариантах. Вольфрам экстрагируется в условиях выделения молибдена (см. раздел 5.2.3) [4, 5].

С трибутилфосфатом (ТБФ) вольфрам образует комплекс предполагаемого состава $WO_2Cl_2 \cdot 2 \text{ ТБФ}$, который количественно экстрагируется из $HCl \geq 7M$, рекстрагируется $3M \text{ HCl}$. Процессу не мешает присутствие серной и винной кислот. Прием используется для выделения W, а также для разделения Mo и W [4, 5].

Способы вскрытия

Из вольфрамовых минералов шеелит растворим в разбавленной HNO_3 , вольфрамит — в HCl (1,16—1,19). Универсальным вскрытием для всех вольфрамовых минералов, измельченных до 0,074 мм, является обработка азотной и соляной кислотами. Руды переводят в раствор обработкой HF и HNO_3 , одновременно удаляется кремнекислота. Кислотное вскрытие при обработке больших навесок различными смесями, содержащими HF , комбинируют с доплавлением остатка с пиросульфатом калия, щелочью или обработкой остатка крепкими растворами щелочей [46].

Универсально также вскрытие сплавлением со щелочами или Na_2O_2 [12]. Если нет необходимости в определении молибдена из той же навески, перед вскрытием проводят предварительный обжиг пробы при 600—700 °С (20—40 мин) с целью частичного или полного удаления молибдена; одновременно происходит удаление органических веществ, мышьяка и частично серы.

6.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

6.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С РАДИОХИМИЧЕСКИМ ВЫДЕЛЕНИЕМ

Методика разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминым, К. Н. Рюминой (Инструкция НСАМ № 148-ЯФ) и рекомендована для определения вольфрама в интервале содержаний от $2 \cdot 10^{-5}$ до 0,3 % в горных породах и породообразующих минералах.

Она основана на образовании под действием тепловых нейтронов ядерного реактора радиоактивного изотопа ^{187}W ($T_{1/2} = 24 \text{ ч}$) из стабильного изотопа ^{186}W , радиохимическом отделении вольфрама от мешающих элементов и измерении интенсивности излучения ^{187}W в области фотопика с энергией 686 кэВ.

Мешающее действие оказывает изотоп ^{99}Mo (^{99m}Tc), образующийся из молибдена и урана при отношении $Mo : W \geq 3,7 \cdot 10^6 : 1$; $U : W \geq 1,2 \cdot 10^6 : 1$. Предел обнаружения через 5 сут после окончания облучения навески 0,1 г (продолжительность облучения 10 ч, плотность потока нейтронов $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) равен $5 \cdot 10^{-6} \%$, он увеличивается вдвое через каждые 24 часа.

Навески проб и образца сравнения (СОС с содержанием W 0,01 % и больше) по 0,1 г, взвешенные с точностью не ниже 1 %, завертывают в пакетики из алюминиевой фольги *, иглой надписывают номер пробы.

* Фольга толщиной 0,2—0,3 мм из алюминия марки А-995.

В контейнер из алюминия марки А-995 упаковывают 25 проб, в том числе три образца сравнения, размещаемые сверху, снизу и посередине пачки проб. Пробы с наименьшим содержанием кладут сверху. Контейнер помещают в защитный свинцовый контейнер.

После облучения в потоке тепловых нейтронов $10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 5—10 ч и остывания не менее 3 сут пробы передают на радиохимическую обработку. Анализируют образцы сравнения, а затем пробы, начиная с верхней части пачки.

Навеску переносят в железный тигель, прибавляют 1,5—2 г Na_2O_2 и сплавляют в муфеле при 600—700 °С. Охлаждают, выщелачивают водой в тигле и переносят в стакан вместимостью 400 мл, кипятят 3—5 мин, фильтруют («белая лента»).

Стакан и осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим 1 %-ным раствором NaCl . Осадок отбрасывают. К фильтрату прибавляют по 0,5 мг носителей W и Mo , нейтрализуют H_2SO_4 (1:1) и добавляют избыток H_2SO_4 9 мл; раствор должен быть 3 %-ным по H_2SO_4 .

Стакан помещают в кристаллизатор со льдом, доливают водой до 150 мл, прибавляют 15 мл 2 %-ного ацетонового раствора α -бензонноксима, перемешивают 10—15 мин, добавляют 5 мл 4 %-ного ацетонового раствора α -бензонноксима и периодически перемешивают раствор в течение 1 ч. Фильтруют на следующий день («синяя лента»). Фильтрат отбрасывают. Стакан и осадок 4—5 раз промывают промывным раствором. Фильтр с осадком сжигают в стакане, в котором проводилось осаждение, с 10 мл HNO_3 (1,40) и 2 мл HClO_4 . Охлаждают, обмывают стекло и стакан водой, упаривают досуха. Прибавляют 0,6—0,8 г NaOH (в гранулах), 0,8 г винной кислоты, 10 мл воды и нагревают до начала кипения. Остывший раствор переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл, стакан 3—4 раза обмывают порциями HCl (1,19) (всего 20 мл), сливая ее в ту же воронку. Прибавляют 30 мл 30 %-ного раствора ТБФ в бензоле и экстрагируют 1 мин, солянокислый слой отбрасывают.

В воронку прибавляют 30 мл раствора 3М по HCl и 0,2М по винной кислоте и реэкстрагируют W в течение 1 мин. Солянокислый слой сливают в стакан вместимостью 250 мл, упаривают до 1—2 капель и передают на измерение. Для проб с содержанием U 0,01 % и более полученный после реэкстракции раствор переносят в чистую делительную воронку, приливают 30 мл 30 %-ного раствора ТБФ, экстрагируют Mo . Нижний слой, содержащий W , сливают в стакан вместимостью 250 мл, упаривают до 1—2 капель и передают на измерение. Радиохимический выход вольфрама составляет 85 ± 2 %, а для проб, содержащих 0,01 % и более урана, 80 ± 2 %.

Спектрорадиометрические измерения проводят на многоканальном полупроводниковом гамма-спектрометре, в комплект которого входят: многоканальный амплитудный анализатор (типа АИ-256 и др.), спектрометрическая установка СЭС-2-03 и коаксиальный Ge (Li)-детектор с рабочим объемом 25—100 см^3 . В соответствии

с параметрами гамма-спектрометра выбирают область определения вольфрама: при измерении на детекторе с разрешением 4,5 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co эта область составляет на АИ-256 400—2000 кэВ. Ее калибруют, проверяют на линейность не менее чем по трем пикам реперных источников (^{22}Na , ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{88}Y) и строят график зависимости энергии гамма-квантов от номера канала. Геометрию измерения подбирают так, чтобы «мертвое» время гамма-спектрометра не превышало 10 %. Измерения начинают с образцов сравнения и измеряют их ежедневно. Чистоту поверхности детектора контролируют измерением натурального фона. Время одного измерения не должно превышать 2000 с. Начало измерения каждой пробы и образца сравнения записывают с точностью до минуты для введения поправки на распад ^{187}W . Результаты измерения гамма-спектров в цифровой форме получают с помощью цифropечатающего устройства. Их обработку начинают с идентификации фотопиков: с помощью калибровочного графика определяют энергию фотопиков, по справочникам и атласам гамма-спектров находят элементы, которым они принадлежат. Для определения содержания W устанавливают границы фотопика с энергией 686 кэВ, затем вычисляют скорость счета N по формуле $N = \frac{S - S_{\text{ф}}}{t}$, где t — продолжительность измерения, с; S — площадь фотопика вместе с подставкой (сумма импульсов в каналах фотопика); $S_{\text{ф}}$ — площадь комптоновской подставки под фотопиком, определяемая по средней величине фона по бокам от фотопика.

Содержание вольфрама в пробе определяют по формуле

$$C_{\text{пр}} = N_{\text{пр}} C_{\text{о.с}} P_{\text{о.с}} m_{\text{о.с}} n_{\text{о.с}} / (N_{\text{о.с}} C_{\text{пр}} m_{\text{пр}} n_{\text{пр}}),$$

где $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{о.с}}$ — содержание W в пробе и образце сравнения, %; $N_{\text{пр}}$, $N_{\text{о.с}}$ — скорость счета в фотопике от пробы и образца сравнения, имп/с; $P_{\text{пр}}$, $P_{\text{о.с}}$ — масса пробы и образца сравнения, мг; $m_{\text{пр}}$, $m_{\text{о.с}}$ — поправка на радиохимический «выход» пробы и образца сравнения, относительные величины; $n_{\text{пр}}$, $n_{\text{о.с}}$ — поправка на распад W в пробе и образце сравнения, относительные величины.

Результаты измерения проб и образцов сравнения в течение рабочего дня приводят к моменту начала измерений. Поправку на распад вносят по таблице или графику распада.

6.3.2. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

6.3.2.1. Определение вольфрама с применением полупроводникового спектрометра

Методика рекомендована для определения вольфрама в интервале содержаний от 0,01 до $\sim 0,5$ % в горных породах и рудах.

Допустимые концентрации мешающих элементов (в %) или допустимые соотношения концентраций мешающего элемента и W, рассчитанные из условия 5 %-ной точности учета вклада их характеристического излучения в участок спектра вольфрама, составля-

ют: Zn 3; Ga менее 0,3; Ge 0,2; Se менее 0,2; Br менее 0,2; Ta 0,1; Bi 17; Th менее 0,1; U менее 0,1; Σ (Sn, Sb, Ba, Cs, TR) менее 5 %. В пробах, не содержащих мешающих элементов (наполнитель SiO_2), можно определить от 0,006 до 21 % вольфрама.

Методика многокомпонентна (см. 5.3.2.1).

Она основана на измерении $L_{\beta_{1,2}}$ -серии характеристического излучения вольфрама, возникающего при возбуждении источником ^{109}Cd (22,1 кэВ) активностью $(1-3) \cdot 10^8$ Бк. Регистрацию характеристического излучения W осуществляют многоканальным спектрометром с Si(Li)-детектором. Пробы измеряют в насыщенных слоях. Влияние матричных эффектов учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного излучения и найденным концентрациям элементов, края поглощения которых лежат в интервале энергий между аналитической линией вольфрама и первичным излучением.

Выполнение определений детально описано в разделе «Молибден» (5.3.2.1). Содержание W (см. табл. 11) определяют по формуле, получаемой из уравнения (8) этого раздела:

$$C_W = \frac{I_W}{I_{\text{нк}}} \times \frac{M_p - I_{\text{нк}} (48,1 C_{\text{Mo}} + 45,2 C_{\text{Nb}} + 42,6 C_{\text{Zr}} + 41,2 C_{\text{Y}} + 38,1 C_{\text{Sr}} + 35,5 C_{\text{Rb}} + 48 C_{\text{Bi}} + 48,1 C_{\text{Pb}} + 26,6 C_{\text{As}})}{K_W + 35,6 I_W}$$

где C_W — содержание W, %; C_{Mo} , C_{Nb} , C_{Zr} и др. — содержания соответственно Mo, Nb, Zr и других элементов в пробе, определенные по данной методике, %; I_W — интенсивность аналитической линии W; K_W — постоянный коэффициент, определяемый по результатам анализа образца с известным содержанием вольфрама.

6.3.2.2. Определение вольфрама в насыщенных слоях по способу спектральных отношений

Методика разработана Г. В. Остроумовым, А. А. Архиповым, Д. В. Токаревой (ВИМС) и рекомендована для определения вольфрама в диапазоне содержаний от 0,05 до 20 % WO_3 в порошковых пробах руд и продуктах их обогащения. Она основана на измерении интенсивности K_{α} -серии характеристического излучения вольфрама, возбуждаемого в пробе излучением радиоизотопного источника ^{170}Tm активностью $3,7 \cdot 10^9$ Бк с Cd-фильтром толщиной 350 мг/см². Измерения проводят в толстых слоях с поверхностной плотностью 2,7 г/см².

Влияние состава учитывают по интенсивности некогерентно рассеянного на пробе излучения радиоизотопного источника ^{241}Am активностью $3,3 \cdot 10^9$ Бк [26, 50].

Аналитические $K_{\alpha_{1,2}}$ -линии вольфрама выделяют с помощью дифференциальных фильтров из оксидов тулия (или иттербия) и эрбия, некогерентную составляющую рассеянного излучения источника ^{241}Am — с помощью фильтров из оксидов эрбия (или гольмия) и гадолиния.

Мешают определению тантал (1 % Ta эквивалентен 0,7 % W), а также РЗЭ иттриевой группы и гафний. РЗЭ не сопутствуют

вольфраму, и ошибки, вызываемые их присутствием в пробе, редки. Погрешности за счет несоответствия поверхностной плотности пробы слою насыщения (низкие и средние содержания W в легкой вмещающей основе) не превышают +3 отн. %. Дифференциальные фильтры в виде таблеток с поверхностной плотностью (в мг/см²) Th₂O₃ 320, Er₂O₃ 280, Gd₂O₃ 250 и подложку в виде таблетки массой 2 г WO₃ и 0,5 г полистирола изготавливают путем прессования смеси. Две серии образцов сравнения с содержаниями 40, 30, 20, 15, 10, 5 и 2 % WO₃ независимо готовят последовательным разбавлением кварцевым песком реактива WO₃ марки «ч». На основе одной из них (путем добавления определенных количеств мрамора и реактивов Fe₂O₃ и SnO₂) получают искусственные смеси с другими абсорбционными свойствами, чем образцы сравнения. Эти смеси служат для экспериментального определения величины η в расчетной формуле (14).

Пробу, растертую до 0,074 мм, насыпают в тарелочку для измерений и уплотняют до достижения поверхностной плотности слоя насыщения или близкой к нему (25—40 г материала в зависимости от его состава). Анализатор («Минерал-3», «Квант» и др.) настраивают на K_α-линии W и некогерентную составляющую рассеянного излучения источника ²⁴¹Am.

Планку, в первом гнезде которой установлен Cd-фильтр, а во втором — источник ²⁴¹Am со свинцовым экраном для поглощения излучения ¹⁷⁰Tm, располагают в корпусе датчика-штатива прибора «Минерал-3» в месте углубленной прорези для установки свинцового фильтра. Для определения интенсивности рентгеновского излучения W планку устанавливают в первое положение и измеряют скорости счета от пробы с тулиевым ($N'_{пр}$) и эрбиевым ($N''_{пр}$) фильтрами. Для определения интенсивности рассеянного излучения планку переводят во второе положение и измеряют скорости счета от пробы с эрбиевым ($n'_{пр}$) и гадолиниевым ($n''_{пр}$) фильтрами. Длительность каждого измерения 1 мин. Если разность скоростей счета $\Delta x_{пр} = N'_{пр} - N''_{пр}$ меньше десятикратного предела определения W, то измерения с тулиевым и эрбиевым фильтрами повторяют. В начале и в конце серии проб измеряют образец сравнения с содержанием 20 % WO₃ с целью построения градуировочного графика $I_x = f'(c)$ и для приведения результатов определения к условиям его построения $I_p = f''(C)$.

Содержание вольфрама в пробе C_W рассчитывают по формуле

$$C_W = C_{x_{пр}} (C_{p_{пр}} + \tau_1) / (C_{x_{пр}} + \tau_1) \quad (14)$$

где η — постоянная для данных условий величина, зависящая от абсорбционных свойств вмещающей основы проб и образцов сравнения; $C_{x_{пр}}$ и $C_{p_{пр}}$ — содержания вольфрама, соответствующие измеренным величинам $I_{x_{пр}}$ и $I_{p_{пр}}$; их находят по градуировочным графикам $I_x = f'(C)$ и $I_p = f''(C)$, построенным по результатам измерения образцов сравнения одинакового состава с известным разным содержанием вольфрама.

Величины, входящие в формулу (14), определяют следующим образом.

1. По результатам измерений определяют среднюю разность скоростей счета с фильтрами:

$$\Delta_{x_{\text{пр}}} = (N'_{\text{пр}} - N''_{\text{пр}})_{\text{ср}}; \Delta_{p_{\text{пр}}} = (n'_{\text{пр}} - n''_{\text{пр}})_{\text{ср}}.$$

2. Находят интенсивность $I_{p_{\text{пр}}}$ рассеянного на пробе излучения ^{241}Am , приведенную к условиям построения графика $I_p = f''(C)$ *:

$$I_{p_{\text{пр}}} = \Delta_{p_{\text{пр}}} a, \text{ где } a = I_{p_{0,c}} / \Delta_{p_{0,c}}.$$

$I_{p_{0,c}}$ — интенсивность рассеянного излучения от образца сравнения с содержанием WO_3 20 %, принятая при построении градуировочного графика $I_p = f''(C)$; $\Delta_{p_{0,c}}$ — измеренная интенсивность излучения от того же образца сравнения в день измерения пробы.

3. Определяют интенсивность характеристического излучения W от пробы $I_{x_{\text{пр}}}$ с учетом разбаланса фильтров $\Delta_{0_{\text{пр}}}$: $I_{x_{\text{пр}}} = \Delta_{x_{\text{пр}}} - \Delta_{0_{\text{пр}}}$.

Поправку $\Delta_{0_{\text{пр}}}$ на разбаланс тулиевого и эрбиевого фильтров на данной пробе находят с помощью графика $\Delta_0 = f(I_p)$ по величине $I_{p_{\text{пр}}}$ (необходимо учитывать изменение абсолютных значений Δ_0 с распадом изотопа ^{170}Tm).

4. Находят на градуировочных графиках $I_x = f'(C)$, $I_p = f''(C)$ величины $C_{x_{\text{пр}}}$ и $C_{p_{\text{пр}}}$, соответствующие установленным значениям $I_{x_{\text{пр}}}$ и $I_{p_{\text{пр}}}$.

График зависимости $\Delta_0 = f(I_p)$ строят по средним результатам измерения интенсивности некогерентного рассеяния (I_p) излучения ^{241}Am от пустых проб различного вещественного состава (например, кварцевый песок, мрамор, Fe_2O_3) и величины соответствующего разбаланса (Δ_0) пары фильтров Tm_2O_3 и Er_2O_3 на этих пробах.

График $I_x = f'(C)$ строят в линейном масштабе по средним результатам измерения интенсивности рентгеновского излучения от образцов сравнения с содержанием вольфрама: 2,5, 10, 15, 20, 30 и 40 % WO_3 .

График $I_p = f''(C)$ строят в линейном масштабе по средним результатам 2—3-кратных измерений интенсивности некогерентно рассеянного излучения источника ^{241}Am от образцов сравнения с содержаниями 2, 5, 10, 15, 20, 30 и 40 % WO_3 при одинаковой поверхностной плотности их $\sim 2,75 \text{ г/см}^2$ (масса 26 г).

После определения константы η по смесям с «тяжелым» наполнителем (см. ниже) начальную часть графика $I_p = f''(C)$ корректируют в интервале $C = 0 - 10$ % WO_3 для уменьшения возможных погрешностей за счет несоответствия реальных величин поверхностной плотности слою насыщения. Для этого используют средние

* Результаты измерения $\Delta_{p_{\text{пр}}}$ в данный день приводят к условиям построения графика $I_p = f''(C)$ в связи с возможными изменениями режима работы электронной схемы прибора во времени.

результаты измерения I_x и I_p образцов сравнения с содержаниями 2,5 и 10 % WO_3 (при одинаковой поверхностной плотности 2,75 г/см²). Точки для корректировки графика наносят так, чтобы ординатам I_p соответствовали значения C_p , при которых содержания вольфрама в указанных образцах сравнения, рассчитанные по формуле (14), равнялись истинным. График $I_p = f''(C)$ не нуждается в перестройке с течением времени.

Константу η определяют по результатам измерений интенсивности рентгеновского излучения вольфрама ($I_{x_{см}}$) и интенсивности некогерентно рассеянного излучения источника ²⁴¹Am от искусственных смесей разного состава с известным содержанием $W(C_{см})$. По градуировочным графикам $I_x = f'(C)$ и $I_p = f''(C)$ находят величины $C_{x_{см}}$ и $C_{p_{см}}$ (в % WO_3), соответствующие измеренным значениям $I_{x_{см}}$ и $I_{p_{см}}$.

Величину η рассчитывают по формуле

$$\eta = C_{x_{см}}(C_{p_{см}} - C_{см}) / (C_{см} - C_{x_{см}}).$$

Вначале определяют среднеарифметическое значение η' из рассчитанных η по тяжелым смесям (C_p более 15 % WO_3). С найденным η' корректируют график $I_p = f''(C)$, как указано выше, и по нему рассчитывают значения по остальным смесям (C_p менее 15 % WO_3). За окончательное значение η принимают его среднеарифметическую величину из найденных по всем смесям.

6.3.3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

6.3.3.1. Осаждение амидопирином

Методика разработана Н. А. Степановой и рекомендована для определения вольфрама в рудах, минералах и концентратах при его содержании от 2 % и более. Определению мешает молибден, если его содержание в исходном материале превышает содержание вольфрама. Методика основана на выделении из солянокислого раствора труднорастворимого комплексного соединения вольфрама с амидопирином и последующем прокаливании осадка до WO_3 [5]. Вольфрам осаждается не полностью, если в растворе присутствует Fe в количествах более 50 мг. Вместе с вольфрамом осаждается 8—15 % присутствующего в растворе молибдена (в зависимости от количества Mo и W).

Исключить влияние железа и снизить соосаждение молибдена до уровня 1—3 % можно предварительным выделением вольфрама в виде вольфрамовой кислоты. Захваченный осадком молибден полностью улетучивается при прокаливании до постоянной массы осадка WO_3 . Навеску 0,1—0,2 г (не более 0,5 г в случае руд) помещают в стакан вместимостью 250—300 мл, приливают 60—100 мл HCl (1,19), накрывают стакан стеклом и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2,5—3 ч, периодически помешивая содержимое стакана. Стекло снимают, обмывают водой над стаканом и упаривают раствор до объема 15—20 мл, приливают 20 мл HNO_3 (1,4) и выпаривают раствор до получения влажного остат-

ка, добавляют 10 мл HNO_3 (1,4) и повторяют выпаривание до объема 1,5—2 мл. Дают содержимому стакана остыть, прибавляют 2 г NH_4NO_3 , 50 мл горячей HNO_3 (1:1), нагревают до кипения, выключают плитку и оставляют стоять в течение не менее 18 ч для полного выделения вольфрамовой кислоты.

Отстоявшийся раствор сливают на фильтр «синяя лента», в конус которого вложена фильтробумажная масса. Осадок промывают 2 раза декантацией 5 %-ным раствором NH_4NO_3 в 2 %-ной HNO_3 . Фильтрат отбрасывают. К осадку в стакане приливают 15 мл аммиака и нагревают на водяной бане. Раствор фильтруют в чистый стакан через тот же фильтр. Обработку аммиаком с нагреванием на водяной бане повторяют и вновь фильтруют через тот же фильтр. Остаток на фильтре промывают водой, содержащей 2—3 % аммиака (по объему), 4—6 раз. Аммиачный фильтрат разбавляют водой до 150—200 мл и кипятят до исчезновения запаха, пополняя убыль жидкости в стакане водой. Доводят объем раствора до 130 мл, охлаждают, добавляют 13 мл HCl (1,19) (при этом начинается выпадение белой формы вольфрамовой кислоты или появляется опалесценция), 1 г сухого амидопиррина, тщательно перемешивают. Появляется белый или бледно-желтый хлопьевидный быстрокоагулирующий осадок. В присутствии Mo цвет осадка искажается (серый, синеватый или зеленоватый). Раствор над осадком иногда окрашивается в сиреневый цвет. Содержимое стакана доводят до кипения, кипятят 10—15 мин, снимают стакан с плитки и оставляют до следующего дня. Во время кипячения белые осадки, не содержащие Mo , становятся желтыми (частичный переход соединения с амидопирином в желтую форму вольфрамовой кислоты). В присутствии Mo интенсивность окраски цветных осадков при кипячении резко усиливается до серой или сине-зеленой.

На следующий день фильтруют растворы («синяя лента»), в конус фильтра вкладывают фильтробумажную массу. Осадки промывают декантацией 0,5 %-ным раствором амидопиррина в 2 %-ной HCl 1—2 раза и переносят на фильтр тем же раствором. Участки стакана с приставшим в виде тонкой пленки осадком обрабатывают кусочками фильтра, смоченными промывной жидкостью.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, ставят в холодный муфель, снабженный терморегулятором, и осторожно озоляют при температуре не выше 600°C , усиливают нагрев до $700\text{--}750^\circ\text{C}$ (не выше!) и выдерживают не более 10 мин. Доводят до постоянной массы при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$; время последующих прокаливаний 3—5 мин. Осадки имеют правильный желтый цвет, свойственный WO_3 . По массе осадка вычисляют процентное содержание W в анализируемом материале.

6.3.4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

6.3.4.1. Ускоренное ацидиметрическое определение вольфрама

Методика разработана С. М. Бессоновой, Н. А. Степановой (ВИМС) и рекомендована как ориентировочный или отбраковочный экспресс-вариант для анализа единичных вольфрамовых кон-

центратов с содержанием 50—70 % WO_3 . Результаты получают в первый день работы. Точность соответствует III—IV категории.

Метод основан на титровании вольфрамат-иона кислотой в присутствии маннита [5]. При этом происходит протонирование вольфрамат-иона, сопровождающееся резким падением pH. Титрованию вольфрама мешают Mo и Al (от 1 мг и более), Zn, SiO_2 , карбонаты, аммонийные соли. Основную часть Mo удаляют предварительным обжигом пробы; мешающее влияние Al, Zn, SiO_2 снижают уменьшением навески и аликвотной части; присутствие карбонатов учитывают контрольным опытом; аммонийные соли удаляют кипячением со щелочью. Навеску 0,1 г помещают в никелевый тигель, обжигают при температуре 650 °C в муфельной печи в течение 20—25 мин, добавляют 2 г NaOH, обезвоживают и расплавляют на горячей плитке, переносят в муфель, нагретый до 650 °C. Тигель выдерживают на краю пода печи до полного расплавления щелочи, перемешивают и перемещают его в горячую зону, где выдерживают 10—15 мин. Вынимают тигель, перемешивают плав и снова выдерживают при 650 °C 5—10 мин. В остывший тигель приливают 10 мл горячей воды, накрывают стеклом и дают стоять для растворения плава. Переносят содержимое тигля во фторопластовый стакан, обмывая горячей водой тигель, стекло и палочку. Если раствор окрашен в зеленый цвет, в пробу добавляют 5 капель C_2H_5OH для восстановления манганата. Стакан, накрытый стеклом, ставят на умеренно нагретую плитку, содержимое стакана кипятят 3—5 мин, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл горячей водой. Колбу с раствором охлаждают в кристаллизаторе, доливают до метки водой, перемешивают. Растворы фильтруют во фторопластовый стакан через обезжиренный фильтр, первую порцию фильтра отбрасывают. Отбирают аликвотную часть 25 мл, добавляют 5 капель фенолфталеина, доводят объем до 50 мл водой, перемешивают раствор вручную или на магнитной мешалке, приливают растворы H_2SO_4 , постепенно снижая ее концентрацию (1 : 1; 0,2M; 0,05M; 0,0125M) до исчезновения розовой окраски раствора. Добавляют 1 г маннита, 5 капель индикатора метиловый красный и титруют 0,0125M H_2SO_4 до появления отчетливой розовой окраски. Фиксировать конец титрования можно потенциометрически: сначала нейтрализуют щелочь H_2SO_4 (как указано выше) до pH 8,5, а после добавления маннита титруют 0,0125M H_2SO_4 до pH 4,97—4,95. Параллельно ведут два контрольных опыта. Титр устанавливают по аликвотной части контрольного опыта, равной титруемой аликвотной части пробы, по количеству вольфрама, близкому к определяемому.

6.3.5. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

6.3.5.1. Определение вольфрама в виде роданидного комплекса

Методика рекомендована для определения вольфрама в минеральном сырье при содержаниях от 0,05 до 5 % WO_3 (Инструкция ИСАМ № 82-X). Определению мешают V (более 0,1 %;) Cr (более

5 %), As (более 1 %), Sb (более 5 %), Mo (более 6 %), значительные количества фтора и фосфора.

Мешающее влияние кремнекислоты, Se и Te устраняют в ходе анализа. Методика основана на фотометрировании зеленовато-желтого комплекса W (V) с роданидом-ионом, образующегося в соляной или сернокислой среде. Для восстановления используют $TiCl_3$; окраска развивается 10—15 мин и устойчива 5—6 ч. Максимум светопоглощения комплекса приходится на длину волны 398 нм, молярный коэффициент погашения 17 600. Анализируемый материал предварительно обжигают при 700 °С, затем сплавляют с NaOH или KOH. Шкалы строят для количеств от 0,01 до 0,25 мг и от 0,05 до 1,4 мг WO_3 . При анализе объектов с повышенным содержанием V, Cr, Mo вводят поправку, учитывающую влияние этих элементов. Влияние V и Cr можно также устранить методом оптической компенсации.

6.3.5.2. Определение вольфрама с пирокатехиновым фиолетовым

Методика разработана Т. А. Буткиной, Н. А. Степановой (ВИМС) и рекомендована для определения вольфрама при содержании 0,1—2 % в присутствии значительных количеств молибдена. Определению мешает Mo при содержании более 50 %. Методика обеспечивает получение результатов I и II категории точности.

Определение основано на фотометрировании растворимого окрашенного комплекса вольфрама с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ) при 560 нм. Комплекс образуется в интервале pH 2—4. Прямолинейная зависимость между абсорбцией и концентрацией сохраняется в диапазоне 10—120 мкг W в 50 мл. Полное развитие окраски не достигается в присутствии фтора, цитрата, оксалата, тартрата, сульфата, фосфата.

Определению вольфрама с ПКФ мешают: Fe (III), Ti, Al, Nb, V (V), Mo (VI), SiO_2 , Sn, Mn (VII), Cu; Fe (III), Ti, Nb отделяют при щелочном сплавлении; Al осаждают уротропином из горячего щелочного раствора; Mo и V восстанавливают сернокислым гидроксиламином при кипячении, Sn осаждают аммиаком из растворов с pH 2. При одновременном присутствии Al и Sn осаждение уротропином не делают и проводят их совместное осаждение аммиаком. Кремнекислоту удаляют в виде фторида кремния. Марганец (VII) восстанавливают спиртом. Медь осаждают формалином.

Навеску 0,1—0,5 г обжигают в тигле из стеклоуглерода при 650 °С в течение 20—25 мин, после охлаждения добавляют 10 мл HCl (1,19), 10 мл HF, 5 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают до паров SO_3 . Дважды обрабатывают водой, нагревая каждый раз до обильных паров SO_3 , и упаривают до влажных солей. Добавляют 2,0 г NaOH, обезвоживают и расплавляют щелочь на горячей плитке, затем сплавляют в муфеле при 650—700 °С в течение 10 мин (через 5 мин после начала сплавления перемешивают вращательным движением). Дно и наружные стенки остывшего тигля обтирают влажной фильтровальной бумагой и помещают тигель в ста-

кан вместимостью 250 мл, накрывают стеклом и осторожно добавляют 20—25 мл горячей воды.

После выщелачивания сплава тигель вынимают, обмывают горячей водой (объем не более 50 мл). Если раствор окрашен в зеленый цвет, добавляют несколько капель C_2H_5OH для восстановления манганата и кипятят 5 мин. Если в раствор перешла медь, то прибавляют несколько капель формалина и кипятят для осаждения Cu_2O .

Если в анализируемой пробе содержится больше 1 % Al, то проводят его осаждение, добавляя 5 мл 25 %-ного раствора уротропина к горячему щелочному раствору.

Щелочной раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через обезжиренный фильтр в сухой стакан или коническую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают.

В стакан вместимостью 50 мл отбирают аликвотную часть 10 мл* (если берут аликвотную часть < 10 мл, то добавляют до 10 мл раствор контрольного опыта) и проводят реакцию с пирокатехиновым фиолетовым, строго соблюдая временной режим, приведенный ниже.

1-й день — к аликвотной части анализируемого раствора добавляют 25 мл 40 %-ного раствора сернокислого гидроксиламина и через 1,5—2 ч 40 %-ным раствором NaOH доводят до pH 5,9—6,1 (по pH-метру). Оставляют растворы на ночь.

2-й день — кипятят растворы точно 15 мин, оставляют на ночь.

3-й день — доводят раствором HCl (1 : 1) pH до 1,9—2,1 (по pH-метру), упаривают растворы до 30 мл, оставляют до следующего дня**.

4-й день — растворы переводят в мерные колбы вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл 0,02 %-ного раствора ПКФ, выдержанного 5—7 дней в темном месте, и измеряют абсорбцию через 10 мин в кювете с толщиной слоя 30 мм при 560 нм по отношению к контрольному опыту. В качестве контрольного опыта 2 г NaOH проводят через все стадии разложения и подготовки к реакции с ПКФ. К аликвотной части 10 мл контрольного опыта добавляют 2 мг Mo и проводят с партией проб по ходу анализа.

Окрашенные растворы устойчивы в течение 1 ч. Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 50 мл отбирают 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 мкг W, доводят до 10 мл 2 %-ным раствором NaOH, добавляют 2 мг Mo, 25 мл 40 %-ного гидроксиламина и далее поступают так, как описано в ходе анализа.

* Аликвотную часть берут с таким расчетом, чтобы содержание молибдена в ней было в пределах 1,5—2,5 мг.

** Если при подкислении раствора до pH 1,9—2,1 выпадает осадок гидроксидов, что указывает на присутствие в пробе Sn, то проводят его осаждение, добавляя раствор H_2OH (1 : 1) до слабого запаха. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента» диаметром 7 см, промывают 6—8 раз 2 %-ным раствором H_2OH . Осадок отбрасывают, а фильтрат подкисляют HCl (1 : 1) до pH 1,9—2,1 (по pH-метру). Растворы упаривают до 30 мл и проводят определение вольфрама так, как указано выше.

6.3.6.1. Определение вольфрама методом полярографии переменного тока

Методика разработана Л. П. Волковой, Т. Я. Беловой (ВИМС) и рекомендована для определения вольфрама в минеральном сырье в интервале содержаний $2 \cdot 10^{-4}$ —0,1 %. Область применения ограничивается объектами, в которых содержание Mo и Te не превышает содержания вольфрама в 500 и 50 раз соответственно. Точность соответствует I—II категории.

Метод основан на измерении каталитического тока восстановления W (V) на РКЭ в сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия. Потенциал пика W (V) в растворе 0,1M H_2SO_4 , 0,14M Na_2SO_4 , $2,6 \cdot 10^{-3}$ M миндальной кислоты, 0,16M $KClO_3$ равен $-0,620$ В (нас. к. э). Реакция восстановления W (V) на РКЭ осложнена адсорбцией, носит необратимый характер. В сернокислом растворе миндальной кислоты, содержащем хлорат калия, можно определять $5 \cdot 10^{-8}$ M (0,01 мкг/мл) вольфрама с $S_r = 0,15$. График зависимости высоты пика W (V) от его концентрации в растворе состоит из двух прямолинейных отрезков с разными углами наклона, положение точки излома графика зависит от качества миндальной кислоты*.

Определению вольфрама мешают Ge, Mo и Te при следующих соотношениях концентраций $C_{Ge} : C_W > 100 : 1$; $C_{Mo} : C_W > 500 : 1$; $C_{Te} : C_W > 50 : 1$, а также As (III). Мышьяк (III) завышает результаты определения вольфрама. Для отделения вольфрама от As и Ge используют отгонку последних в виде летучих хлоридов при разложении; отделение Mo и Te ходом анализа не предусмотрено.

Кремнекислоту, выпадающую в слабокислой среде в виде геля, сорбирующего вольфрам, удаляют при обработке пробы HF. Фтор-ион, препятствующий реакции W с миндальной кислотой, удаляют в процессе кислотного разложения.

Мешающее влияние кислорода устраняют продуванием анализируемого раствора азотом перед полярографированием. К навеске 0,1—1 г, помещенной в платиновую чашку, приливают 10—20 мл HF, 10—15 мл HCl (1,19), 5—7 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают на умеренно нагретой плитке до паров SO_3 . По ходу анализа ведут контрольный опыт. Если в пробе предполагается наличие Ge и As, то обмывают стенки чашки водой, добавляют 10 мл HCl (1,19) и снова нагревают до паров SO_3 . Повторяют обработку HCl. После трехкратного дымления с H_2SO_4 раствор упаривают досуха, заливают остаток 5 мл HCl (1,19), слегка подогревают и переносят содержимое чашки в корундовый тигель. Обработку остатка в чашке HCl (1,19) проводят 2 раза, смывая стенки чашки той

* Диапазон содержаний вольфрама, для которого существует прямая пропорциональность между высотой пика и концентрацией, устанавливают экспериментально для каждого нового препарата миндальной кислоты. Для этого строят градуировочный график в растворе фона и фиксируют его прямолинейный участок.

же кислотой. Недопустимо разбавление HCl, так как это может привести к гидролизу хлоридных соединений вольфрама и сорбции его на платине.

Солянокислый раствор упаривают в тигле досуха, прибавляют 1—1,5 г КОН, обезвоживают нагреванием на плитке, а затем сплавляют в муфеле при 650 °С в течение 10—15 мин. Плав охлаждают, выщелачивают в стакане вместимостью 250 мл горячей водой и разбавляют так, чтобы концентрация щелочи не превышала 5 %, накрывают часовым стеклом и кипятят 10—15 мин, раствор с осадком переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Осадок отфильтровывают через фильтр «желтая лента» и отбрасывают. Фильтрат собирают в сухой кварцевый стакан. Щелочной раствор весь или его аликвотную часть нейтрализуют H₂SO₄ (1 : 1) до pH 3—3,5 (по бумажке конго), упаривают до 5—7 мл, охлаждают и переносят 15 мл фона в мерную колбу вместимостью 25 мл (или 30 мл фона в мерную колбу вместимостью 50 мл), доливают до метки водой и перемешивают. Если в пробе присутствует Sn, то вначале упаривают щелочной раствор во избежание выпадения олова в слабокислой среде и захвата вольфрама осадком. Нейтрализацию упаренного раствора проводят после охлаждения перед добавлением фона.

Пробу оставляют на 1 ч, после чего удаляют кислород током азота. Часть анализируемого раствора переносят в сухую ячейку полярографа ППТ-1 и полярографируют в интервале от —0,45 до —0,8 В.

Содержание W рассчитывают по методу стандартных добавок.

Высота пика после введения добавки должна увеличиться в 2—3 раза. Общее содержание W в растворе после введения добавки не должно превышать верхней концентрационной границы прямолинейного участка градуировочного графика.

Специальные реактивы. 1. Полярографический фон: в мерную колбу вместимостью 200 мл вливают немного воды, 3,7 мл H₂SO₄ (1 : 1) х. ч., вносят 6,5 г сульфата натрия, перемешивают до растворения солей, после чего прибавляют 6,5 г хлората калия и 130 мг миндальной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

2. Рабочие стандартные растворы с содержанием 2, 5 и 10 мкг/мл готовят разбавлением полярографическим фоном за 1 ч до употребления.

6.3.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

6.3.7.1. Спектрографическое определение малых содержаний молибдена и вольфрама

Методика разработана А. К. Русановым, Н. Т. Батовой, В. М. Одинцовой (ВИМС) и рекомендована для определения $3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ % Мо и $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ % в силикатных горных породах. Определение заключается в испарении анализируемых образцов в смеси (1 : 1) с буферным порошком (K₂CO₃ : S : PbO = 3 : 4 : 3) из канала угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности излучения спектральных линий фото-

графическим методом. Сильное изменение валового состава проб по содержанию в них щелочных элементов, SiO_2 , CaO , MgO , Fe_2O_3 и Al_2O_3 не вносит систематической погрешности.

Навеску пробы 0,2 г и 0,2 г буферной смеси истирают в ступке без добавления спирта. Полученной смесью плотно наполняют отверстия трех угольных электродов (ОС 4-7-3, проверенных на содержание Мо и W), погружая их в порошок. Размеры электро-

Таблица 12

Аналитические линии молибдена и вольфрама

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %	Мешающие элементы		Контрольные линии	
		Линия, нм	Содержание	Линия, нм	Содержание
Mo I 319,397 (основная)	3·10 ⁻⁵ — 1·10 ⁻³	Cu I 319,41	3 % CuO	Cu I 309,399	0,2 % CuO
		V I, II 319,397	0,5 % V ₂ O ₅	V II 310,491	0,5 % V ₂ O ₅
Mo I 317,035*	3·10 ⁻⁵ — 1·10 ⁻³	Fe II 317,035	5 % Fe ₂ O ₃	V I 285,434	0,05 % V ₂ O ₅
				Fe 316,387	<5 % Fe ₂ O ₃ *
Mo I 320,883	3·10 ⁻⁴ — 1·10 ⁻²	—	—	—	—
W I 294,698	1·10 ⁻³ — 3·10 ⁻²	—	—	—	—

* Используется только в случае перекрытий основной аналитической линии при отсутствии железа в пробе.

дов: диаметр внешний 5 мм, диаметр высверленного канала 4 мм, глубина канала 8 мм, длина проточенной части 100 мм. Верхние электроды представляют собой стержни диаметром 2 мм и длиной 8 мм.

Включают дугу переменного тока (от генератора ДГ-2) и во избежание выброса пробы в течение 15—20 с поддерживают силу тока 1—2 А, затем увеличивают ее до 10 А. Через 20 с отключают активизатор дуги и силу тока повышают до 18 А. Пробу испаряют полностью. Спектр каждого образца фотографируют трижды через двухступенчатый ослабитель. Спектрограммы получают при следующих условиях: используют дифракционный спектрограф с дисперсией 0,2 нм/мм, ширина щели 0,014—0,020 мм. Линии Мо (табл. 12) фотометрируют в спектре с 50 %-ным пропусканием света, а линию W — в спектре со 100 %-ным пропусканием. Фон близи аналитических линий Мо и W должен составлять 0,5--0,6. Содержание определяемых элементов находят непосредственно по градуировочным графикам, построенным с помощью образцов сравнения в координатах $[\Delta S, \lg C]$.

Специальные реактивы 1. Буферная смесь. Готовят смесь углекислого калия (о. с. ч.), серы (ч.) и оксида свинца (х. ч.) в соотношении 3:4:3. Тщательно истирают в ступке K_2CO_3 и серу. Затем смешивают все компоненты буферной смеси и перетирают в агатовой или яшмовой ступке. Все исходные вещества должны быть проверены на присутствие Мо и W.

2. Образцы сравнения. В качестве основы используют силикатные горные породы, близкие по составу к граниту, не содержащие Mo и W. Образцы сравнения готовят разбавлением основной стандартных (СОС) или контрольных (КО) образцов с известным содержанием Mo и W. Вместо СОС и КО можно использовать реактив WO_3 или шеслит, молибденит, ферримолибдит с надежно установленным в них содержанием W и Mo.

Последовательным разбавлением в 3—2 раза основой готовят серию эталонов: 1) 0,01 % Mo и 0,1 % W; 2) 0,0033 % Mo и 0,033 % W; 3) 0,0011 % Mo и 0,011 % W; 4) 0,00037 % Mo и 0,0037 % W; 5) 0,00012 % Mo и 0,0012 % W; 6) 0,00006 % Mo и 0,0006 % W; 7) 0,00003 % Mo и 0,00003 % W. Каждое разбавление сопровождается тщательным истиранием смеси в ступке с добавлением спирта. Далее каждый образец сравнения смешивают с буферной смесью в соотношении 1:1 и истирают в ступке без добавления спирта. Буферную смесь и смешанные с ней образцы сравнения хранят в эксикаторе.

6.3.7.2. Химико-спектральное определение молибдена и вольфрама

Методика разработана А. К. Русановым, Н. Т. Батовой, Л. Н. Любимовой, К. Н. Рюминой, В. М. Одинцовой (ВИМС) и рекомендована для определения $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$ % Mo и $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % W в силикатных горных породах, а также более высоких содержаний молибдена и вольфрама в пробах разнообразного состава. Она включает переводение анализируемого материала в раствор, селективное экстракционное выделение Mo и W α -бензонноксимумом, концентрирование их на коллекторе PbO , анализ коллектора спектрографическим методом. Навеску 1—3 г помещают в платиновую чашку, небольшими порциями прибавляют 10 мл HF, 1 мл HNO_3 (1,4), 1 мл H_2SO_4 (1:1), стенки чашки обмывают 10 мл воды, ставят чашку на горячую плитку и упаривают содержимое до паров SO_3 . Охлаждают, обрабатывают 10 мл воды и 5 мл HF и снова упаривают до паров SO_3 . Операцию повторяют два-три раза. Последний раз содержимое упаривают досуха. Остаток сплавляют с 2 г пиросульфата калия на паяльной горелке. Плав выщелачивают 40 мл 1M HCl в стакан вместимостью 250 мл, кипятят до растворения солей. Горячий раствор переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл, обмывая стакан 10 мл горячей 1M HCl, прибавляют 2 мл 4 %-ного раствора α -бензонноксима в ацетоне и оставляют на 20—25 мин, прибавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют 2 мин. Хлороформ сливают в чистую делительную воронку, экстракцию повторяют еще 2 раза, прибавляя каждый раз по 2 мл 4 %-ного раствора α -бензонноксима и 10 мл хлороформа.

Из объединенных хлороформных экстрактов Mo и W рекстрагируют 15 мл 10 %-ного аммиака. Хлороформ отбрасывают, а аммиачный слой сливают в стакан вместимостью 50 мл с 200 мг PbO и упаривают досуха, периодически перемешивая.

Коллектор извлекают из стакана плотной органической пленкой, перемешивают и истирают в ступке. На торзионных весах берут три навески по 50 мг и, пользуясь микроворонкой, помещают каждую в канал угольного электрода марки ОС 4-7-3, не содержащего Mo и W. Размеры электродов следующие: диаметр отвер-

ствия 2,5 мм, глубина 6 мм, длина проточенной части 8 мм, толщина стенки электрода 0,6 мм. Верхний электрод имеет вид стержня диаметром 2,5 мм и длиной 10 мм. Навеска коллектора занимает 3/4 объема канала. Верхнюю его часть заполняют смесью, состоящей из 40 % NaCl (х. ч.) и 60 % угольного порошка (о. с. ч.). Это препятствует разбрызгиванию PbO в момент зажигания дуги. Включают дугу от генератора ДГ-2, сводя электроды при силе

Таблица 13

Аналитические линии молибдена и вольфрама при определении их в коллекторе

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %		
	В коллекторе	В навеске 1 г	В навеске 3 г
Mo 319,397	$2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-5}$
Mo 308,562	$1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$
W 294,698	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$ — $7 \cdot 10^{-4}$
W 289,600	$3 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$ — $7 \cdot 10^{-3}$

тока 1—2 А, через 30 с силу тока повышают до 10 А, а затем постепенно (за 10—20 с) — до 16 А. Дуговой промежутки 2,5 мм поддерживают постоянным до полного испарения коллектора. Спектр фотографируют через двухступенчатый ослабитель. Используют дифракционный спектрограф с дисперсией 0,2 нм/мм.

Фотометрируют аналитические линии Mo и W (табл. 13) и фон возле них. Линии Mo фотометрируют в спектре с 50 %-ным пропусканием света, а линии W — в спектре со 100 %-ным пропусканием. Почернение фона 0,4—0,5.

Содержание определяемых элементов в коллекторе находят по градуировочным графикам, построенным в координатах $[\Delta S; \lg C]$, и рассчитывают содержание молибдена и вольфрама в пробе с учетом коэффициента обогащения.

Эталон для построения градуировочного графика готовят добавлением стандартного раствора Mo и W на порошок оксида свинца (5 г PbO). Порошок сушат под электрической лампой и истирают в ступке. Молибден и вольфрам вводят из такого расчета, чтобы получить образцы сравнения со следующими содержаниями (в %):

Mo	W	Mo	W
$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$		

7. РЕНИЙ

7.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕНИЯ

Рений, открытый в 1925 г., принадлежит к очень редким и малораспространенным элементам. По данным А. П. Виноградова, среднее содержание его в земной коре равно $7 \cdot 10^{-8} \%$. Кларк рения довольно стабилен и при переходе от основных пород ($7,1 \cdot 10^{-8} \%$) к кислым ($6,7 \cdot 10^{-8} \%$) изменяется мало.

В 1961 г. в рудах Джеккаганского месторождения был обнаружен первый рениевый минерал, названный по месту его находки джеккаганитом [17]. Минерал настолько тесно ассоциирует с борнитом, что выделить его практически невозможно. По данным рентгеноспектрального анализа содержание (в %) рения в минерале составляет 55, Мо около 10, Cu (Pb) около 20, S около 15. Ориентировочная формула минерала — $\text{Cu}(\text{ReMo})\text{S}_4$.

Рений концентрируется главным образом в сульфидах и селенидах, редкоземельных силикатах (гадолинит, альвнит и тортвейтит), минералах платиновой группы, но больше всего его в молибдените. Минеральный кларк рения в молибдените около 0,01 %, он изменяется в различных генетических формациях от 0,001 до 0,054 % [17]. Максимальное количество рения содержится в молибденитах гидротермальных месторождений, этот факт имеет большое практическое значение, поскольку гидротермальные месторождения обладают наибольшими запасами молибденовых руд [17]. Руды осадочных медных месторождений и углисто-глинисто-кремнистых сланцев, содержащие молибден и ванадий, также показывают повышенное содержание рения.

Основным сырьем для извлечения рения в настоящее время служат полупродукты или отходы (пыли) переработки молибденовых концентратов, а также некоторые продукты медеплавильных заводов. Потенциальными источниками рения являются также урано-молибденовые концентраты и некоторые каустобиолиты.

При анализе природных объектов требуется определение Re в широком диапазоне его содержаний, а именно от 0,1 до $n \cdot 10^{-7} \%$. Обычно задачи анализа сводятся к определению его в интервале $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-5} \%$.

7.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕНИЯ

Рений — химический элемент побочной подгруппы седьмой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 75, атомная масса 186,207, ионные радиусы Re (IV) 0,072; Re (VII) 0,056 нм.

Известны два природных изотопа рения — ^{185}Re и ^{187}Re , — распространенность которых составляет соответственно 37,4 и 62,6 %;

изотоп ^{187}Re радиоактивен; путем β -распада он превращается в ^{187}Os ($T_{1/2} = 4,3 \cdot 10^{10}$ лет). Эта реакция лежит в основе рений-осмиевого метода определения абсолютного возраста горных пород, минералов и метеоритов.

Рений относится к группе самых тяжелых, тугоплавких и труднорасплавляемых металлов. При обычной температуре он устойчив на воздухе, при нагревании выше 600°C соединяется с кислородом, галогенами и серой. Re — переходный элемент, в химических соединениях он проявляет восемь степеней окисления — от $+7$ до -1 . Практическое значение в анализе имеют соединения Re (IV) и Re (VII).

Оксиды рения Re_2O , ReO , Re_2O_3 , ReO_2 , Re_2O_5 , ReO_3 , Re_2O_7 характеризуются различной устойчивостью. Из них наибольшее значение в аналитической практике имеет Re_2O_7 . Это соединение, хорошо растворимое в воде, характеризуется кислотными свойствами, образуя перрениевую кислоту HReO_4 . Перрениевая кислота образуется также при действии на металлический рений горячих растворов HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 и принадлежит к сильным кислотам. Оксид рения (VII) — легколетучее соединение, на этом свойстве основаны различные способы отделения рения от мешающих элементов. При действии солей K, Rb, Cs, Tl на растворы HReO_4 образуются соответствующие перренаты. Растворимость их при 30°C соответственно равна $5,08 \cdot 10^{-3}$; $4,68 \cdot 10^{-3}$; $2,87 \cdot 10^{-3}$ и $0,298$ моль/100 г H_2O [3].

Перренаты проявляют окислительные свойства значительно меньше, чем перманганаты. Перренат калия KReO_4 используется для приготовления стандартных растворов при определении рения.

Состояние ионов рения в растворах изучено крайне слабо, основные сведения относятся к солянокислым средам, так как в растворах HCl существуют наиболее реакционноспособные формы рения. В разбавленных растворах HCl рений существует в виде аниона ReO_4^- , в сильноокислых растворах (более 5M HCl) появляются сложные катионные формы типа ReO_2^{3+} и ReO_3^+ . Комплексные соединения рения с минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) не обладают высокой прочностью, поэтому комплексообразование Re с другими неорганическими (CNS^- , SO_3^{2-} и др.) и органическими (α -фурилдиоксим, метиловый фиолетовый, бриллиантовый зеленый и др.) лигандами идет очень легко.

Методы определения

Нейтронно-активационный метод. При действии нейтронного излучения ядерного реактора на изотоп ^{185}Re образуется радиоактивный изотоп ^{186}Re ($T_{1/2} = 90$ ч), на измерении интенсивности гамма-излучения которого основан нейтронно-активационный метод определения рения. Идентификацию изотопов ^{186}Re проводят по гамма-квантам с энергией 137 кэВ. Метод обладает вы-

сокой чувствительностью, однако определению Re мешают многие элементы, в первую очередь элементы-спутники (Mo, Os, Ru, Au). Радиохимическое отделение последних позволяет определять Re при содержании от $2 \cdot 10^{-7} \%$ и более. Основное преимущество нейтронно-активационного метода — малая поправка контрольного опыта, недостаток — необходимость работы в специально оборудованной лаборатории.

Рентгеноспектральный метод. Воздействие на атомы рения рентгеновского излучения большой энергии приводит к образованию рентгеновского линейчатого спектра (флуоресценции). Для аналитических целей используют L_{α_1} -линию ($\lambda = 0,143$ нм). Чувствительность определения невысока ($\sim 0,0n \%$), вследствие этого метод не находит широкого применения при анализе природных объектов [3].

Спектральный метод. При испарении рения из канала электрода возникает многолинейчатый спектр, в составе которого насчитывается около 6000 линий. Наиболее интенсивные линии рения 346,046; 346,473; 345,181 нм [38].

Рений относится к числу труднолетучих металлов и вместе с W, Mo, Ta, Nb располагается в конце ряда летучести элементов в угольной дуге. Пределы обнаружения рения по указанным линиям соответственно равны 0,003; 0,01; 0,01 % Re.

Сульфид рения более летуч. Он находится в средней части ряда летучести сульфидов (между Mo и In). Оксиды рения испаряются легко (одновременно с Cd и Zn). Однако в присутствии углерода происходит частичное восстановление оксида и сульфида рения до малолетучего металла. Поэтому для улучшения испарения рения из канала угольного электрода и снижения границы определяемого содержания природные объекты обычно разбавляют окислителями, что позволяет примерно на порядок повысить чувствительность определения рения.

Эмиссионный спектральный метод находит применение при определении рения в медных сульфидных рудах, а также в продуктах их обогащения.

Фотометрический и флуориметрический методы. Ионы рения в растворах обладают способностью реагировать с различными органическими реагентами с образованием окрашенных соединений. Для фотометрического определения рения используют оксими (α -фурилдиоксим), красители трифенилметанового ряда (кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый); родамины (родамин 6Ж, этилродамин С). Образующиеся комплексы экстрагируются органическими растворителями, что позволяет определять рений экстракционно-фотометрическим методом. В качестве органических растворителей используют толуол, бензол, метилэтилкетон, хлороформ. Наибольший практический интерес для определения рения в природных объектах представляют родамины, так как в этом случае возможно повышение чувствительности реакции за счет флуоресценции окрашенного комплекса. Предел обнаружения составляет 0,1—0,2 мкг Re.

Кинетический метод. Соединения рения проявляют каталитические свойства при окислении хлорида олова (II) теллуридами или селенат-ионами, а также иодида хлорат-ионом. Количество образовавшегося теллура, селена или иода пропорционально концентрации рения. Это свойство ионов рения положено в основу высокочувствительного метода его определения ($C_n = 0,002$ мкг Re).

Электрохимический метод. Ионы рения в свободном состоянии или в комплексных соединениях восстанавливаются на ртутном капаящем электроде. Наибольшая чувствительность определения рения достигается в щелочных растворах сульфита натрия. Используя 2M раствор Na_2SO_3 в качестве фона, можно определять 10^{-4} % Re. Метод обладает высокой избирательностью и точностью [43].

Методы отделения и концентрирования

Осаждение. Для отделения рения от сопутствующих и мешающих элементов его осаждают в виде труднорастворимых соединений (сульфид, тетрафениларсоний). Осаждение ионов рения в виде Re_2S_7 можно проводить сероводородом, сульфидами щелочных металлов, тиоацетамидом, тиосульфатом натрия. Применение H_2S в качестве осадителя предпочтительнее, так как в этих условиях рений отделяют от элементов, осаждающихся сульфидом аммония (W, Mo, Sn (II и IV), Sb (III и V)). Реакция протекает в сильноокислой среде 4—7,5M HCl, коллектором служит As (III). Полученный Re_2S_7 хорошо растворяется в HNO_3 с образованием HReO_4 [43].

Перренат-ионы количественно осаждаются хлоридом тетрафениларсония при pH 8—9. Ионы молибдена в этих условиях не осаждаются; при введении в раствор цитрат-ионов рений можно отделить также и от вольфрама.

Отделение ReO_4^- от элементов, осаждаемых в виде гидроксидов (Fe, Ti, Zr, Cu, Ni, Co и др.), проводят путем сплавления природных материалов со щелочами или Na_2O_2 с последующим выщелачиванием плава водой. Одновременно с ним в раствор переходят Mo, W, Cr, V, Pb, Zn, Al и др.

Экстракция. Этот способ разделения широко используют при определении рения в различных материалах. В аналитической практике экстракцию проводят в двух вариантах: 1) Re извлекается в органическую фазу, мешающие элементы остаются в водной; 2) в экстракт извлекаются сопутствующие и мешающие элементы, Re остается в водной фазе.

Для отделения следовых количеств рения от Mo и других сопутствующих элементов используют экстракцию ассоциата ReO_4^- с этилпроламином С из 1M H_3PO_4 или 0,5M H_2SO_4 . Перренат-ион селективно экстрагируют концентрированным ТБФ из азотно- или солянокислых растворов, отделяя его от Os, Ru и частично от Mo. При отделении рения от Au, а также от Mo рений экстрагируют из щелочного раствора (5M NaOH) метилэтилкетонном или пириди-

ном. Для отделения следовых количеств рения от больших количеств молибдена можно использовать экстракцию ReO_4^- хлоридом тетрафениларсония или тетрафенилфосфония в хлороформе при рН 8—9. Введение комплексона III повышает избирательность экстракции. Разделение Re и Mo может быть также осуществлено путем экстракции роданидного комплекса Mo эфиром или бутиловым спиртом. Для предотвращения восстановления ReO_4^- роданидином до более низких степеней окисления, которые могут экстрагироваться в виде роданидных комплексов, добавляют раствор Fe (III). Одновременно с Mo отделяются W и Nb. Отделение Mo возможно также экстракцией последнего хлороформом в виде комплекса с ксантогенатом или купфероном из кислой среды.

Хроматография. Ионообменные методы предусматривают отделение Re от Mo и W. В большей степени для этого используются аниониты АВ-17, ЭДЭ-10П, Дауэкс-1. Re сорбируется анионитами из кислых, слабокислых и щелочных растворов, Mo — только из слабощелочных. Для отделения рения от Mo, W, Fe, V и др. его сорбируют на анионитах типа Дауэкс-1 из 1—5М HCl. Из нейтральных и щелочных растворов рений отделяют от W и Mo на анионите АВ-17. На катионитах Дауэкс-50 и КУ-2 Re отделяют от Mo и других элементов из 0,005М HCl [3].

Спекание. Для отделения рения от основной массы молибдена очень удобен способ спекания анализируемого материала с CaO или MgO в присутствии окислителя. После выщелачивания спека водой рений в виде перренат-иона переходит в раствор, в то время как молибден, вольфрам и другие элементы, образующие мало-растворимые соединения с кальцием или магнием, остаются в осадке.

Отгонка. Оксид рения — легколетучее соединение, поэтому Re_2O_7 можно отделять от мешающих элементов отгонкой при температуре 260—280 °С из растворов H_2SO_4 (1,84).

Способы вскрытия

Для перевода Re в раствор может быть использовано разложение кислотами, сплавление со щелочами или Na_2O_2 , а также спекание с MgO или CaO в присутствии окислителя (KMnO_4). Спекание — общепринятый способ разложения ренийсодержащих природных объектов. Проводить спекание предпочтительнее с MgO, так как в этом случае в раствор переходит значительно меньшее количество солей.

Сплавление анализируемых материалов с щелочными плавнями (NaOH или Na_2O_2) менее удобно, особенно при разложении больших навесок, ввиду того, что вместе с рением в раствор переходят Mo, W, V, Cr, Al, P и другие элементы, многие из них мешают определению рения. Кислотное разложение для определения рения в природных объектах непригодно, так как возможны потери Re при упаривании кислых растворов.

7.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ

7.3.1. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

7.3.1.1. Определение рения с радиохимическим выделением

Методика разработана М. Б. Ширяевой, Л. Н. Любимовой, Ю. П. Салминым, М. А. Татаркиным, К. Н. Рюминой и рекомендована для определения рения в горных породах, силикатных минералах и молибденитах при содержании его $2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ %.

Рений определяют по изотопу ^{186}Re ($T_{1/2}=90$ ч). Идентификацию изотопа проводят по гамма-квантам с энергией 137 кэВ. Активность ^{186}Re измеряют на многоканальном гамма-спектрометре с Ge(Li)-детектором. Определению рения мешают изотопы элементов, имеющих энергию излучения, близкую энергии излучения рения, такие, как ^{191}Os (129 кэВ), $^{99}(\text{Mo}+\text{Tc})$ (140 кэВ), ^{103}Ru (497 кэВ), ^{198}Au (279 и 412 кэВ).

Для отделения рения от осмия последний экстрагируют из 1М HNO_3 30 %-ным раствором ТБФ в толуоле (бензоле); одновременно с Os экстрагируется Ru и частично Mo. Рений в этих условиях экстрагируется только на 10 %. Для отделения рения от сопутствующих элементов и следовых количеств Os, Ru и Mo его селективно экстрагируют из того же раствора концентрированным раствором ТБФ (рений экстрагируется на 85 %). При определении рения в молибденитах проводят дополнительную операцию по отделению Mo, экстрагируя Re метилэтилкетонам.

Навеску пробы 100 мг в алюминиевой фольге облучают в течение 22 ч потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Время «остывания» проб 6 дней. Облученную пробу сплавляют в никелевом тигле с 2,0 г Na_2O_2 в течение 3—5 мин. Плав выщелачивают в тигле 30 мл воды и переносят в делительную воронку. Прибавляют медленно 15 мл HNO_3 (1,40), содержимому воронки дают остыть, прибавляют 40 мл 30 %-ного раствора ТБФ в толуоле (бензоле) и экстрагируют осмий в течение 2 мин, органический слой отбрасывают. Азотнокислый раствор сливают в другую делительную воронку, прибавляют туда 40 мл концентрированного раствора ТБФ и экстрагируют рений в течение 2 мин. Органический слой промывают 2 раза 20 мл 1М HNO_3 , промывные воды отбрасывают. Органический слой разбавляют в делительной воронке 20 мл толуола (бензола) и реэкстрагируют рений 60 мл 5 %-ного раствора NaOH. Полученный раствор сливают в стакан вместимостью 300 мл, упаривают до 30 мл и измеряют гамма-излучение ^{186}Re .

При определении Re в молибденитах и в материалах, содержащих золото, щелочной раствор, полученный после реэкстракции рения из ТБФ, сливают в другую делительную воронку, прибавляют 9 г NaOH (до 5М), 15 мл метилэтилкетона и экстрагируют рений в течение 2 мин. Щелочной слой отбрасывают, а органический слой сливают в стакан вместимостью 50 мл, упаривают до 5 мл и измеряют гамма-излучение ^{186}Re .

Содержание рения в пробах рассчитывают относительно образцов сравнения. Для приготовления образцов сравнения в три кварцевых бюкса в зависимости от ожидаемого содержания вносят по 0,2 или 2 мкг Re (стандартный раствор содержит 2 мкг Re в 1 мл), упаривают досуха, закрывают крышками, упаковывают в алюминиевую фольгу и облучают одновременно с пробами.

После облучения бюксы помещают в стаканы вместимостью 50 мл и кипятят в 20 мл 1M HNO₃. Растворы переносят в делительные воронки, стаканы с бюксами обмывают 10 мл 1M HNO₃, присоединяют промывные воды к основному раствору и далее анализируют так же, как пробы, начиная с экстракции 30 %-ным раствором ТБФ.

Специальные реактивы. Для приготовления стандартного раствора рения навеску 0,1556 г соли KReO₄ растворяют в воде и переносят в колбу вместимостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 мл содержит 100 мкг Re. Растворы с меньшим содержанием Re готовят последовательным разбавлением исходного раствора водой. Стандартные растворы рения с содержанием 1—2 мкг/мл сохраняются в течение месяца, с содержанием 0,2 мкг/мл — 5—6 дней, более разбавленные растворы готовят в день применения. Стандартный раствор рения может быть приготовлен также и из металла путем растворения его в азотной кислоте.

7.3.2. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

7.3.2.1. Прямое определение рения

Методика разработана Г. С. Галкиной, А. Г. Синевой (Инструкция НСАМ № 110-С) и рекомендована для определения рения в сульфидных медных рудах и в продуктах их обогащения при содержании $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ %.

Оксид рения (VII) избирательно испаряют из смеси анализируемого образца и оксида свинца (1:4) из канала угольного электрода электрической дуги. Рений определяют по спектральной линии 346,473 нм. Оксид свинца при высокой температуре является хорошим окислителем, он переводит рений в легколетучий оксид и препятствует его восстановлению до труднолетучего металла. Практически полное испарение рения из смеси образца и оксида свинца наблюдается за первые 30 с горения дуги. Наличие в смеси большого количества PbO понижает температуру расплава и задерживает испарение многих менее летучих соединений Mn, Cu, Sr и других, которые могут оказывать мешающее влияние на определение Re.

Интенсивность аналитических линий измеряют относительно интенсивности фона спектра. Анализ выполняют по способу градуировочного графика («трех эталонов»). В качестве образцов сравнения используют смеси медного концентрата с надежно установленным в нем содержанием рения и пустой породы. Содержание рения в серии образцов сравнения должно охватывать весь диапазон определяемых содержаний.

Определение выполняют на дифракционном спектрографе с дисперсией 0,3—0,4 нм/мм при щели шириной 0,025 мм. Навеску

пробы и образцов сравнения весом по 250 мг растирают в ступке с 1 г PbO. Полученной смесью наполняют отверстия 3—4 угольных электродов. Размеры электродов: внешний диаметр 5,5 мм, диаметр кратера 4,5 мм, глубина кратера 4,0 мм, длина проточенной части 6,0 мм. Верхним электродом служит угольный стержень, заточенный на усеченный конус с углом 45°, с диаметром меньшего основания 2 мм. Дуговой промежуток 4 мм. Дуговой разряд зажигают, включая активизатор дуги при силе тока 10 А. Спектр экспонируют 30 с. Условия съемки подбирают таким образом, чтобы почернение фона возле аналитической линии Re составляло 0,3—0,4. Спектры проб фотографируют трехкратно, образцов сравнения — четырехкратно.

Фотометрируют линию Re 346,473 нм и фон рядом с ней (в сторону длинных волн). Перекрытия линии рения линиями других элементов не наблюдается.

По характеристической кривой фотопластики переходят от почернений линий к логарифму их интенсивности и учитывают фон.

Рений определяют по градуировочному графику, построенному в координатах $\left[\lg \frac{I_{\text{Re}}}{I_{\text{ф}}}; C \right]$, где C — содержание рения в образцах сравнения.

7.3.3. ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

7.3.3.1. Определение рения с этилродамином С

Методика разработана И. А. Блюмом, Н. А. Бруштейн, В. И. Тарасенко и рекомендована для определения рения в природных объектах разнообразного состава при содержании $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ ‰. Методика основана на способности перената этилродамина С (ЭРС) экстрагироваться из 1М H₃PO₄ толуолом (бензол) и давать окрашенное флуоресцирующее соединение. Максимум флуоресценции 590—595 нм. Окраска стабилизируется в течение 12 ч, поэтому флуоресценцию растворов измеряют на следующий день. Линейность флуоресценции от концентрации Re сохраняется в интервале 0,1—2,0 мкг. Определению рения мешают Mo, W, Cr, V, а также анионы Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, FeCl₄⁻, которые образуют с этилродамином С экстрагируемые окрашенные ассоциаты и уменьшают степень экстракции рения. Отделение рения от основной массы сопутствующих элементов, в том числе Mo, W, Cr, V, осуществляют на стадии спекания пробы с оксидом магния и последующим экстракционным концентрированием. Содержание молибдена в пробе или в аликвотной части, взятой для концентрирования, не должно превышать 20—30 мг.

Навеску 0,1—2,0 г спекают с полуторакратным количеством MgO (но не менее 3 г) и 0,02—0,05 г KMnO₄ в течение 2 ч в муфеле, нагретом до 630—670 °С. При наличии в пробе значительных количеств органических веществ количество KMnO₄ увеличивают до 0,1—0,2 г. Остывший спек выщелачивают 50—60 мл воды и кипятят в течение 5—7 мин. При кипячении раствор должен оста-

ваться слабо-розовым от KMnO_4 . Пробу фильтруют через плотный фильтр, предварительно промытый слабым раствором KMnO_4 . Осадок промывают водой и отбрасывают, а в фильтрат объемом 80—85 мл для создания среды 1M по H_3PO_4 добавляют 9 мл 11M H_3PO_4 и кипятят 5—7 мин.

Остывший слабо-розовый раствор переносят в делительную воронку вместимостью 200 мл, доливают водой до 100 ± 5 мл, приливают 5 мл 0,1 %-ного водного раствора ЭРС и экстрагируют последовательно два раза 25 мл толуола в течение 30 с. Водный слой отбрасывают, а органические экстракты объединяют и оставляют на несколько минут. Через кран удаляют остатки водного раствора. Водную фазу необходимо тщательно отделять от экстракта, так как содержащийся в ней свободный краситель может препятствовать последующей рекстракции Re из органического слоя.

Органическую фазу переливают через горлышко воронки и чистую делительную воронку вместимостью 100—120 мл, приливают 15 мл 1M H_3PO_4 и встряхивают 30 с. Сливают водный слой в делительную воронку вместимостью 40—50 мл, добавляют 1 мл 0,1 %-ного раствора ЭРС, 6 мл толуола и экстрагируют Re в течение 30 с. Экстракт переносят в сухую пробирку и на следующий день измеряют его флуоресценцию. При работе на флуориметре ФО-1 используют прямоугольные кюветы при толщине слоя 1 см, при измерениях на флуориметрах ФАС-1 или Анализ-1 — специальные цилиндрические кюветы. На приборе ФО-1 в качестве первичных светофильтров применяют стекла ЖС-17 (толщина 3 мм) и СЗС-22 (9 мм), вторичных — стекла ЖС-4 (3 мм), ОС-13 (3 мм) и ОС-14 (3 мм). При измерениях на ФАС-1 или Анализ-1 устанавливают первичный светофильтр с максимумом пропускания 546 нм, вторичным светофильтром служат стекла ОС-13. Содержание рения рассчитывают по градуировочному графику.

Для построения градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 200 мл помещают по 100 ± 5 мл 1M H_3PO_4 и 0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора рения с содержанием 1 мкг/мл, добавляют по каплям 0,1 %-ный раствор KMnO_4 до слабо-розовой окраски, затем 5 мл 0,1 %-ного ЭРС и далее проводят все операции по ходу анализа, начиная с экстракции. При определении рения в пробах проводят два контрольных опыта и при расчете содержания рения учитывают их среднее значение.

Примечание. Если ожидаемое содержание рения в пробе более 2 мкг, спек после выщелачивания переносят в мерную колбу на 100 мл. Отбирают аликвотную часть в делительную воронку, создают среду 1M H_3PO_4 в объеме 100 ± 5 мл и далее проводят концентрирование и определение рения.

7.3.4. КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Методика разработана А. Д. Миллером (Инструкция НСАМ № 179-X) и рекомендована для определения рения в горных породах и сульфидных рудах (в том числе медно-молибденовых и молибденовых) при содержании $2 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-1}$ %.

Перренат-ион в растворе катализирует реакцию между теллу- ратом натрия и хлористым оловом [3]: $3\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{TeO}_4 + 8\text{HCl} = \text{Te} + 2\text{NaCl} + 3\text{SnCl}_4$. Скорость реакции регистрируют по свето- поглощению выделенного золя элементарного теллура.

Скорость реакции пропорциональна концентрации рения, поэ- тому его содержание определяют по интенсивности окраски колло- идного раствора теллура при заданном времени реакции. Макси- мум светопоглощения раствора — 400 нм.

Каталитическая активность рения повышается в присутствии оксикарбоновых кислот. Активирующая способность оксикислот зависит от их концентрации в растворе. Изменяя последнюю, мож- но расширить диапазон определяемых содержаний рения. Оптиче- ская плотность растворов подчиняется закону Бугера — Беера до 0,5 мкг Re.

Определению Re мешают Mo (обладает слабым каталитическим действием) и анионы PO_4^{3-} , Br^- , F^- , NO_3^- (снижают каталитиче- скую активность). Реакцию проводят в растворах 0,38—0,39M по H_2SO_4 и 0,25M по HCl.

Отделение Re от основной массы сопутствующих и мешающих элементов (Mo, PO_4^{3-} и др.) осуществляют на стадии разложения (спекания) и последующей экстракции либо ассоциата перренат- иона с этилродамином С из 0,5M H_2SO_4 , либо в виде перренат- иона метилэтилкетонем из сильнощелочной среды (5M NaOH).

Навеску 0,1—2,0 г спекают 2 ч при 650—670 °С с полуторакрат- ным (но не менее 2 г) количеством смеси MgO и KMnO_4 (100 : 1) в присутствии 50—80 мг метабисульфита натрия (для предотвра- щения возможных потерь Re при наличии влаги в анализируемом материале). Остывший спек выщелачивают (50—60 мл) водой и кипятят 5—7 мин. При кипении раствор должен оставаться розо- вым от перманганата калия. С каждой партией проб спекают 2 пробы контрольного опыта, при расчете содержания рения учи- тывают их среднее значение.

Пробу отфильтровывают через фильтр, промытый раствором, содержащим 1 мл 0,1 %-ного KMnO_4 в 400 мл H_2O . Тем же рас- твором промывают и осадок, доводя объем фильтрата до 80— 85 мл.

Далее проводят экстракцию одним из указанных способов.

Экстракция из кислой среды. Розовый раствор пере- носят в делительную воронку, приливают 9 мл 5M H_2SO_4 , 5 мл 0,1 %-ного водного раствора ЭРС и экстрагируют 25 мл толуола в течение 30 с. В сухую делительную воронку переносят пипеткой ор- ганический слой. К водной фазе добавляют еще 25 мл толуола и снова экстрагируют. Органическую фазу присоединяют к первой. Наличие водной фазы в экстракте недопустимо. Рений реэкстраги- руют дважды 5 мл 0,05M H_2SO_4 , сливая водный слой в стакан вместимостью 50 мл. К реэкстракту добавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора KMnO_4 и упаривают до 2—3 мл.

Экстракция метилэтилкетонем из щелочной среды. Фильтрат после выщелачивания упаривают до 15 мл, при- бавляют 13 мл 11,5M NaOH.

Щелочной раствор переводят в делительную воронку, добавляют 2 мл 0,1 %-ного раствора KMnO_4 , 15 мл метилэтилкетона и экстрагируют 1 мин. После отстаивания в течение 15 мин водный слой отбрасывают, а органический промывают 2 раза 5 мл 5М раствором NaOH , содержащим 0,008 % KMnO_4 , и переносят в стакан вместимостью 50 мл. Добавляют 10 мл воды и под инфракрасной лампой выпаривают метилэтилкетон. К оставшемуся водному раствору добавляют KMnO_4 до розовой или бурой окраски и продолжают выпаривать его до 2—3 мл.

Раствор, полученный одним из описанных способов, переносят в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл. Стакан обмывают 9 мл воды при определении рения по графику 1 или 10 мл воды — по графику 2.

В колбу с анализируемым раствором добавляют реактивы в следующем порядке: 2 мл 45 %-ного раствора винной кислоты (график 1) или 0,5 мл (график 2); 2,8 мл 3М H_2SO_4 ; 1,5 мл 0,5 %-ного раствора желатины и 4 мл 0,5 %-ного раствора Na_2TeO_4 . Все реактивы добавляют одновременно во все анализируемые и стандартные растворы. Растворы перемешивают и термостатируют 15 мин при 25 °С. После этого добавляют 1 мл 3М SnCl_2^* и выдерживают в термостате при 25 ± 1 °С 1 ч. Время добавления SnCl_2 в первый раствор регистрируют. В остальные растворы SnCl_2 добавляют с одинаковым интервалом, обычно 3—5 мин. После выдерживания растворов в термостате в течение заданного времени измеряют абсорбцию растворов с теми же интервалами, с какими добавляли олово (II), используя кюветы с толщиной слоя 1 см (график 1) или 3—5 см (график 2), а в качестве раствора сравнения — воду.

Содержание рения определяют по градуировочному графику, построенному по результатам анализа искусственных проб, проведенных через ход анализа. Графики необходимо строить с каждой партией анализируемых проб.

Искусственные пробы готовят следующим образом: в фарфоровые тигли помещают по 1 г пустой горной породы, делают углубление, в которое по каплям добавляют стандартный раствор рения с таким расчетом, чтобы содержание его было от 0 до 0,5 мкг (график 1) или от 0 до 0,1 мкг (график 2), учитывая при этом, что объем стандартного раствора должен быть не более 0,5 мл. Искусственные пробы, приготовленные для построения графика 1, содержат 0; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 мкг Re , для построения графика 2 — 0; 0,005; 0,010; 0,030; 0,050; 0,100 мкг Re , что в пересчете на навеску 1 г составляет соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ % и $5 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ %.

Содержимое тиглей после подсушивания их при комнатной температуре в течение 2—3 сут растирают пестиком в том же тигле, смешивают с MgO , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, далее анализируют, как пробы.

* 170 г SnCl_2 растворяют при нагревании в 120 мл HCl (1,19), после остывания доливают водой до 250 мл и бросают кусочек металлического Sn , хранят в закрытой склянке.

Примечания. 1. Если содержание Re в пробах превышает верхний предел графика 1, то спек после выщелачивания переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Для экстракции отбирают аликвотную часть, доводя объем водой до 80 мл, и далее продолжают по ходу анализа.

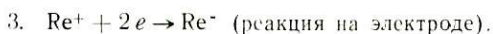
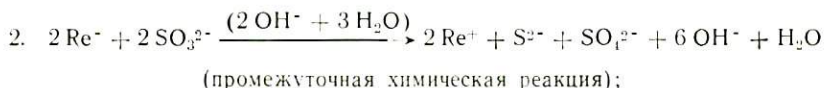
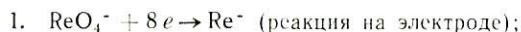
2. Термостатом может служить кристаллизатор (диаметр 40 см), где непрерывно циркулирует вода с заданной температурой, которая подается и отсасывается насосом ультрагермостата марки УТ-15.

7.3.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

7.3.5.1. Определение рения методом полярографии постоянного тока

Методика разработана К. С. Пахомовой и Л. П. Волковой (Инструкция НСАМ № 27-Х) и рекомендована для определения рения в природных объектах различного состава при содержании $1 \cdot 10^{-4}$ —0,5 %. Определение рения основано на способности перренат-иона восстанавливаться на ртутном капаящем электроде в щелочном растворе сульфита натрия. В качестве фона используют 1М раствор Na_2SO_3 (рН 9,5—11). В этом растворе перренат-ион дает одну хорошо выраженную волну с потенциалом полуволны $-1,5$ В.

Электродный процесс восстановления рения протекает по схеме:



Ренид-ион (Re^-), окисляясь сульфитом, вновь участвует в электродном процессе.

Процесс восстановления рения в этом растворе протекает необратимо. Высота полярографической волны перренат-иона пропорциональна его концентрации в пределах от 0,1 до 40 мкг/мл. Определению рения мешают Mo (VI), W (VI), Cu (II), Zn (II), Pb (II), V (V), Ni (III), Se (IV), Te (IV). Влияние указанных мешающих элементов устраняют в процессе спекания анализируемой пробы и при последующем выщелачивании спека водой.

Навеску пробы 0,05—2 г спекают с 1—5 г CaO (MgO) и 0,1 г KMnO_4 . Спек охлаждают, переносят в стакан и заливают 50—60 мл воды, накрывают стеклом и кипятят в течение 1 ч. Раствор с осадком охлаждают и переносят водой в мерную колбу на 100 мл. После отстаивания осадок отфильтровывают. Аликвотную часть фильтрата или весь раствор упаривают до 7—10 мл, а затем переносят в мерную колбу на 25 мл. Прибавляют 2—3 капли 0,1 %-ного спиртового раствора тимолфталена и по каплям 5 %-ный раствор NaOH до перехода окраски индикатора от бесцветной до голубой (рН 9,5—11) и 3 г безводного Na_2SO_3 . Содержимое разбавляют водой до 25 мл, перемешивают и дают отстояться.

Часть прозрачного раствора переносят в электролизер и снимают полярограмму рения в пределах от $-1,2$ до $-1,65$ В (нас. к. э). Содержание рения находят по градуировочному графику, построенному в интервале $2,5-100$ мкг Re в 25 мл.

Для построения градуировочного графика в мерные колбы на 25 мл вводят стандартный раствор рения (0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100 мкг Re), добавляют 10—15 мл воды, 3 г безводного Na_2SO_3 , тимолфталейн, 5 %-ным раствором NaOH доводят кислотность до pH 9,5—11, разбавляют водой до объема 25 мл и полярографируют.

8. ТОРИЙ

8.1. ОБЩАЯ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОРИЯ

Торий принадлежит к числу достаточно распространенных в земной коре элементов, его весовой кларк, по данным А. П. Виноградова, равен $1,3 \cdot 10^{-3} \%$, но элемент рассеян. По общему содержанию он занимает 47-е место, опережая Pb, Sn, W, Mo, Ta и др. Торий — типично литофильный элемент. Для него характерно высокое сродство к кислороду, поэтому содержание Th возрастает при переходе от ультраосновных пород ($5 \cdot 10^{-7} \%$) к кислым ($1,8 \cdot 10^{-3} \%$).

Во всех природных образованиях торий встречается исключительно в кислородных соединениях и только в степени окисления +4. Известно более 100 минералов, содержащих торий. По химическому составу это оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты и титано-тантало-ниобаты. Число собственных минералов тория незначительно, встречаются они редко. К ним относятся: торинит ThO_2 — изоструктурен с UO_2 , CeO_2 , ZrO_2 ; торит ThSiO_4 и его разновидности торогуммит, оранжит и хаттонит, содержат 24—81 % ThO_2 и значительные количества U, Fe, Ca, PЗЭ; чералит (Ca, Th, La) (PO_4) — изоструктурен с монацитом, содержит до 30 % ThO_2 . Потенциальный промышленный интерес представляют первые три. Более многочисленна группа минералов, в которой Th находится в виде примеси. Почти все они содержат PЗЭ, U, Zr и Ca. Постоянная изоморфная связь Th с Ce (IV), U (IV) и Zr обусловлена близостью их ионных радиусов. Содержание Th в некоторых минералах этой группы может достигать до 13 % и более. В виде одного из основных компонентов Th находится в титано-тантало-ниобатах и минералах группы PЗЭ: в эшините содержится до 17 % ThO_2 ; фергусоните — до 5 %; в лопарите — до 0,5 %; в пирохлоре — до 14 %; в монаците — 1,4—28 % ThO_2 (обычно 10—12 %).

Ториевые минералы встречаются в изверженных породах, пегматитах, жилах и россыпях. Последние образуются за счет того, что Th входит в состав минералов, устойчивых к природным химическим воздействиям, поэтому при выветривании горных пород они концентрируются в виде россыпей. Встречаются россыпи торита, торинита, колумбита и монацита.

Основной источник промышленного получения тория — монацитовые пески. Торий извлекают также из комплексных полиметаллических руд, при эксплуатации которых возможно попутное получение ториевых концентратов. В этом случае минералами — носителями тория являются лопарит, пирохлор, фергусонит, самарскит и другие.

Перенос тория природными водами в значительной степени связан с тонкими взвешями. Миграция тория в виде истинных (кар-

бонатные, сульфатные, гумидные комплексы) и коллоидных растворов носит подчиненный характер. Все формы переноса тория малоустойчивы, поэтому повышенные концентрации тория в воде (10^{-5} — 10^{-6} г/л) обнаруживаются очень редко и лишь вблизи от места его выщелачивания из богатых торием пород. Фоновое содержание тория в природных водах составляет не более 10^{-8} — 10^{-7} г/л [35].

8.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТОРИЯ

Торий — второй элемент семейства актиноидов, расположенного в третьей группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 90, атомная масса 232,038, атомный радиус 0,180 нм, ионный радиус Th^{4+} 0,095 нм.

Известно шесть природных изотопов тория (табл. 14).

Несмотря на общность химических свойств изотопов тория, геохимическое поведение их различно. Природный торий составляют изотопы с массовыми числами 232 и 228. Первый из них является родоначальником ряда радиоактивного распада тория, второй ге-

Таблица 14

Радиоактивные характеристики природных изотопов тория [32, 39]

Изотоп	Период полураспада	Вид излучения	Энергия излучения, МэВ	Ряд радиоактивного распада
^{232}Th	$1,39 \cdot 10^{10}$ лет	α	3,98 4,01	Тория
^{228}Th (RdTh)	1,89 года	α	5,33 5,42	„
^{234}Th (UX ₁)	24,1 сут	β γ	0,103 0,193	Урана — радия
^{230}Th (Io)	$7,52 \cdot 10^4$ лет	α	4,61 4,68	Урана — радия
^{231}Th (UY)	25,5 ч	β	0,138 0,218 0,302	Урана — актиния
^{227}Th (RdAc)	18,7 сут	α	5,72 5,76 5,99	„ „

нетически связан с ним и входит в состав этого ряда. Содержание ^{228}Th в природной смеси изотопов составляет всего $1,37 \cdot 10^{-8} \%$, поэтому считают, что природный торий практически состоит из одного изотопа ^{232}Th . Он является носителем всех аналитических и геохимических свойств этого элемента.

Изотопы ^{230}Th и ^{234}Th принадлежат к семейству урана, а ^{231}Th и ^{227}Th входят в состав семейства актиноурана, поэтому геохимически эти четыре изотопа связаны с природным ураном, а не с торием.

Интерес для аналитической химии представляют ^{232}Th и ^{230}Th , или Io , а также продукты распада ториевого ряда — Tn , ThV и изотоп свинца ^{208}Pb . Отношение $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ может характеризовать абсолютный геологический возраст исследуемых объектов, а отношение $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ позволяет судить о миграции радиоактивных элементов в урановых рудах, поскольку ионий генетически связан с радиоактивным рядом урана — радия. Радиоактивные свойства продуктов распада ториевого ряда — Tn и ThV — используют для радиометрического определения общего содержания тория, так как большой период полураспада ^{232}Th затрудняет определение элемента по его первичному альфа-излучению.

Из искусственно полученных изотопов тория значение имеет лишь ^{233}Th , используемый иногда для определения тория нейтронно-активационным методом.

Торий принадлежит к семейству актиноидов, которое является более тяжелым аналогом семейства лантаноидов. Для обоих семейств характерно сходство строения электронных слоев, связанное с заполнением электронами f -уровня, и близость ионных радиусов. Это обуславливает сходство физических и кристаллохимических свойств представителей семейств и аналогию их поведения в химических реакциях. Конфигурация внешних электронов свободного тория сверх структуры радона описывается как $5f6d7s^2$. Для электронов $5f$ -уровня характерна близость энергии связи с $6d$ - и $7s$ -электронами, благодаря чему они также могут участвовать в образовании валентных связей. В соответствии с этим элемент может иметь три степени окисления: +2, +3, +4. Практическое значение имеет только торий (IV), соединения тория (II, III) неустойчивы. В высшей степени окисления торий проявляет большое химическое сходство с Zr , Hf , Ti . Для тория характерна высокая химическая активность.

Ионы тория отличаются сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений, поэтому состояние Th в растворе определяется кислотностью среды и характером присутствующих анионов. При pH 3 торий находится в растворе в виде гидратированных, но не гидролизованных ионов $[\text{Th} \cdot n \text{H}_2\text{O}]^{4+}$. Повышение pH приводит к гидролизу, гидролиз протекает с образованием полимерных ионов. Гидроксид тория начинает осаждаться при pH более 3,6. Начало осаждения почти не зависит от концентрации Th и характера аниона кислоты. Заканчивается выделение ионов тория из раствора при pH 6,2. $\text{PR}_{\text{Th}(\text{OH})_4} = 8 \cdot 10^{-54}$ [33].

При pH менее 3 анионы кислоты оказывают конкурирующее действие молекулам воды, образуя ацидокомплексные соединения. Нитратные комплексы состава 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 существуют в среде до 2,5M по HNO₃, в более кислых растворах доминирует [Th(NO₃)₄]⁰, а при концентрации выше 6M по HNO₃ — [Th(NO₃)₆]²⁻. В 0,025—0,5M растворах H₂SO₄ торий образует комплекс [Th(SO₄)₂]²⁺, в 1—2M растворах H₂SO₄—[Th(SO₄)₂]⁰. Анионные комплексы характерны для слабокислых сред (pH 2—4). В солянокислых растворах существуют комплексы только катионного типа (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3) в отличие от многих элементов, которые в 1—12M растворах HCl способны давать устойчивые комплексы анионного характера. В растворах HF, H₃PO₄ и HClO₄ также имеет место комплексообразование тория. Прочность комплексов убывает в ряду F⁻, IO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, Cl⁻.

Комплексообразование тория с анионами минеральных кислот необходимо учитывать при проведении анализа, так как оно может влиять на полноту осаждения тория в виде малорастворимых соединений, нарушать ионообменное разделение, подавлять образование окрашенных комплексов.

В слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах, содержащих избыток карбонат- или бикарбонат-ионов, торий находится в виде растворимого анионного комплекса состава [Th(CO₃)₅]⁶⁻. Примерно в тех же средах в присутствии избытка оксалата аммония (калия, натрия) образуется [Th(C₂O₄)₄]⁴⁻. В области pH 4—10 имеет место комплексообразование тория с винной, лимонной, молочно-й и другими оксикислотами.

ЭДТА взаимодействует с ионами тория в молярном соотношении 1 : 1, рК 23,2. Комплекс образуется в кислых средах и существует в растворах до pH 10.

Методы определения

Основным направлением в развитии аналитических методов определения радиоактивных элементов, в том числе тория, является использование физических методов анализа. Последние позволяют успешно решать задачу определения тория в минеральном сырье, т. е. в объектах сложного химического и минералогического состава. Химические методы не утратили своего значения и наряду с физическими широко используются в практике анализа.

Радиометрические методы. Массовые радиометрические методы определения тория основаны на результатах измерения интенсивности бета- или гамма-излучений продуктов его распада, так как первичное альфа-излучение ²³²Th обладает малой интенсивностью [15, 48].

Обязательное условие радиометрического определения Th по продуктам распада — наличие радиоактивного равновесия. Практически оно всегда существует, так как торийсодержащие минералы трудно поддаются природным воздействиям, а нарушенное равновесие восстанавливается примерно через 70 лет. Определение тория без разрушения образца возможно только по результатам ком-

бинированных измерений, позволяющих учесть мешающее влияние других радиоактивных изотопов (U, Ra, K). Для этого используют различные сочетания бета- и гамма-измерений.

Основой гамма-спектрометрического метода раздельного определения радиоактивных элементов при их совместном присутствии является различие в спектральном составе их гамма-излучения. Для определения тория удобно измерять гамма-излучения с энергией 240 кэВ. Здесь наблюдается максимум энергии гамма-излучения, соответствующий ThB.

Определение тория в рудах, породах и минералах по гамма-излучению ThB является многокомпонентным. Одновременно с Th необходимо определять U, Ra и K, чтобы учесть их вклад в результаты измерения.

Предел обнаружения тория по фотопику ThB $(1-1,5) \cdot 10^{-4} \%$. Определение проводят в порошковых пробах с использованием сцинтилляционных или полупроводниковых гамма-спектрометров.

Метод применим при исследовании комплексных урано-ториевых руд с нарушенным радиоактивным равновесием в ряду урана и при анализе слаборадиоактивных горных пород. В первом случае определяют Th, U, Ra, во втором — Th, U, Ra, K.

К недостаткам метода следует отнести зависимость результатов определения от соотношения радиоактивных элементов (Th, U, Ra) и калия в пробах и необходимость использования больших навесок (более 100 г). Метод широко применялся в аналитической практике в прошлые годы, в настоящее время он уступил место новому, более прогрессивному рентгеноспектральному анализу, который лишен указанных выше недостатков.

Определение Th по измерениям интегрального бета-гамма-излучения применяют при анализе равновесных урано-ториевых руд. Мешает определению нарушение радиоактивного равновесия между U и Ra и между Rn и RdE, а также большое содержание калия в пробах (более 3 %). Метод имеет ограниченное применение, так как обладает низким пределом обнаружения ($5 \cdot 10^{-2} \%$).

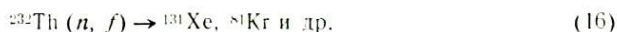
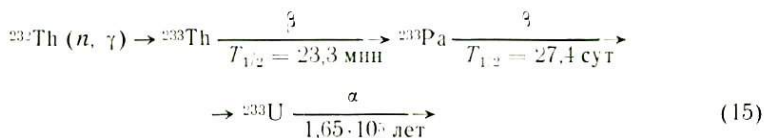
Определение тория эманационным методом (по равновесному с ним ThX) проводят путем измерения альфа-излучения торона, выделяющегося при распаде ThX. Для этого пробу необходимо перевести в раствор и отделить ряд сопутствующих элементов. Результаты определения ThX могут быть завышены при высоком содержании урана вследствие влияния актинона и радона и неполном отделении RdTh (^{228}Th). Определение тория по торону в горных породах и рудах возможно при содержании тория от 0,002 % и более. В настоящее время метод имеет ограниченное применение, может быть использован как один из контрольных.

Альфа-спектрометрический метод используют для определения изотопных отношений. Изотопы тория определяют по первичному альфа-излучению после выделения их в радиохимически чистом виде. При отделении изотопов тория от сопутствующих элементов, урана и радия используют методы соосаждения, ионообменную хроматографию и экстракцию. Препараты для радиометрических измерений готовят методом электроосаждения на полированных

дисках, которое проводят из оксалатной среды или из растворов комплексона III, обеспечивающих дополнительное отделение изотопов тория от посторонних альфа-излучателей.

Измерения выполняют на альфа-спектрометрах высокой разрешающей способности, что позволяет количественно идентифицировать каждый изотоп тория. Исследования радиоактивных и радиогенных изотопов и их соотношений широко используют для решения вопросов геохронологии, выяснения рудного генезиса, изучения характера миграции элементов и изотопов.

Нейтронно-активационный метод. При облучении природного тория потоком тепловых нейтронов могут иметь место две реакции:



Обе реакции положены в основу методов определения тория [48]. Используя реакцию 15, содержание Th обычно находят по ${}^{233}\text{Pa}$ (фотопик 312 кэВ). Определение по ${}^{233}\text{Th}$ более чувствительно, но менее удобно из-за малого периода распада и существенных помех со стороны урана. Образующийся по реакции ${}^{238}\text{U} (n, \gamma) {}^{239}\text{U} \xrightarrow[23,5 \text{ мин}]{\beta} \rightarrow$ изотоп ${}^{239}\text{U}$ обладает аналогичными с ${}^{233}\text{Th}$ ядерными свойствами (вид излучения и его энергия) и затрудняет определение последнего. Определению ${}^{233}\text{Pa}$ мешают ${}^{51}\text{Cr}$, ${}^{169}\text{Y}$, ${}^{239}\text{Np}$, ${}^{59}\text{Fe}$, ${}^{46}\text{Sc}$, ${}^{140}\text{La}$. Помехи со стороны этих элементов устраняют экстракцией и осаждением. Нейтронно-активационное определение тория по протактинию является одним из самых чувствительных, $C_n = 2 \cdot 10^{-7} \%$. Метод используют для определения тория в слаборадиоактивных пробах (ультраосновные породы, метеориты).

Определение тория по следам от осколков деления (реакция 16) осуществляют по регистрации и подсчету на детекторе плотности следов от осколков деления ядер ${}^{232}\text{Th}$, возникающих при облучении исследуемого образца потоком нейтронов широкого энергетического спектра. Одновременно с торием определяют уран, так как в этих условиях делению подвергаются также ядра ${}^{238}\text{U}$ и ${}^{235}\text{U}$. Нижняя граница определяемых содержаний Th равна $n \cdot 10^{-5} \%$. Помимо количественного определения урана и тория метод позволяет также изучать характер пространственного распределения обоих элементов и степень приуроченности их к тем или иным минералам и микроструктурам. Метод применяют при геохимических исследованиях [48].

Рентгеноспектральный метод. В практике анализа минерального сырья используют в основном флуоресцентный вариант метода. Рентгеновский спектр флуоресценции тория содержит линии K-, L-, M-серий, потенциалы возбуждения их соответственно равны 109; 20,5; 5,17 кэВ.

Торий определяют по линиям *L*-серии. В качестве аналитической обычно используют L_{α_1} -линию Th ($\lambda=0,0953$ нм) как наиболее интенсивную. Линии *M*-серии лежат в длинноволновой области спектра, поэтому сильно поглощаются воздушной средой. Для возбуждения линий *K*-серии требуется высокое напряжение, подаваемое на рентгеновскую трубку. Влияние состава пробы на интенсивность флуоресцентного излучения тория учитывают по способу стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки [21, 36] или по способу внутреннего стандарта [22]. Первый является весьма эффективным при анализе горных пород, второй — при анализе руд и технологических продуктов. Нижние границы определяемых содержаний соответственно равны $(3-5) \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ %. Возможности рентгеноспектрального определения Th могут быть расширены до $C_n=5 \cdot 10^{-5}$ % за счет предварительного концентрирования (сорбция на силикагеле и др.). Метод широко используется в практике анализа минерального сырья благодаря высокой чувствительности определения, хорошей воспроизводимости и экспрессности.

Спектральный метод. Торий — труднолетучий элемент, и спектральным методом его обычно определяют путем испарения проб из канала угольного электрода. Источником возбуждения служит электрическая дуга постоянного или переменного тока. Эмиссионный спектр тория отличается значительной сложностью, содержит большое число линий слабой интенсивности, поэтому определение возможно только на спектрографах с линейной дисперсией не хуже 0,4 нм/мм. Наиболее чувствительными являются линии 232,692; 259,705; 275,217; 283,730; 284,282; 287,041 нм. Чаще других используют линии II 283,730; 287,041; 329,174. Чувствительность определения невысока и составляет 0,1—0,01 % [38]. Снижение значений C_n до 10^{-3} % достигается за счет химического концентрирования.

Сложность и непостоянство состава природных объектов сильно затрудняют анализ. Эмиссионный спектральный метод довольно редко используют для определения тория, так как он уступает другим методам по чувствительности и трудоемкости.

Спектрографически торий обычно определяют одновременно с РЗЭ, Y и Sc.

Возможно также атомно-абсорбционное определение тория. Однако метод имеет те же недостатки, что и эмиссионный спектральный (низкий предел обнаружения и значительные сложности определения в присутствии La, Pr, Nd, Y, Zr и др.), и в анализе минерального сырья не применяется.

Гравиметрический метод. Для осаждения тория в виде труднорастворимых соединений используют органические и неорганические реагенты, в том числе гидроксид аммония, пиридин, уротропин, шавелевую кислоту, оксихинолин, фениларсоновую кислоту и т. д. Вследствие непостоянства состава выделенных осадков весовой формой обычно служит оксид тория, который получают прокаливанием указанных выше соединений при 950—1100 °С. Реагенты малоселективны, поэтому гравиметрические методы дли-

тельны и трудоемки. В силу этого они утратили свое значение в анализе. Практически используются только для определения Th в его соединениях и для установления титра стандартных растворов.

Титриметрический метод. Прямые методы титриметрического титрования получили развитие с появлением комплексонометрии. Наиболее широко в качестве титранта используют ЭДТА. Определение проводят в области pH 1,6—3,4 [33]. Предварительное отделение сопутствующих элементов Ti, Zr, Fe и др. обязательно. При анализе природных объектов метод не применяется в силу малого значения $C_n = 0,1 \%$ и невысокой избирательности.

Фотометрический метод. Описано несколько десятков реагентов различных классов, пригодных для фотометрического определения тория. Это оксикетоновые красители (морин, ализарин, ПАН, ПАР), красители трифенилметанового ряда (ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатахиновый фиолетовый), азосоединения, содержащие остаток мышьяковой кислоты (торон, арсеназо I, арсеназо II, арсеназо III и аналоги последнего) и др. Реагенты группы торона — арсеназо оказались наиболее перспективными для определения тория в природных объектах [39, 19]. По своим аналитическим характеристикам (избирательность, чувствительность) они выгодно дополняют друг друга, поэтому разработанный на их основе комплекс фотометрических методов позволяет определять Th в широком диапазоне содержаний (0,0001—10 % Th) при больших вариациях состава. С тороном реакцию проводят при pH 0,7—1,2, коэффициент молярного поглощения $\epsilon = 1 \cdot 10^3$; с арсеназо I — при pH 1,3—3, $E = 23 \cdot 10^3$; с арсеназо II — в 0,2—0,4M HCl, $E = 20 \cdot 10^3$; с арсеназо III в 3,5—6M HCl, $E = 130 \cdot 10^3$. Цветные реакции недостаточно специфичны; подобно торю реагируют U (IV, VI), Zr, PЗЭ и др., поэтому отделение проводят после отделения от сопутствующих элементов.

Способы отделения и выбор реагента определяются химическим составом анализируемых объектов и содержанием в них тория. Микрограммовые количества тория определяют с арсеназо III, торон используют при высоком содержании PЗЭ и урана, арсеназо II — в присутствии PЗЭ и фосфора, и все три (арсеназо I, арсеназо II и торон) равнозначны при определении высоких концентраций тория в пробе (более 0,5 %). Фотометрический метод занимает ведущее место среди химических методов определения тория как наиболее точный, быстрый и производительный.

Методы отделения и концентрирования

Используют осаждение, экстракцию и ионный обмен. Основное внимание обращают на отделение от PЗЭ, Zr, U, которые являются постоянными спутниками и в силу близости химических и физических свойств часто реагируют подобно торю, мешая его определению.

Осаждение. Выделение тория в виде труднорастворимых соединений — наиболее широко применяемый прием при анализе

природных материалов. Торий выделяют путем осаждения гидроксида, фторида, оксалата, иодата, а также в виде солей органических кислот. В анализе минерального сырья осаждение связано в основном с выделением низких концентраций тория, поэтому оно проводится в присутствии коллектора. В качестве последнего используют соответствующие труднорастворимые соединения Са, Hg и Fe.

Гидроксид тория выпадает при действии NH_4OH , NaOH (или KOH) и слабых органических оснований (уротропин, пиридин) на растворы солей тория. Осадок легко растворим в кислотах, нерастворим в щелочах. При нагревании выше 470°C теряет воду и переходит в ThO_2 . Аммиаком торий отделяют от Cu, Zn, Ni, Co, Ag, Ca, Mg; растворами едких щелочей — от Al, Mo, W, P, F, S. Гидролитическое выделение мало селективно: вместе с торием осаждаются Fe, Zr, U, Ti, PЗЭ и др. Микроколичества тория соосаждаются с $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Соосаждение имеет место при pH 5—8 и pH более 12. В области pH 8—10 оно может падать до 50 %, видимо, вследствие образования растворимых карбонатных комплексов. Препятствуют осаждению также фосфаты, сульфаты и другие маскирующие торий вещества. Наиболее эффективно Th соосаждается с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при pH 5—5,5 [19].

Фторид тория количественно выделяется из растворов, содержащих до 20 % HF. Он мало растворим в воде (0,17 мг/1000 г H_2O) и минеральных кислотах, однако в присутствии комплексообразователей тория и фтора [H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , NaHCO_3] растворяется легко. При слабом прокаливании теряет воду и незначительное количество фтора, при нагревании выше 1000°C переходит в оксид. Осаждение ThF_4 применяют для отделения от Fe, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, W и других элементов. Соли щелочных металлов мешают разделению, поэтому их необходимо предварительно удалить, осадив аммиаком гидроксиды Fe, Ti, Zr, Th. Вместе с торием осаждаются фториды PЗЭ, Sc, U (IV), Ce (IV), Ca. В качестве коллектора используют кальций или PЗЭ.

Выделение оксалата тория используют для отделения от Ti, Zr, Fe, Al, Nb, Ta и других элементов. Осаждение макроколичеств тория проводят из 3—5 %-ных растворов HCl, отделяются также Ca, Mg, Ba, Sr. Микрограммовые содержания тория осаждают при pH 2—4, соосадитель — кальций. В обоих случаях вместе с торием выделяются оксалаты PЗЭ, U (IV) и Sc. Оксалат тория нерастворим в воде (0,017 мг/1000 г H_2O) и щавелевой кислоте, заметно растворим в присутствии минеральных кислот (более 2M HCl, HNO_3), легко растворим в $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, из которого снова выделяется при добавлении кислоты. $\text{PP}_{\text{Th}(\text{C}^{2}\text{O}_4)_2} = 1,1 \cdot 10^{-25}$.

Выделение иодата тория применяют для отделения от PЗЭ. В присутствии значительного избытка осадителя количественное выделение наблюдается из сильноокислых растворов, содержащих до 6M HNO_3 . Вместе с торием осаждаются Zr, Ti, Ce (IV), U (IV). Выделение более селективно, если осаждение проводят в присутствии комплексообразователей (щавелевая или винная кислота и H_2O_2) из 0,5—2M HNO_3 . Отделяют PЗЭ, Ti, Zr, Bi, Ce, U, Nb,

Ta, Fe, Al и другие элементы. Носитель — иодат ртути (II).
 $ПР_{Th(10)} = 2,5 \cdot 10^{-15}$.

В практике анализа природных объектов редко ограничиваются одним приемом отделения тория от сопутствующих элементов, часто используют их сочетание. Так, осаждение тория в виде иодата, а затем оксалата позволяет отделить его практически от всех элементов. Применяют также осаждение с последующим ионообменным отделением или экстракцией и другие комбинации.

Хроматография. Отделение тория от сопутствующих элементов методом ионообменной хроматографии успешно проводят в растворах HNO_3 , H_2SO_4 и HCl с использованием катионообменных и анионообменных смол [19].

При концентрации 6—8М HNO_3 торий прочно удерживается на анионитах. Достигается отделение от U, Zr, PЗЭ, Fe, Al, Cr, Co, Mn, Zn и многих анионов. Мешают разделению фосфат-ионы.

В растворах H_2SO_4 при pH 2—2,5 торий количественно поглощается сильноосновными анионитами типа АВ-17. Отделение от PЗЭ, Mn, Fe, Al, Mg, Cu, Co Ni, Zn, Cd, Pa, Zr, U не вызывает затруднений. Фосфат-ионы препятствуют сорбции тория.

В среде 1—12М HCl торий не поглощается анионитами. Отделение тория с использованием анионного обмена основано на том, что Ti, Sn, Cd, Zr, Hf, U (VI), Zn, Co, Mn, Bi и другие элементы прочно удерживаются анионитом АВ-17, а торий оказывается в вытекающем растворе. Вместе с Th будут находиться PЗЭ, Al, Ni, Ca, Mg. Разделение проводят в 6—8М HCl . В среде 0,1—4М HCl торий поглощается катионитами. Сорбцию проводят на смоле КУ-2 из 1—3М HCl . Достигается практически полное отделение от всех сопутствующих элементов. Мешает сорбции присутствие фторидов в растворе.

Наиболее перспективным для аналитических целей является катионный обмен.

Экстракция. Для отделения тория от сопутствующих элементов его экстрагируют в виде внутрикомплексных соединений с 8-оксихинолином, купферомом, α -нитрозо- β -нафтолом или в виде азотнокислой соли кетонами (оксид мезитила, метилизобутилкетон и т. д.) и эфирами фосфорных кислот (ТБФ, ди-2-этилгексилфосфорная кислота). Извлечение тория в виде нитрата более селективно, поэтому применяется шире. При анализе природных объектов предпочтительнее отдавать методам с использованием ТБФ. Экстракцию проводят из 0,1—1М HNO_3 , отделяют K, Na, Ca, Mg, Ba, Al, Fe, Ti, PЗЭ, Mn, Cu, Cr, Ni и другие элементы. Вместе с торием экстрагируются U, Zr, Ce.

Способы вскрытия

Силикаты тория (торит, ураноторит, оранжит, ортит и др.) разлагают многократным упариванием с HCl (1,19). Оксиды (торианит, ураноторианит) и фосфаты (монацит, ксенотим) вскрываются при этом не полностью.

Торианит, ураноторианит и разновидности циркона, богатые радиоактивными элементами, хорошо переходят в раствор при действии H_2SO_4 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Монацит, ксенотим и другие фосфаты вскрывают дымлением с H_2SO_4 или HClO_4 . Использование последней более удобно, так как исключается возможность образования труднорастворимых сульфатов. Некоторые минералы группы сложных оксидов, например редкоземельные тантало-ниобаты, разлагают одной HF , позволяющей отделить Nb, Ta, Zr, Ti от фторидов Th, PЗЭ, U (IV) и Sc. Низкую растворимость фторидов Th, PЗЭ и Ca в разбавленных растворах HF используют также для отделения Th от основной массы сопутствующих элементов при анализе силикатных горных пород.

Если состав минералов—носителей тория неизвестен, породу следует растворить полностью. Для этого используют HF в смеси с HNO_3 , HCl или H_2SO_4 . Неразложившийся остаток доплавляют. Сплавление является более эффективным способом перевода тория в раствор. В качестве плавней рекомендуют использовать NaHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KHF_2 , смеси Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взятые в различных соотношениях, а также NaOH , KOH и Na_2O_2 . Среди названных плавней предпочтение следует отдать последнему. Сплавлением с Na_2O_2 разлагаются все трудновскрываемые торийсодержащие минералы (цирконы, титано-тантало-ниобаты и др.). Выщелачивание плава водой позволяет провести гидролитическое отделение тория от кремнекислоты, фосфатов, фторидов и сульфатов, как правило, мешающих последующим операциям отделения Th от сопутствующих элементов. Монацит и другие торийсодержащие фосфаты также целесообразно разлагать сплавлением с Na_2O_2 .

При выполнении анализа из больших навесок (5 г и более) сплавлению предшествует спекание пробы с NH_4F для удаления основной массы кремнекислоты [см. 11.1].

8.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

8.3.1. РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ [15, 27]

8.3.1.1. Определение тория, урана, радия и калия по спектрометрическим гамма-измерениям

Методика рекомендована для определения тория, урана, радия и калия в горных породах с кларковыми и близкими к ним концентрациями радиоактивных элементов («Определение радиоактивных элементов (уран, радий, торий, калий) в горных породах спектрометрическим методом». М., Мингео СССР, 1973). Методика основана на одновременном дифференциальном измерении гамма-излучения пробы в различных энергетических интервалах (в кэВ): для урана (UX_1) 930; для тория (ThB) 240; для радия (RaB) 350; для калия (^{40}K) 1460.

При этих условиях в каждом измерении максимально выделяется излучение одного из определяемых элементов. По четырем измерениям пробы составляют систему четырех уравнений, решение которых позволяет определить содержание U, Th и K.

8.3.1.2. Определение тория, урана и радия по спектрометрическим гамма-измерениям в сочетании с интегральными бета-измерениями

Методика рекомендована для определения тория, урана и радия в урано-ториевых рудах с нарушенным радиоактивным равновесием в ряду урана в интервале 0,02—1,0 % урана; 0,01—1,0 % радия (в процентах равновесного урана); 0,03—0,5 % тория при содержании калия не более 3 %. Уран определяют по измерениям бета-излучения пробы в насыщенных слоях (слой пробы 10—12 мм). Радий и торий определяют по измерениям гамма-излучения в области энергии 350 кэВ (фотопик RaВ) и 240 кэВ (фотопик ThВ). Выбор условий гамма-измерений аналогичен предыдущему (см. раздел 8.3.1.1). Бета-излучение регистрируют в интегральном режиме.

8.3.1.3. Определение тория и урана по интегральным бета-гамма-измерениям

Методика рекомендована для определения тория и урана в равновесных урано-ториевых рудах с содержанием радиоактивных элементов от $5 \cdot 10^{-3}$ % до нескольких процентов в навесках пробы от 30 до 300 г. Анализ выполняют по измерению общего бета- и гамма-излучения на установках, позволяющих вести измерения одновременно по двум каналам. В установках используют газоразрядные счетчики, собранные в группы, или сочетание сцинтилляционного гамма-счетчика с газоразрядными бета-счетчиками. Конструктивно они отличаются друг от друга количеством, типом и расположением счетчиков.

8.3.2. ЭМАНАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

8.3.2.1. Определение тория по торону

Методика рекомендована для определения тория по ThX в горных породах и рудах при содержании от 0,002 до 1 %. Методика основана на измерении количества торона, выделяющегося при распаде ThX из пробы, переведенной в раствор. Способы перевода пробы в раствор при определении тория аналогичны тем, которые используются для определения ^{226}Ra (см. раздел 10.3.2). Если в исследуемой пробе необходимо определить ^{226}Ra и торий по ThX, то в полученном растворе сначала определяют ThX а затем ^{226}Ra .

Вследствие малой продолжительности жизни ($T_{1/2} = 54,5$ с) торон измеряют в проходящей струе воздуха. Количество Th опреде-

ляют, сравнивая эффект, регистрируемый измерительным прибором от исследуемой пробы и стандартного раствора тория.

При многих способах переведения изотопов радия в раствор в него часто попадает $RdTh$ (изотоп тория ^{228}Th), присутствие которого трудно учесть. Поэтому определять ThX в растворе необходимо как можно скорее после его приготовления. Обычно производится не менее двух измерений: первое сразу после окончания химической обработки пробы, а второе не позднее чем через 15 ч. В этом последнем случае поправка на распад ThX не превышает 5 %, и ошибка за счет неполного отделения $RdTh$ составляет 1—2 %.

Учесть количество $RdTh$, присутствующего вместе с ThX , можно, если в течение нескольких дней после приготовления раствора измерять содержание ThX и способом наименьших квадратов расчитать отдельно содержание ThX и $RdTh$.

Результаты определений ThX в пробах с высоким содержанием урана могут быть завышены вследствие влияния актинона и радона. Чтобы практически полностью исключить влияние актинона, в схему установки между барботером и камерой обязательно включают дополнительный сосуд (склянку Дрекселя) объемом 0,5 л, проходя через который актинон полностью распадается.

Влияние Rn при измерениях Tn заметно, если содержание радия в исследуемом растворе больше $1 \cdot 10^{-9}$ г. В подобных случаях необходимо ввести поправку на Rn , предварительно прокалибровав установку по радю. Для этого берут стандартный раствор с содержанием радия не менее 10^{-8} г и измеряют скорость счета импульсов от выделяемого из раствора Rn в тех же условиях, что от Tn . По полученным данным рассчитывают поправку на Rn (по простой пропорции), которую вносят в измерения по торону, вычитая ее из показаний прибора.

После калибровки установки по радону всю систему продувают, чтобы в ней не остался Rn . Измерения по Tn следует начинать спустя несколько часов, когда распадется активный налет на стенках камеры. При длительных измерениях растворов по Tn на стенках измерительной камеры может накопиться некоторое количество ThB и ThC ; последний является альфа-излучателем и может вызвать увеличение измеряемой альфа-активности.

Активность накопившегося ThC можно учесть, если дополнительно измерить альфа-активность камеры через 5 мин после прекращения продувания воздуха, когда Tn и ThA полностью распадутся, и измеренную активность можно принять за естественный фон камеры.

Для измерения Tn используют установку, состоящую из альфа-радиометра со сцинтилляционной камерой и последовательно соединенной с ней осушителем, склянкой Дрекселя, барботером со стандартным раствором (или пробой), реометром, стеклянной бутылкой вместимостью 2—5 л и воздуходувкой.

Измерение стандартного раствора, пробы и фона производят в строго идентичных условиях при одной скорости продувания

воздуха. Чувствительность установки определяют по результатам измерения стандартного раствора два раза в день: в начале и конце работы; естественный фон измеряют после измерения каждой пробы. Содержание ThX в пробе C_{ThX} в граммах равновесного тория на 1 г породы вычисляют по формуле

$$C_{ThX} = C_s N_{пр} / [N_s P \cdot \exp(-\lambda t)],$$

где C_s — содержание Th в стандартном растворе, г; $N_{пр}$, N_s — соответственно скорости счета импульсов от пробы и ториевого стандарта, имп/мин; P — масса пробы, г; $\exp(-\lambda t)$ — поправка на распад ThX; λ — постоянная распада ThX, ч; t — время с момента отфильтрования раствора после выделения до момента измерения, ч. Выполнение определения подробно изложено в работе Е. И. Железновой и др. [15].

8.3.3. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Методика рекомендована для определения тория в горных породах и минералах при содержании $2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ %. Определение Th проводят в ходе многоэлементного анализа. Из той же навески возможно определение еще 23 элементов, в том числе U, Sc, Sm, Hf, Fe, La, Ce и др. Торий определяют по изотопу протактиния ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ дн.), образующемуся из тория в результате ядерной реакции на тепловых нейтронах. В качестве аналитического фотопика используют линию с энергией 312 кэВ. Гамма-излучение ^{233}Pa измеряют на многоканальном гамма-спектрометре с полупроводниковым коаксиальным Ge(Li)-детектором.

Определению мешают изотопы элементов, обладающие энергией излучения, близкой к энергии излучения ^{233}Pa , такие, как ^{51}Cr (320 кэВ), ^{169}Yb (308 кэВ), ^{239}Np (316 кэВ), и фон от радионуклидов, имеющих жесткое гамма-излучение, например ^{59}Fe , ^{46}Sc , ^{140}La и т. п.

Хром (VI) отделяют от протактиния, осаждая последний с гидроксидами Fe, Ti, Zr, Th, PЗЭ. Вместе с Cr (VI) в водную вытяжку переходят P, Si, Al, K, Na, Rb, Cs и др. Для отделения Pa от элементов, находящихся в осадке гидроксидов, его экстрагируют 30 %-ным раствором ТБФ из 10М HCl с последующей рекстракцией 0,1М HCl. Одновременно с протактинием экстрагируются Fe, Sc, Hf. Протактиний и гафний затем отделяют от Fe и Sc осаждением фениларсоновой кислотой из 3М HCl, так как комптоновский фон излучения Sc и Fe мешает их определению. Осадок фениларсонатов поступает на измерение гамма-излучения изотопов ^{233}Pa и ^{181}Hf . Содержание тория в пробах рассчитывают относительно образцов сравнения, проведенных через ход анализа. В качестве образца сравнения используют СОС с установленным содержанием определяемого элемента порядка сотых долей процента. Выполнение определения и расчет содержания аналогичны описанному для гафния (раздел 3.3.3.1).

8.3.4.1. Определение тория по способу стандарта-фона

Методика разработана С. С. Лениным, И. В. Сериковым (Инструкция НСАМ № 81-РС. М., 1969 г.) и рекомендована для определения тория в широко распространенных типах горных пород при содержании 0,0005—5 %, причем содержание Bi, U, Pb, Rb, Sr, Zr, U, Mo и Y в пробе не должно быть более 3 %.

Торий определяют по интенсивности флуоресцентной L_{α_1} -линии Th, возникающей при облучении пробы смешанным первичным излучением, источником которого служит рентгеновская трубка с молибденовым анодом.

Применение Mo-анода обеспечивает интенсивное излучение L_{α_1} -линии Th ($\lambda=0,0953$ нм), а некогерентное рассеяние K_{α_1} -линии Mo ($\lambda=0,0731$ нм) позволяет учитывать влияние состава пробы на интенсивность аналитической линии тория [21, 36]. Этот же параметр используют для нахождения фона на аналитической линии тория. Измерения проводят на рентгеновских флуоресцентных анализаторах типа АРФ (АРФ-4М, АРФ-6), укомплектованных трубкой с молибденовым анодом; торий определяют по методу измерения в насыщенных слоях. Прямая пропорциональная зависимость интенсивности линии от содержания тория в пробе сохраняется до 1—2 %, при концентрации выше указанной линейная зависимость нарушается. В первом случае расчет содержания Th ведут по формуле (19), во втором — по формуле (20). Коэффициент m в формуле (20) находят по результатам измерения стандартного образца с содержанием Th ~ 5 %. Пересчетный коэффициент прибора K в формулах (19), (20) находят по результатам измерения образца сравнения по формуле (23). В качестве образца сравнения используют отраслевые или государственные стандартные образцы с аттестованным содержанием порядка 0,3—0,5 % Th.

Определению Th мешают Bi, U, Pb, Sr, Rb, Zr, Nb, Mo и Y. Влияние указанных элементов обусловлено частичным наложением характеристического излучения этих элементов на аналитическую линию тория или избирательным поглощением некогерентного излучения (Zr, Y), в силу чего результаты определения Th будут завышены. Исключение составляет иттрий. Он, как и Zr, поглощает некогерентное излучение, однако фактор наложения шлейфов K_{α_1, β_2} -линии Y на некогерентно рассеянную K_{α} -линию Mo доминирует, что приводит к получению заниженных результатов. Примерные абсолютные ториевые эквиваленты ($\mathcal{E}_{абс}$), рассчитанные для 1 % мешающего элемента в пробе, равны (в %) для Bi — 0,5; U — 0,001; Pb — 0,003; Rb — 0,002; Sr — 0,002; Zr — 0,0004; Nb — 0,0003; Mo — 0,0003; Y — 0,002. Относительные ториевые эквиваленты ($\mathcal{E}_{отн}$) равны (в %) для Bi — 50; U — 2,5; Pb, Sr, Rb — 10; Zr, Nb, Mo более 1; Y — 7. Численное значение ториевых эквивалентов можно считать прямо пропорциональным содержанию мешающего элемента в интервале от 0 до 3 %. Поэтому влияние мешающего элемента в интервале от 0 до 3 %.

шающего элемента может быть учтено в формуле расчета содержания тория, если его концентрация меньше 3 %. Методика измерений и техника расчета содержания аналогична описанной для урана в разделе 9.3.3.1. Там же изложен полный текст.

8.3.4.2. Определение тория по способу внутреннего стандарта

Методика разработана И. В. Сорокиным, В. А. Богдановым и рекомендована для определения тория в минеральном сырье и продуктах его переработки при содержании от 0,002 % до десятков процентов. Влияние состава пробы и крупности частиц на интенсивность флуоресценции тория учитывают введением внутреннего стандарта — рубидия.

При определении Th в качестве аналитических линий рентгеновских спектров используют L_{α_1} -линию Th ($\lambda=0,0954$ нм) и K_{α_1} -линию Rb ($\lambda=0,0924$ нм). Если в анализируемых пробах концентрация Th меньше 5 %, допустимо присутствие до 0,02 % Pb; если Th больше 5 %, возможно присутствие 0,1—0,2 % Rb. Определению Th мешают 0,6 % Pb и 3 % Zr. При содержании, больших указанных, в результаты определения Th необходимо вводить поправки. При содержании 1 % свинец завышает определение тория на 2,6 отн. %, а Zr занижает на 0,5 отн. %.

Пропорциональная зависимость интенсивности линии тория от его концентрации наблюдается до 5 % Th в пробе и несколько нарушается при более высоком содержании. В первом случае расчет ведут по формуле

$$C = K (I_{L_{\alpha_1}Th} - I_{\Phi}) / I_{K_{\alpha_1}Rb}$$

во втором — пользуются градуировочным графиком. Пересчетный коэффициент прибора K находят по результатам измерения образца сравнения с содержанием тория порядка 3—5 %. При расчете содержания Th > 2 % фон не учитывают. Приготовление излучателей, построение градуировочных графиков, методика измерения и расчет содержания Th аналогичны описанным для U в разделе 9.3.4.2.

8.3.5. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Методика рекомендована для определения тория в горных породах и минералах при содержании 0,03—2 %, при химическом концентрировании от 0,00 n % и более. Методика является многоэлементной. Торий определяют из одной навески с PЗЭ, Y и Sc. Подробно ее описание изложено в разделе 2.3.2.1.

В зависимости от состава анализируемого материала и концентрации Th в пробе для его определения используют линии 287,041 нм (0,03—2 % Th) или 239,174 нм (0,06—2 % Th). В первом случае перекрывающимися линиями (в нм) являются Ce II 287,062 и 287,050 (2,5 %); Fe II 287,062 (более 5 %); V II 287,055 (0,03 %); 287,053 (более 1 %) и 286,011 (0,5 %); Cr II 287,044 и

287,018 (0,05 %), Мо II 287,018 (1,5 %) и 287,008 (0,5 %); во втором — Мо II 329,159 (3 %); V II 329,167 (1 %); Cr II 239,176 (6,1 %); Та II 329,189 (0,1 %); Nb II 329,192 (0,1 %) и 329,202 (0,15 %); Fe II 329,202 (более 0,5 %) и Ti II 329,207 (0,05 %).

Торий определяют путем испарения из канала угольного электрода в электрической дуге постоянного или переменного тока. Состав анализируемого материала по основным компонентам нивелируют введением буферной смеси, содержащей силикатную часть. Для разрушения кристаллической решетки минералов и улучшения условий испарения определяемых элементов пробы перед анализом прокаливают при 800 °С.

При содержаниях РЗЭ, Th, Y, меньших 0,03 %, их концентрируют, выделяя смесь оксидов. Пригоден любой химический метод, обеспечивающий количественное выделение. Концентрирование обычно включает соосаждение с гидроксидом железа и алюминия, выделение в виде фторидов, а затем оксалатов. Последние прокаливанием переводят в оксиды. Оксиды смешивают с буферной смесью и анализируют. Скандий в этих условиях осаждается не полностью.

8.3.6. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

8.3.6.1. Осаждение гидроксидом аммония

Методика рекомендована для определения тория в его соединениях (стандартных растворах), т. е. в присутствии ограниченного числа примесей. Торий выделяют в виде гидроксида аммиаком и прокаливают до оксида [39].

Анализируемый раствор, содержащий 25—50 мг тория, подкисленный HCl, нагревают до кипения и добавляют аммиак (1 : 4), не содержащий карбонатов, до появления отчетливого запаха. Раствор нагревают до коагуляции осадка, в случае необходимости добавляют еще аммиак и фильтруют раствор через фильтр «белая лента». Осадок количественно переносят на фильтр, промывают горячим 2 %-ным раствором NH_4NO_3 , к которому добавлен аммиак до явного запаха. Фильтр с осадком во взвешенном платиновом тигле озоляют и прокаливают при 950—1100 °С до постоянной массы. Остаток взвешивают в виде ThO_2 .

Примечание. Если исходной солью для приготовления стандартного раствора служит нитрат тория, то аликвотную часть раствора, содержащую 25—50 мг Th, можно упарить во взвешенной платиновой чашке на водяной бане, прокалить до постоянной массы в муфеле при 1100 °С и взвесить. При прокаливании нитрат тория легко переходит в оксид.

8.3.7. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

8.3.7.1. Определение тория с арсеназо III после осаждения в виде иодата

Методика разработана Ф. Р. Зайковским, Е. В. Фуртовой, Г. Ф. Садовой, В. Н. Ивановой (Инструкция НСАМ № 63-Х) и рекомендована для определения тория в горных породах, рудах,

сухих органических веществах и других объектах в интервале концентраций от 0,0005 до 0,5 % при неограниченном содержании Zr и высоких содержаниях Ti, Ta, Nb и других элементов. Определение основано на образовании окрашенного комплексного соединения тория с арсеназо III. Состав комплекса 1 : 2, максимум поглощения 665 нм. Оптимальная область проведения реакции 3,5—6М HCl при более чем 7,5-кратном молярном отношении арсеназо III к торью. Благодаря избытку реагента фотометрируемые растворы окрашены в фиолетовый цвет, сам комплекс изумрудно-зеленый. Окраска развивается практически мгновенно и устойчива около суток.

Определению мешают U, Zr, Hf, PЗЭ, Fe (III), образующие окрашенные соединения, и ионы титана, непосредственно с арсеназо III не реагирующие, но оказывающие влияние на реакцию тория. Предельно допустимые соотношения Th : U (IV), Zr, Hf = 1 : 0,1; Th : U (VI) = 1 : 5; Th : PЗЭ, Fe(III) = 1 : 50—100; Th : Ti = 1 : 10; Th : Fe (II), Al, Ca, Mg ... = 1 : 1000.

Влияние сульфатов, фосфатов, оксалатов, тартратов, комплексона III и аскорбиновой кислоты незначительно до соотношения 1 : 5000. Влияние фтор-иона существенно. Фотометрирование проводят в растворах, содержащих аскорбиновую и щавелевую кислоты. Первую вводят для восстановления Fe (III), вторую — для связывания Zr и Hf. Помехи со стороны Zr и Hf лучше устраняются в 3—4М HCl. В этой среде незначительно маскируется торий и прочно удерживаются в виде оксалатных комплексов Zr и Hf. В присутствии щавелевой кислоты предельно допустимое соотношение Th : Zr возрастает до 1 : 100.

Мешающее влияние сопутствующих элементов устраняют осаждением иодата тория из 1,7М HNO₃ в присутствии винной кислоты, H₂O₂ и оксихинолина. Достигается отделение тория от PЗЭ, Ti, Zr, Hg, Bi, U, Ta, Nb, Fe, Cu, Ni, Ca, Mg и других элементов. Винная кислота связывает Zr, Hf, Ta, Nb, а H₂O₂ препятствует осаждению Ti, Ce, U. Оксихинолин предупреждает каталитическое разложение H₂O₂, что особенно важно в присутствии Ce (IV), Mn, Cu. При осаждении тория в виде иодата носителем служит иодат ртути (II). Осаждению иодата ртути мешает присутствие хлоридов в растворе.

Навеску образца 0,05—0,5 г смешивают в корундовом тигле с 4—8 г Na₂O₂ и сплавляют при 700 °С до получения однородной массы. Параллельно ведут контрольный опыт. В присутствии органических веществ пробы предварительно прокаливают при 600—700 °С. Сплав выщелачивают 100 мл воды и кипятят 15 мин. Тигель вынимают из стакана и ополаскивают водой. Если осадок гидроксидов мал, то добавляют 2 мл 1 %-ного раствора FeCl₃ и кипятят еще 10 мин. Осадок гидроксидов отфильтровывают, промывают 3—5 раз 0,5 %-ным NaOH и растворяют на фильтре 18 мл горячей HNO₃ (1 : 2).

Фильтр промывают 10 мл горячей воды. Полученный фильтрат охлаждают в кристаллизаторе со льдом до температуры не выше 5 °С. К холодному раствору прибавляют 1—2 капли H₂O₂; 0,5 мл

3 %-ного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; 1 мл 1 %-ного раствора 8-оксихинолина в HNO_3 (1 : 19); 5 мл 60 %-ной винной кислоты и 10 мл 6 %-ного раствора KIO_3 . Если осадок иодата ртути не образуется (что указывает на присутствие в растворе ионов хлора), прибавляют дополнительно 5 мл 6 %-ного раствора KIO_3 и 0,5 мл $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Раствор разбавляют водой до 50 мл, перемешивают и оставляют на холоде в течение 45 мин. Осадок отфильтровывают с добавлением фильтробумажной массы и промывают 5—6 раз холодной жидкостью для промывания. Для ее приготовления 60 мл HNO_3 (1,40), 6 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 и 200 мл 6 %-ного раствора KIO_3 разбавляют водой до 1 л и перемешивают. Осадок иодатов растворяют на фильтре 15—20 мл горячей HCl (1 : 5), а затем фильтр промывают несколько раз горячей водой. К полученному раствору добавляют 3—5 мл H_2SO_4 (1 : 1); 2,5 мл 10 %-ного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и упаривают досуха. Если при этом остаток обугливается, то добавляют еще 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1), несколько капель H_2O_2 и снова выпаривают досуха (следить за полным разрушением H_2O_2). К сухому остатку приливают 15 мл перегнанной HCl , нагревают до кипения и растворения осадка. Раствор переносят водой в мерную колбу на 25 мл. Добавляют 5—10 мг аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки, перемешивают и оставляют до обесцвечивания раствора. При высоком содержании тория в исследуемом материале (0,1—0,5 %) сухой остаток растворяют в 60 мл HCl (1 : 1) и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухой стакан, аликвотную часть раствора 2—20 мл помещают в мерную колбу на 25 мл, добавляют 2 мл 10 %-ного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 2,5 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо III и доливают до метки 4М HCl . Абсорбцию раствора измеряют при $\lambda = 665$ нм в кюветах с толщиной слоя 30 мм по отношению к раствору сравнения. Раствор сравнения готовят из раствора контрольного опыта. Отбирают 2—20 мл раствора и добавляют все указанные выше реактивы. Содержание тория находят по градуировочному графику. Для его построения в колбы на 25 мл вводят 0; 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 2,0 мл стандартного раствора тория с содержанием 10 мкг/мл, добавляют по 2 мл 10 %-ного раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и по 2,5 мл 0,05 %-ного раствора арсеназо III. Объемы растворов доводят до метки 4М HCl , перемешивают и фотометрируют.

8.3.7.2. Определение тория с арсеназо III после двухкратного осаждения в виде иодата

Методика составлена Т. А. Ухиной и рекомендована для определения тория в горных породах при содержании $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %.

Навеску образца 1,0—2,0 г разлагают в платиновой чашке смесью кислот: 15 мл HF , 10 мл HNO_3 , 10 мл H_2SO_4 (1 : 1). Содержимое чашки обрабатывают водой и упаривают до полного удаления H_2SO_4 . При анализе материалов с высоким содержанием кальция H_2SO_4 заменяют HClO_4 . К сухому остатку приливают 10—15 мл

HNO_3 , нагревают, переносят в стакан и кипятят до полного растворения солей. Если остается неразложившийся остаток, его доплавливают с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или безводным Na_2CO_3 , растворяют в HNO_3 и объединяют с основным раствором. К горячему азотнокислому раствору прибавляют аммиак до сильного запаха. Осадок гидроксидов после отстаивания отфильтровывают, промывают несколько раз 0,5 %-ным раствором NH_4NO_3 , содержащим несколько капель аммиака, и растворяют в 36 мл горячей HNO_3 (1 : 2). Фильтр промывают 20 мл горячей воды и полученный раствор охлаждают до 5 °С. К холодному раствору прибавляют 2—4 капли H_2O_2 , 1 мл 3 %-ного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 2 мл 1 %-ного раствора 8-оксихинолина, 10 мл 60 %-ного раствора винной кислоты и 20 мл 6 %-ного раствора KIO_3 . Объем раствора доводят водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на 45 мин на холоде. Осадок иодатов отфильтровывают, промывают 5—6 раз холодным раствором промывной жидкости и растворяют на фильтре 18 мл горячей HNO_3 (1 : 2) в присутствии 1—2 капель HCl . Промывают фильтр 10 мл горячей воды, полученный фильтрат охлаждают до 5 °С. Прибавляют все реактивы в уменьшенном в два раза количестве, а раствор KIO_3 — до появления осадка и сверх того 0,5 мл. Раствор разбавляют водой до 50 мл, перемешивают и оставляют на 45 мин. Далее поступают так, как описано в разделе 8.3.7.1.

8.3.7.3. Определение тория с арсеназо III после сорбции на катионите КУ-2

Методика разработана М. П. Волюнец [39, с. 246] и рекомендована для определения тория в горных породах при содержании 0,0005—0,05 %.

Для отделения тория от сопутствующих элементов используют ионный обмен. Торий поглощают катионитом КУ-2 в Н-форме из 1М раствора HCl . Вместе с Th на смоле частично сорбируются РЗЭ, Zr, Ni, U, Fe, Bi. При промывании катионита 2М HCl почти полностью элюируют РЗЭ, U, Fe, Bi и большую часть поглощенного Zr. Окончательно Zr отделяют при промывании колонки 0,05М раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Элюируют торий насыщенным раствором оксалата аммония.

Навеску образца 0,1—0,5 г сплавляют с 4—5 г Na_2O_2 до получения однородной массы. Сплав выщелачивают 100 мл воды и кипятят в течение 15—20 мин. Раствор с осадком гидроксидов фильтруют, промывают несколько раз 0,5 %-ным раствором NaOH и растворяют на фильтре 30—40 мл горячей HCl (1 : 1). Фильтр промывают горячей водой. Полученный раствор объемом 80—100 мл нагревают и прибавляют аммиак до сильного запаха. После отстаивания осадок гидроксидов отфильтровывают, промывают 5—6 раз аммиачной водой (1 : 9) и растворяют на фильтре 20—25 мл горячей 1М HCl . Остывший раствор пропускают через хроматографическую колонку, заполненную катионитом КУ-2 с зернением 0,15—0,30 мм, со скоростью 5—6 капель в минуту. Внутренний диаметр колонки 0,5 см, высота слоя катионита 24—25 см.

Катионит промывают 20 мл 2М НСl, а затем — 7 мл 0,05М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Выходящие из колонки растворы отбрасывают.

Через колонку с сорбентом пропускают 20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, собирая раствор в колбу вместимостью 50 мл. В эту же колбу вводят 25 мл 10М НСl, 1 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют при $\lambda = 665$ нм в кюветках с толщиной слоя 50 мм по отношению к раствору сравнения. Раствор сравнения готовят из раствора контрольного опыта с добавлением всех указанных выше реагентов. Содержание тория находят по градуировочному графику. Для его построения в колбу на 50 мл вводят стандартный раствор тория из расчета 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20 мкг в 50 мл, прибавляют по 20 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, по 25 мл 10М НСl, по 1 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют абсорбцию раствора.

8.3.7.4. Определение тория с арсеназо III после осаждения в виде фторида и сорбции на КУ-2

Методика разработана Н. И. Удальцовой [44] и рекомендована для определения тория в магматических породах при содержании $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %. Чувствительность определения повышена по сравнению с методиками, описанными в разделах 8.3.7.1 — 8.3.7.3, за счет анализа больших навесок, уменьшения объема окрашиваемых растворов и измерения удвоенной абсорбции фотометрируемых растворов по способу, предложенному М. А. Мубаяджаном. Навеску 2,5—5 г разлагают HF при нагревании. Отделяют торий от основной массы сопутствующих элементов соосаждением с кальцием в виде труднорастворимого фторида (10 мл HF на 100 мл H_2O). Выделенные торийды переводят в хлораты дымлением с HClO_4 и осаждают торий аммиаком. Осадок гидроксилов (Fe, Zr, PЗЭ, Ti, Al, Th) растворяют на фильтре в горячей 3,5М НСl. Восстанавливают железо (III) аскорбиновой кислотой и сорбируют торий на катионите КУ-2 в NH_4 -форме. Сорбент промывают 20 мл 3,5М НСl и 15 мл 0,05М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Торий элюируют 50 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, собирая раствор в платиновую чашку. Содержимое чашки выпаривают досуха, а затем оксалаты разрушают прокаливанием в муфеле. Остаток в чашке растворяют в 9 мл НСl (1,19), переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, чашку обмывают 15 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, добавляют 0,5 мл 0,1 %-ного раствора арсеназо III, доводят до метки водой и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют при $\lambda = 665$ нм в кюветках с толщиной слоя 50 мм по отношению к раствору сравнения. Раствор сравнения содержит все указанные выше реагенты, кроме Th. Содержание Th находят по градуировочным графикам.

График 1 строят для содержаний 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 мкг Th. Измеряют удвоенную абсорбцию раствора. График 2 строят для содержаний 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12 мкг Th. Абсорбцию раствора измеряют обычным способом.

8.3.7.5. Определение тория с тороном после осаждения в виде иодата и оксалата

Методика разработана Ф. В. Зайковским и другими (Инструкция НСАМ 63X) и рекомендована для определения тория в горных породах, рудах и минералах в интервале 0,05—10 % Th при содержании Zr не более 5 %. Определение основано на образовании в слабокислой среде окрашенного комплексного соединения тория с тороном. Состав комплекса 1 : 2, максимум светопоглощения 505 нм. Оптимальная область измерения абсорбции растворов 545 нм. Реакцию проводят при pH 0,6—1,0. Окраска развивается в течение 5 мин и устойчива более 3 ч. Реагируют с тороном U (IV), Zr, Hf, Ti, Fe (III), Al и др. Определение Th допустимо при следующих соотношениях: Th : U (IV) = 1 : 0,1; Th : Zr, Hf = 1 : 10; Th : Ti, Fe (III) = 1 : 100; Th : U (VI), PЗЭ, Fe (II), Ca, Mg = 1 : 2000. Сульфаты, фосфаты и фториды препятствуют образованию комплекса.

Фотометрическому определению тория предшествует осаждение в виде иодата из винно-азотнокислой среды и в виде оксалата из водно-ацетоновой среды. При осаждении иодатов отделяют торий от основной массы сопутствующих элементов, в том числе от U, Ti, PЗЭ, Zr и др. При оксалатном выделении тория происходит дополнительное отделение от Zr, Ti, Fe, Al, Ta, Nb и других элементов, оксалаты которых хорошо растворимы. Окраску комплекса выявляют в присутствии винной кислоты, которая устраняет влияние следов оставшегося Zr.

Влияние кальция, вводимого в качестве коллектора при осаждении оксалатов, компенсируют, доводя его содержание в колориметрируемых растворах до постоянной величины (50 мг). Такое же количество кальция вводят в растворы при построении градуировочного графика. Навеску пробы 0,05—0,5 г сплавляют с Na_2O_2 и осаждают иодаты тория и ртути, как это описано в разделе 8.3.7.1. Осадок иодатов растворяют на фильтре горячей HCl, фильтр промывают несколько раз горячей водой. Раствор упаривают до 2—3 мл, доводят водой до 40 мл, прибавляют 1 мл CaCl_2 (50 мг) и нейтрализуют насыщенным раствором CH_3COONa до pH 4 (покраснение бумажки конго). Прибавляют 7,5 мл раствора щавелевой кислоты в ацетоне, кипятят 10 мин, следя за постоянством объема раствора (40 г щавелевой кислоты, высушенной при 100 °C в течение 5—6 ч, растворяют в 100 мл безводного ацетона. В 7,5 мл раствора содержится 2 г щавелевой кислоты). На следующий день осадок отфильтровывают, промывают 1 %-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и прокаливают при 700 °C. Остаток растворяют в HCl (1,19), упаривают до 1—2 мл, добавляют 10—12 мл воды и переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл. Нейтрализуют раствор в колбе аммиаком (2 : 5) до pH = 2—3 (сиреневый цвет бумажки конго) и доливают до метки 0,09M HCl. Аликвотную часть 5—20 мл переносят в мерную колбу на 25 мл, добавляют раствор CaCl_2 с таким расчетом, чтобы довести его содержание до 50 мг, прибавляют 0,5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты,

0,5 мл HCl (1,12) и 3 мл 0,1 %-ного раствора торона. Доливают до метки водой и перемешивают. Абсорбцию раствора измеряют при $\lambda = 545$ нм в кюветах с толщиной слоя 30 мл по отношению к раствору сравнения. Раствор сравнения готовят из раствора контрольного опыта, отбирая соответственно 5—20 мл раствора и добавляя все указанные выше реактивы.

Содержание тория в растворе находят по градуировочному графику, построенному в интервале 5—120 мкг тория в 25 мл.

9. УРАН

9.1. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УРАНА

Уран довольно широко представлен в природе, хотя обычно его рассматривают как один из редких элементов. В земной коре урана находится значительно больше, чем таких элементов, как Cd, Bi, Hg и др. Среднее содержание его в настоящее время оценивают равным $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ [20]. Для урана характерно высокое сродство к кислороду, поэтому концентрация его возрастает при переходе от ультраосновных пород ($3 \cdot 10^{-7} \%$) к кислым ($3,5 \times 10^{-4} \%$). Содержание урана в осадочных породах также неодинаково. Более высокие концентрации приурочены к глинам, песчанникам и сланцам ($3,2-4 \cdot 10^{-4} \%$), в известняках и доломитах урана значительно меньше ($1,5 \cdot 10^{-4} \%$).

Различают три основные формы нахождения урана в природных образованиях. Собственные урановые минералы (уран является главной составной частью), урансодержащие минералы (уран входит в виде изоморфной примеси в решетки других минералов) и уран, рассеянный в дефектах кристаллических решеток породообразующих минералов или сорбированный на поверхности минеральных зерен и в микротрещинах.

В настоящее время известно около 150 минералов, содержащих уран, более 100 из них являются собственными минералами урана. Собственные минералы делятся на первичные, содержащие уран в степени окисления +4, и вторичные, содержащие уран в степени окисления +6. В первичных минералах уран присутствует в виде катиона U^{4+} . Благодаря близости ионных радиусов урана (IV), тория и РЗЭ (0,095; 0,095 и 0,080—0,104 нм соответственно) в природе широко развит их изоморфизм. По химическому составу первичные минералы представляют собой оксиды урана (IV) (группа настурана и уранинита), силикаты (коффинит и ураноторит) и сложные оксиды Ti, Nb, Ta, U, Th, РЗЭ, которые обычно называют титанатами, тантало-ниобатами и т. д. (браннерит, давидит, бетафит, самарскит, фергусонит, гатчеттолит, пирохлор, колумбит и др.). Обычно все первичные минералы содержат некоторую примесь урана (VI) — результат окисления урана (IV).

Вторичные минералы образовались в результате окисления и разрушения первичных. Уран (VI) присутствует во всех вторичных минералах в виде катиона уранила UO_2^{2+} . Уранил-ион значительно более подвижен, чем уран (IV). При разрушении минералов он мигрирует в растворенном состоянии, образуя затем серию вторичных минералов, объединенных под общим названием урановые слюдки. По химическому составу — это уранилфосфаты (отенит, торбернит), уранилванадаты (карнитит, туюмунит), уранилмолибдаты, а также уранилкарбонаты и уранилсульфаты.

Благодаря своим большим размерам $0,56 \times 0,14$ нм ион уранила не может изоморфно замещать другие катионы и образует

только собственные соединения. В отличие от первичных минералов урана вторичные легко растворимы и характеризуются отсутствием в них радиоактивного равновесия.

Из первичных минералов урана промышленное значение имеют минералы группы настурана и уранинита, титанаты урана — браннерит и давидит, а также силикат урана коффинит. Пастураны и ураниниты — это минералы переменного состава: от почти чистого UO_2 ($UO_{2.17}$) до почти чистого $UO_3(UO_{2.92})$. Для группы уранинита характерна изоморфная примесь Th и РЗЭ (бреггерит, клеветит и др.). К группе настурана (урановая смоляная руда, смолки, черни) относят бесторийевые оксиды урана. Уранинит встречается в гранитных пегматитах совместно с цирконом, монацитом, полевым шпатом и слюдой, настуран — в рудных жилах вместе с сульфидами и арсенидами Fe, Bi, Cu, Pb, Co, Ni. В группе экзогенных (вторичных) минералов источником промышленного получения урана являются его соединения с молибденом и ванадием. Большое значение имеют также фосфатные образования (фосфориты, костные остатки), органические соединения (битумы, угли, сланцы) и метаморфогенные месторождения, представленные золотоносными конгломератами, содержащими настуран и браннерит.

Устойчивость урановых образований к природным химическим воздействиям различна. Степень воздействия определяется формой вхождения урана, химическим составом жидкой фазы и окислительно-восстановительным потенциалом среды. Легче всего переходит в раствор рассеянный уран, находящийся в сорбированном состоянии на зернах породообразующих минералов и микротрещинах. Минералы, содержащие уран в виде изоморфной примеси, отличаются большей устойчивостью, чем собственные минералы урана. Все процессы выщелачивания протекают в окислительных условиях. Восстановительная обстановка способствует переходу U (VI) в U (IV), который мало подвижен.

Сульфатные, карбонатные и гидрокарбонатные воды легче других выщелачивают уран. Перенос урана природными водами в основной массе связан с комплексообразованием уранил-иона с карбонат- и сульфат-ионами, а также с гумусовыми кислотами. Помимо переноса урана истинными растворами значительная часть его мигрирует в сорбированном состоянии на тонких механических взвешах и коллоидах.

Содержание урана в природных водах в зависимости от их происхождения колеблется в значительных пределах (г/л): в морях от $3,6 \cdot 10^{-8}$ до $2,5 \cdot 10^{-6}$, озерах от $2 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-2}$ реках от $2 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-5}$, водах осадочных пород от $2 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-6}$, водах кислых магматических пород от $2 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-5}$, водах урановых месторождений в зоне окисления от $5 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-2}$, а в зоне восстановления от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ [35].

9.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УРАНА

Уран — четвертый элемент семейства актиноидов, расположенного в третьей группе периодической системы элементов Д. И. Мен-

делесева. Его порядковый номер 92, атомная масса 238,02, атомный радиус 0,153 нм, ионный радиус U^{4+} 0,095 нм [33].

Особое место среди химических элементов уран занял после открытия в 1938 г. способности деления его ядер под действием нейтронов. Природный уран состоит из трех изотопов: ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U ; содержание изотопов в природной смеси (в %) соответственно равно 99,2739, 0,72040, 0,0054. Изотопы ^{238}U и ^{235}U — родона-

Т а б л и ц а 15

Радиоактивные характеристики природных изотопов урана

Изотоп	Период полураспада	Вид излучения	Энергия МэВ	Ряд радиоактивного распада
^{238}U (UI)	$4,49 \cdot 10^9$ г.	α γ	4,145; 4,195 0,048	Урана — радия
^{235}U (UII)	$2,48 \cdot 10^5$ г.	α	4,718; 4,768	—, —
^{235}U (AcU)	$7,13 \cdot 10^8$ г.	α γ	4,210; 4,362 0,095; 0,011; 0,143	Урана — актиния

чальники семейств естественных радиоактивных элементов. Изотоп ^{234}U образуется в результате радиоактивного распада ^{238}U и входит в семейство урана — радия. Радиоактивные характеристики изотопов урана даны в табл. 15.

Конечными продуктами распада рядов урана и урана — актиния являются радиогенные изотопы свинца (^{206}Pb и ^{207}Pb соответственно) и гелий. По их накоплению в природных образованиях урана можно установить абсолютный геологический возраст объектов. Среди продуктов распада ^{238}U интерес для аналитической химии представляют ^{226}Ra , ^{222}Rn , RaB , $RaC+C'+C''$ и Po , а в ряду урана — актиния — Pa , ^{223}Ra (AcX) и ^{219}Rn (An). Определение отношений $^{238}U/^{226}Ra$ или $^{238}U/^{230}Th$ (Io) позволяет изучать миграцию радиоактивных элементов и делать выводы об относительной подвижности их в различных природных условиях. Иногда можно судить и о времени их миграции. Газообразные продукты распада рядов урана — радон и актинон — используют для эманационного определения изотопов радия (^{226}Ra и ^{223}Ra), а радиоактивные свойства твердых продуктов распада RaB , $RaC+C'+C''$ и других — для радиометрического определения общего содержания урана. Помимо радиоактивного распада природный изотоп урана ^{238}U претерпевает также спонтанное деление. При этом образуются радиогенные радиоактивные изотопы элементов середины периодической системы. Некоторые из них могут быть использованы для определения абсолютного возраста пород. Особый интерес в этом плане представляет накопление радиоактивного изотопа ^{87}Rb и продукта его распада стабильного изотопа ^{87}Sr .

Среди природных изотопов урана ^{235}U выделяется тем, что его ядра способны делиться под действием тепловых и резонансных нейтронов.

Это свойство ^{235}U используют для определений низких содержаний U и для установления характера его распределения в породах и рудах.

Среди искусственно полученных изотопов урана важнейшим является ^{233}U ($T_{1/2}=1,62 \cdot 10^5$ лет). Он, как и природный ^{235}U , способен к цепной реакции деления, поэтому служит ядерным горючим.

Уран принадлежит к семейству актиноидов. Для него, как и для других представителей этого семейства, характерно заполнение электронами f -уровня в третьем слое, считая от наружного. Конфигурация внешних электронов атома урана сверх заполненной оболочки, соответствующей радону, описывается как $5f^36d7s^2$. Электроны $5f$ -уровня по прочности связи с ядром мало отличаются от $6d$ - и $7s$ -электронов, поэтому они также могут участвовать в образовании валентных связей. В силу этого уран в своих соединениях проявляет пять степеней окисления — +2, +3, +4, +5, +6, в водных растворах четыре — +3, +4, +5, +6. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения урана в степени окисления +4 и +6. Все химические методы определения урана и способы отделения его от сопутствующих элементов основаны на их реакциях взаимодействия с неорганическими и органическими реагентами. Уран (IV) проявляет сходство химических, физических и кристаллохимических свойств с Th, Zr, Ti и PЗЭ, а уран (VI) — с Cr, Mo, W.

Уран отличается высокой химической активностью. Он реагирует со всеми элементами, кроме инертных газов. Соединения урана (VI) наиболее устойчивы. Этому состоянию окисления отвечает триоксид урана UO_3 . Он обладает амфотерными свойствами. При кипячении с водой дает ряд гидратов, важнейшими из которых являются диурановая $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и урановая H_2UO_4 кислоты. Триоксид урана легко растворяется во всех минеральных кислотах, образуя соли уранила — UO_2^{2+} желто-зеленого цвета. Уранил-ион существует в водных растворах в виде гидратированного иона $[\text{UO}_2 \times (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, доминирующего при pH 0,1—1,55 (по одним данным) и до pH 2,5 (по другим). При значениях pH более 3 появляются гидролизованные формы сложного состава. Различные соли уранила гидролизуются неодинаково. При одних и тех же условиях $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^-$. Образование гидроксида уранила идет в интервале pH 4—5,3. Начало осаждения зависит от исходной концентрации U (VI) в растворе. При избытке основания $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ переходит в диуранаты, а затем в уранаты.

Ион уранила образует многочисленные комплексы, устойчивость которых для некоторых аддендов убывает в ряду CO_3^{2-} , O_2^{2-} , OH^- , F^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Наибольшее аналитическое значение имеет первый член ряда, состав комплекса — $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4]^{4-}$, область существования — pH

7—12, максимум выхода при pH 9. В нейтральных и щелочных средах имеет место также комплексообразование UO_2^{2+} с лимонной, винной, молочной и другими оксикислотами. В этих условиях ЭДТА и его аналоги прочных соединений с уранил-ионом не образуют. Комплексы UO_2^{2+} с оксикислотами и комплексонами менее прочны, чем соответствующие соединения многих элементов. Это позволяет использовать их (оксикислоты и комплексоны) в качестве маскирующих реагентов при определении урана (VI) или его отделении.

Уран (IV) с кислородом образует диоксид урана (в природных образованиях уранинит и настуран). UO_2 обладает основными свойствами, почти не растворяется в HCl, хорошо растворим в HNO_3 с образованием уранилнитрата. Если при его растворении в HF, H_2SO_4 или H_3PO_4 была исключена возможность окисления кислородом воздуха, то получают растворы солей урана (IV). Растворы солей U (IV) имеют интенсивно зеленую окраску и могут быть получены также растворением металлического урана в HCl и H_2SO_4 или восстановлением U (VI). Кислые растворы (более 1—2М HCl, H_2SO_4) солей урана (IV) устойчивы на воздухе в течение нескольких часов.

Водные растворы солей U (IV) вследствие гидролиза обладают кислой реакцией. При pH 1,3 и менее уран существует в виде простого гидратированного иона состава $[U(H_2O)_n]^{4+}$. При более высоких значениях pH появляются гидроксокатионы. Начало выпадения в осадок $U(OH)_4$ отмечается при pH около 3,8, количественное выделение — при pH 5. $PP_{U(OH)_4} = 1 \cdot 10^{-45}$ [33].

Образование комплексных соединений U (IV) с анионами минеральных кислот зависит от концентрации последних в растворе. Прочность комплексов убывает в ряду PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Комплексообразованием с фосфат- и фторид-ионами можно настолько стабилизировать состояние U (IV) в кислом растворе, что введение слабых окислителей не приводит к появлению ионов уранила. Оксикислоты — винная, лимонная, яблочная и другие — взаимодействуют с ионами U (IV) с образованием комплексных соединений, подобных аналогичным комплексам Th и существующим примерно в тех же средах.

В растворах оксалата аммония U (IV) находится в виде $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$, а в растворах, содержащих избыток карбонат- или бикарбонат-ионов, в виде комплекса $[U(CO_3)_5]^{6-}$. Последний настолько прочен, что переводит в раствор все труднорастворимые соединения урана (IV). ЭДТА реагирует с ионами U (IV) в молярном соотношении 1 : 1, рК 25,83 [33].

Все перечисленные выше комплексные соединения U (IV) с неорганическими и органическими аддендами обладают большей прочностью, чем соответствующие соединения U (VI). Однако устойчивость урана (IV) к окислению кислородом воздуха в слабых, нейтральных и слабощелочных средах резко падает, поэтому комплексы U (IV) с карбоновыми кислотами существуют только в атмосфере инертного газа.

Уран принадлежит к числу элементов, для определения которых разработано большое количество различных методов. Их разнообразие обусловлено радиоактивными свойствами ядра урана, особенностями строения электронной оболочки атома, а также ярко выраженной склонностью к комплексообразованию и образованию труднорастворимых соединений.

Радиометрические методы. Определение основано на регистрации радиоактивных излучений урана или продуктов его распада. При этом используют ионизирующее или фотографическое действие излучений, а также явление люминесценции. В подавляющем большинстве случаев при радиометрических определениях не требуется предварительная химическая подготовка анализируемого образца. Исключения составляют методы определения изотопов урана и их соотношений. В зависимости от типа и состава исследуемых проб, а также назначения анализа для определения урана могут быть использованы измерения альфа-, бета- или гамма-излучения пробы, а также различные сочетания этих измерений.

Определение урана в порошковых пробах по первичному альфа-излучению практически не проводят, так как интенсивность этого излучения мала и зависит от многих факторов, в том числе: равномерности распределения урана в пробе, разницы в плотности активного вещества и неактивной породы в пробе и образце сравнения, степени дробления пробы, ее эмансирования. Особенно сильное влияние оказывает присутствие Th в пробе. В связи с этим измерение альфа-излучения используют только для идентификации изотопов урана после выделения их в радиохимически чистом виде.

Другие измерения по одному виду излучения (бета- или гамма-излучению) как самостоятельный метод можно использовать для определения урана только в равновесных пробах, не содержащих тория.

Если соотношения между продуктами распада ряда урана — радия неизвестны или присутствует Th, то уран определяют путем комбинированных измерений, позволяющих учесть возможное нарушение равновесия и помехи со стороны других радиоактивных изотопов. Так, сочетание бета-гамма-измерений применяют для определения урана в неравновесных урановых рудах без тория и в равновесных урано-ториевых рудах. В первом случае одновременно с ураном определяют радий, во втором — торий. При навеске порядка 300 г $C_{\text{н}} = 5 \cdot 10^{-3} \%$.

В последние годы разработан метод определения урана в порошковых пробах равновесных урано-ториевых и урановых руд, основанный на регистрации бета-альфа-запаздывающих совпадений. Способ позволяет проводить раздельное определение равновесных урана и тория (по RaC и ThC) в горных породах с содержанием радиоактивных элементов от $10^{-5} \%$ и более при навесках пробы 10—20 г.

Определение урана в урано-ториевых рудах с нарушенным равновесием в ряду урана (при содержании $5 \cdot 10^{-3} \%$ и более) и в горных породах с кларковыми и близкими к ним концентрациями радиоактивных элементов проводят путем комбинированных спектрометрических гамма-измерений. Уран определяют по гамма-излучению UX_1 с энергией 0,93 МэВ. Одновременно с ураном определяют Ra, Th и K при анализе горных пород или Ra и Th при анализе руд. При определении используют спектрометрические гамма-измерения пробы в нескольких энергетических интервалах, в каждом из которых преобладает излучение одного из определяемых элементов. Предел обнаружения урана по измерению фотопика UX_1 $(1-2) \cdot 10^{-4} \%$ при навесках пробы 150—200 г. Определение проводят с использованием сцинтилляционных или полупроводниковых гамма-спектрометров.

Для определения урана в указанных случаях можно использовать также сочетание спектрометрических гамма-измерений с интегральными бета-измерениями.

Если в исследуемых пробах не нарушено равновесие между ураном и радием, уран можно определять косвенным методом по радью. В этом случае радий определяют эманационным или радиометрическим методом. Зная отношения Ra к U при радиоактивном равновесии (равно $3,4 \cdot 10^{-7}$), по результатам определения радия рассчитывают равновесное с ним содержание урана. Одним из косвенных методов определения ^{238}U является также его определение по UX_1 . Метод основан на выделении из анализируемой пробы UX_1 (изотопа тория, $T_{1/2} = 24,1$ сут), находящегося в радиоактивном равновесии с ^{238}U , и на измерении интенсивности бета-излучения UX_2 (изотопа протактиния, $T_{1/2} = 1,14$ мин), образующегося в результате бета-распада UX_1 . Радиоактивное равновесие между UX_1 и UX_2 практически достигается в течение 12 мин.

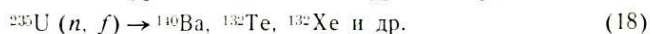
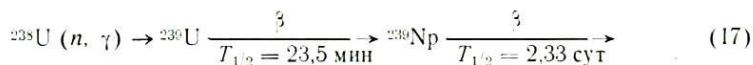
Спектрометрические измерения альфа-излучения и сочетание измерений альфа- и бета-излучений урана и продуктов его распада используют для определения изотопного состава урана в радиохимически чистых препаратах урана. По данным альфа-спектрометрических измерений идентифицируют соответствующие изотопы, а по интенсивности линий альфа-излучения этих изотопов определяют относительное их содержание (или соотношение).

В частных случаях, например для ориентировочных определений отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, используют более простой (в отношении аппаратуры) метод, основанный на сочетании измерений интегрального альфа- и бета-излучения изотопов урана и продуктов их распада.

Способность радиоактивных излучений действовать на чувствительный слой фотографической эмульсии используют в методе микрорадиографии. Достоинство метода микрорадиографии — возможность анализа ничтожно малого количества вещества в виде отдельных минеральных включений без их выделения. $C_n = 5 \cdot 10^{-4} \%$. Применение микрорадиографического метода значительно расширяет возможность изучения закономерностей распределения радиоактивных элементов в рудах и породах. Радиометрический метод

определения общего содержания урана, широко применявшийся в аналитической практике, в настоящее время уступает место более экспрессному и надежному рентгеноспектральному методу. Определение этим методом не зависит от соотношения радиоактивных элементов (U, Th, Ra) и калия в пробах, нарушения радиоактивного равновесия и не требует больших навесок для измерений. Спектрометрические варианты метода сохраняют свое значение при определении кларковых содержаний урана и при идентификации изотопов урана.

Нейтронно-активационный метод. При облучении урана потоком тепловых нейтронов имеют место следующие реакции:



Обе реакции положены в основу методов нейтронно-активационного определения урана. Исходя из реакции (17) содержание урана обычно находят по ^{239}Np (фотопик 106 кэВ), так как определение по ^{239}U менее удобно ввиду малого периода полураспада и существенных помех со стороны Th. Метод достаточно избирателен. При измерении гамма-активности облученной пробы без отделения мешающих элементов возможно определение $2 \cdot 10^{-4} \%$ и более. Радиохимическое выделение позволяет снизить значение C_n до $1 \cdot 10^{-6} \%$. При использовании реакции (18) уран определяют либо по отдельным осколкам деления, например по ^{140}Ba , ^{132}Xe (проводя их радиохимическое выделение), либо по сумме осколков деления (f -радиография), зафиксированных соответствующим детектором (лавсановая пленка и др.). Метод f -радиографии позволяет определять содержания урана $n \cdot 10^{-8} \%$. Помимо определения общего содержания урана метод f -радиографии дает возможность выявлять характер пространственного распределения урана в исследуемых образцах. Благодаря этой возможности метод находит широкое применение при геохимических исследованиях.

Содержание урана можно также определять по результатам регистрации запаздывающих нейтронов, которые испускаются продуктами деления ядер ^{235}U после облучения его тепловыми нейтронами.

Метод характеризуется высокой избирательностью, не требует химической подготовки пробы, значение C_n $n \cdot 10^{-5} \%$. Для проведения анализа необходим ядерный реактор типа ИТР-2 и находящаяся в одном помещении с ним автоматическая установка для регистрации запаздывающих нейтронов. Нейтронно-активационное определение урана является одним из наиболее чувствительных и точных методов и достаточно широко используется в практике анализа природных объектов.

Рентгеноспектральный метод. Рентгеновские спектры флуоресценции урана обладают сравнительно малым количеством линий, что облегчает их интерпретацию. Линии распределяются в пределах K -, L -, M -серий. Потенциалы возбуждения соответственно

равны 115; 21,7 и 5,54 кэВ. В качестве аналитических обычно используют линии L_{α_1} U ($\lambda = 0,0908$ нм) и L_{β_1} U ($\lambda = 0,0719$ нм) как наиболее интенсивные.

Основная трудность рентгеноспектрального анализа связана с учетом влияния химического состава пробы и крупности частиц на интенсивность аналитической линии определяемого элемента. При определении U, Th, Nb, Mo и других элементов в широко распространенных типах горных пород (легкой основе) влияние состава пробы учитывают по способу стандарта-фона с использованием некогерентно рассеянного излучения анода рентгеновской трубки.

Классический прием учета влияния матрицы по способу внутреннего стандарта как более универсальный находит применение в присутствии тяжелых элементов или при анализе проб со значительными вариациями состава (минералы, продукты технологической переработки). Нижние границы определяемых содержаний урана соответственно равны $(3-5) \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ %. Возможности рентгеноспектрального определения урана могут быть расширены за счет отделения сопутствующих и мешающих элементов, например при сорбции на силикагеле. Этот прием позволяет снизить значение C_n до $(3-5) \cdot 10^{-5}$ %. В полученном концентрате одновременно с ураном возможно определение тория. Рентгеноспектральный метод определения урана широко применяется в практике анализа природных материалов благодаря таким достоинствам, как широта диапазона измеряемых концентраций ($n \cdot 10^{-4}$ % и более), хорошая воспроизводимость и сравнительная простота пробоподготовки.

Спектральный метод. Уран — труднолетучий элемент, поэтому эмиссионным спектральным методом его определяют путем испарения проб из канала угольного электрода в дуге постоянного или переменного тока. Спектр урана резко отличается от спектров других элементов. Для него характерно не только рекордное число регистрируемых линий, но и сравнительно небольшое различие в их интенсивности. Уверенное определение возможно только на спектрографах с линейной дисперсией не больше 0,4 нм/мм и в очень ограниченном интервале содержаний. Определение малых количеств урана представляет сложную аналитическую задачу ввиду низкого предела обнаружения этого элемента ($C_n = 0,0n - 0,n$ %), а при концентрации урана, равной нескольким процентам, спектр трудно интерпретировать вследствие густой сетки линий урана [36].

Ввиду указанных трудностей применение эмиссионного спектрального метода для количественного определения урана ограничено. Его используют при анализе минералов и локальном анализе.

Возможности атомно-абсорбционного определения урана также сильно ограничены. Для пламенного варианта характерна малая чувствительность (200 мкг/мл на 1 % абсорбции), а другие варианты пока недостаточно разработаны.

Гравиметрический метод. Весовые формы определения урана разнообразны. Однако в подавляющем большинстве случаев уран взвешивают в виде U_3O_8 [1, 45]. Последнее обусловлено тем, что при прокаливании оксидов и гидроксидов урана, а также многих его солей независимо от состояния окисления урана в них конечным продуктом является U_3O_8 , если прокалывание проводят в интервале температур 800—1000 °С.

С развитием экспрессных титриметрических методов определения урана гравиметрические методы утратили свое значение. В настоящее время их используют, когда нужна высокая точность определения урана, например при установлении титра стандартных растворов.

Титриметрический метод. Среди титриметрических методов определения урана наиболее широко распространены методы, основанные на восстановлении U (VI) до U (IV) с последующим титрованием урана (IV) растворами окислителей, как обеспечивающие большую точность по сравнению с прямым титрованием ионов уранила растворами восстановителей — $TiCl_3$, $SnCl_2$, $CrCl_2$. Уран (VI) можно восстановить до урана (IV), используя Zn, Cd, Bi, Pb или их амальгамы, гидросульфит, ронгалит или двуокись тиомочевины, а также растворы солей хрома (II), олова (II) и титана (III).

Система UO_2^{2+}/U^{4+} обладает низким нормальным окислительно-восстановительным потенциалом ($E=0,336$ В 1M HCl и 0,47 В 0,5M H_2SO_4), поэтому в качестве титрантов могут быть использованы многие окислители. Лучшими являются $K_2Cr_2O_7$ и NH_4VO_3 .

Окисление урана (IV) до урана (VI) сопровождается образованием связи уран — кислород. Реакциям такого типа присуща некоторая замедленность.

В связи с этим в практике анализа к растворам урана (IV) добавляют Fe (III) и образовавшееся в эквивалентном количестве Fe (II) титруют раствором $K_2Cr_2O_7$. При применении NH_4VO_3 для этой же цели рекомендуют вариант обратного титрования, если избыток NH_4VO_3 титруют раствором соли Мора. Определению мешают элементы, степень окисления которых изменяется при взаимодействии с восстановителем. Число их достаточно велико и определяется восстановителем. Прежде всего это Fe, V, Mo, Ti, As и др. Влияние указанных элементов устраняют либо их отделением (осаждают уран в виде труднорастворимых фосфатов, фторидов или других соединений), либо их окислением. Этот способ основан на изменении окислительно-восстановительного потенциала системы UO_2^{2+}/U^{4+} за счет комплексообразования. В среде HF или H_3PO_4 уран (IV) связывается в прочные комплексы ионами фтора и фосфора. При этом потенциал системы UO_2^{2+}/U^{4+} возрастает настолько, что вводимые в раствор слабые окислители типа HNO_3 , Vg_2 , окисляя Fe (II), Ti (III), V (III), Mo (III, IV) и другие элементы, не окисляют урана (IV).

На этом явлении основаны разработанные В. С. Сахаровым [1, с. 351] экспрессные методы определения урана. Определение проводят в фосфорнокислой среде, используя в качестве восстано-

вителей соль Мора (ферро-фосфатно-ванадатный метод) или $TiCl_3$ (титано-фосфатно-ванадатный метод). Применение Fe (II) для восстановления урана (VI) возможно только в среде HF или H_3PO_4 . В растворах этих кислот имеет место комплексообразование железа (III) с анионами F^- и PO_4^{3-} , вследствие чего потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} снижается и Fe (II) количественно восстанавливает U (VI) до U (IV).

В отсутствие ионов фтора и фосфора Fe (III) окисляет U (IV). Рассмотренные выше реакции взаимодействия Fe (III) и U (IV), а также Fe (II) и U (VI) в среде HF, H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 мешают определению степени окисления урана в природных образованиях.

Титриметрические методы по точности определения в ряде случаев не уступают гравиметрическим, а по диапазону определяемых содержаний значительно его превосходят. Способы устранения мешающих элементов менее трудоемки, чем в других методах. Поэтому титриметрические методы определения урана занимали и занимают ведущее место среди химических методов определения урана.

Фотометрический метод. Для фотометрического определения урана рекомендовано несколько десятков реагентов различных классов, в том числе H_2O_2 , KCNS, аскорбиновая и сульфосалициловая кислоты, дибензоилметан, ПАИ, ПАР, ализарин S, торон-арсеназо III и др. Определению мешают многие элементы, поэтому во всех методах предусматривают предварительное отделение урана от примесей. По чувствительности определения реагенты группы торона — арсеназо превосходят все остальные. При анализе природных объектов практическое применение получили методы с использованием арсеназо III. Комплекс уранил-иона с арсеназо III образуется при pH 1—3, а урана (IV) — в 4—6M HCl [41]. Определению UO_2^{2+} мешают многие элементы (Th, Zr, Ti, Fe, PЗЭ и др.), поэтому для повышения избирательности используют экстракционно-фотометрический вариант метода. Определение по реакции урана (IV) с арсеназо III более селективно, так как проводится в сильноокислых средах. В присутствии щавелевой кислоты, связывающей Zr, существенные помехи оказывает только Th. Поэтому при определении урана в сложных материалах метод с предварительным восстановлением более надежен. Чувствительность определения урана (IV) с арсеназо III примерно в два раза выше, чем при определении урана (VI). Значения S_n соответственно составляют $2 \cdot 10^{-4}$ и $(3-5) \cdot 10^{-4} \%$. С развитием рентгеноспектральных, люминесцентных и экспрессных титриметрических методов определения урана фотометрические методы в значительной степени утратили свое значение при проведении массовых определений в силу повышенной трудоемкости операций по отделению от Th, Ti, Zr, PЗЭ — постоянных спутников урана в его природных образованиях.

Фотометрические методы находят широкое применение при анализе природных вод, в том числе питьевых.

Флуориметрический метод. Существует в различных вариантах, основанных на измерении интенсивности свечения со-

единений урана (VI) под действием ультрафиолетового облучения. Флуоресценция наблюдается в растворах H_2SO_4 и H_3PO_4 в органических растворителях и в твердых растворах урана на основе фторидов щелочных металлов. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается в расплавах NaF. Для аналитических целей используют в основном фторидно-карбонатный флюс, состоящий из 9 % NaF и 91 % $KNaCO_3$. Интенсивность и спектр люминесценции урана в плавах этой смеси почти такие же, как в расплавах NaF, но благодаря низкой температуре плавления ($T_{пл} = 575$ °C) флюс более удобен в работе. Плавки на его основе меньше загрязняются платиной, примесь которой вызывает гашение люминесценции урана [1, 45]. Недостатком фторидно-карбонатного флюса является сильная зависимость интенсивности свечения от условий сплавления, поэтому последние должны быть стандартизированы. Определение U люминесцентным методом может быть осуществлено только после предварительного отделения его от сопутствующих элементов, так как некоторые из них (Ag, Au, Pt, Mn, Cr, Co, Ni, Fe, Pb) гасят люминесценцию, другие вызывают усиление люминесценции или изменение ее окраски (Ca, Mg, B), третьи обладают собственным свечением (Ce, Nb, Ta). То и другое может оказывать сильное влияние на точность определения урана.

Наиболее широкое применение в аналитической практике нашел прием отделения U от сопутствующих элементов карбонатным выщелачиванием в присутствии $(NH_4)_2S$ или Na_2S . Для концентрирования урана в водах используют сорбцию на активированном угле, а также соосаждение на гидроксиде алюминия.

Люминесцентный метод является одним из самых чувствительных ($C_n \approx n \cdot 10^{-5}$ %) и избирательных методов определения урана. Широко применяется в практике анализа при поиске урановых месторождений и проведении геохимических исследований. Используют для определения низких содержаний урана в минералах, породах, водах, почвах, тканях животных и растений.

Методы отделения и концентрирования

Возможность существования урана в различных состояниях окисления облегчает отделение его от сопутствующих элементов и приводит к разнообразию этих приемов. Основное внимание обращают на отделение от V, Mo, Zr, Th, Fe и других мешающих определению урана элементов.

Осаждение. Выделение урана (VI) путем осаждения аммиаком, слабыми органическими основаниями, солями фосфорной кислоты и некоторыми органическими осадителями (8-оксихинолин, купферон и др.) мало используется в аналитической практике, так как реагенты недостаточно специфичны. Избирательность осаждения в ряде случаев может быть повышена введением в раствор комплексообразующих агентов, в частности комплексона III, но выделение не всегда оказывается количественным. Поэтому осаждение сохраняет свое значение при выделении микроколичеств элемента.

При гидролитическом осаждении U (VI) аммиаком или слабыми органическими основаниями в растворе должны отсутствовать карбонаты, фториды, цитраты, тартраты и другие анионы, образующие с ураном растворимые комплексы. Реакция мало селективна, вместе с U осаждаются Ti, Fe, Al, Zr и другие элементы, в силу чего они могут быть использованы в качестве носителей при выделении урана. При соблюдении указанных выше условий количественное выделение микрограммовых содержаний U имеет место при pH 5,5—7,5 с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Zr}(\text{OH})_3$. Более специфичны реакции, лежащие в основе методов осаждения урана (IV), так как проводятся в кислых средах. К труднорастворимым соединениям U (IV) относятся фторид, оксалат, фосфат, купферонат и др. Фторид урана (IV) количественно выделяется из растворов, содержащих до 10 % HF и более. Обычно U (IV) осаждают в виде двойного фторида натрия (K или NH_4), обладающего меньшей растворимостью, чем $\text{UF}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Фториды урана (IV) мало растворимы в воде, значительно — в минеральных кислотах, легко растворимы в присутствии комплексообразующих реагентов (H_3BO_3 , Na_2CO_3 и др.). Выделение фторида урана применяют для отделения от U (VI) Mo, V, Zr, Ta, Nb и многих других элементов, в осадок переходят Th, PЗЭ и Ca. Последний используют в качестве коллектора при осаждении U (IV) из разбавленных растворов. Выделение U (IV) в виде фторида применяют при определении степени окисленности урановых руд и минералов.

Осаждение урана (IV) солями фосфорной кислоты проводят в кислых растворах (до pH 2), однако при этом осадок частично растворяется. В этих условиях отделяются Fe, Al, Ca, Mg, V, Mo и другие элементы; ионы Th, Zr, Ti осаждаются, поэтому могут быть использованы в качестве соосадителей для выделения микрограммовых содержаний U (IV). Мешают осаждению большие количества Al и P в растворе. Метод сохраняет свое значение для выделения субмикрограммовых содержаний урана при их люминесцентном определении. В качестве носителя используют соли циркония.

Экстракция. Для отделения урана от сопутствующих элементов его экстрагируют либо в виде уранилнитрата кислородсодержащими органическими растворителями, либо в виде комплексных соединений неполярными органическими жидкостями. В практике анализа минерального сырья находит применение первая группа методов. В качестве экстрагентов используют диэтиловый эфир и растворы ТБФ. Оптимальные условия экстрагирования U диэтиловым эфиром 0,05—0,5M HNO_3 . При этом отделяются Ca, Mg, Zn, Cd, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Bi, Pb и другие. Повышение кислотности раствора резко увеличивает экстрагируемость Th, Zr, Ce (IV), Sc. Препятствуют извлечению U в органическую фазу фториды, фосфаты, сульфаты, ванадаты и молибдаты. Хлориды уменьшают специфичность отделения урана, так как в их присутствии экстрагируется Fe.

Трибутилфосфат менее селективен, чем диэтиловый эфир. Одновременно с U экстрагируются Th, Ce (IV), PЗЭ, Zr, Fe и другие

элементы. Избирательность извлечения повышается при увеличении концентрации HNO_3 или при введении в водную фазу комплексообразователей. Так, экстракция из растворов 1—2М по HNO_3 позволяет отделить уран практически от всех элементов, кроме Th и Zr. Отделение U от Th, Zr, Fe и других элементов возможно при извлечении его ТБФ из слабокислых растворов (рН 2,5—3), содержащих комплексоны III.

Хроматография. Для отделения урана используют ионообменные смолы, силикагель и активированный уголь. Наибольший практический интерес представляет силикагель, позволяющий извлекать уран из растворов сложного состава. Селективность сорбции достигается за счет введения маскирующих комплексообразователей (комплексоны III и винная кислота). Сорбцию проводят при рН 7—9. Вместе с ураном количественно сорбируются Th, Be и Sn, в растворе остаются Fe, Al, Mo, V, Cr, Ni, Ta, Nb, Zr, Bi, Mn, Ca, Mg и другие элементы. Сорбцию можно проводить в динамических (колоночный вариант) и статических условиях. В статических условиях она особенно удобна, если уран определяют физическими методами, например рентгеноспектральным.

Ионообменные смолы используют в основном для отделения урана от тория. Разделение проводят на анионите АВ-17 в среде 6М HCl. Одновременно с ураном сорбируются Ti, Zr, Fe, Zn, Co, Mo, Sn, Bi, в вытекающем растворе находятся Th, Ca, Mg, Al и РЗЭ.

Активированный уголь применяют для концентрирования урана в природных водах. Используют угли марки ОУ-Б и БАУ. Сорбция U на активированном угле имеет место при рН от 4 до 7. Время установления сорбционного равновесия и полнота извлечения урана зависят от массы угля, степени его измельчения и количества урана в растворе. Оптимальными следует считать следующие условия: добавление угля из расчета 100 мг на 100 мл раствора, рН сорбции 4—6, время контакта 15—20 мин. В этих условиях извлечение достигает 95—100 % при содержании урана не более $n \cdot 10^{-5}$ г/л и снижается до 70—80 % и менее при увеличении концентрации урана в растворе. Влияние хлоридов и сульфатов незначительно, фосфатов (более 0,3 г/л) и карбонатов (более 0,1 г/л) существенно.

Сорбцию урана на активированном угле при анализе порошковых проб проводят из растворов, содержащих комплексоны III.

Отделение, основанное на образовании растворимых комплексных соединений уранила. В присутствии избытка карбонат-ионов в растворе образуется комплексное соединение $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, обладающее значительной растворимостью в воде (0,12 моль/л). Растворимость соединения уменьшается с увеличением концентрации карбонат-ионов и с повышением температуры. Максимальный выход комплекса наблюдается при рН 9, что соответствует 5 %-ному раствору Na_2CO_3 . В карбонатсодержащих растворах ионы Fe, Ti, Bi и других элементов вследствие гидролиза образуют гидроксиды, а ионы Ca, Mg, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn — карбонаты и таким образом могут быть отделены от урана. Вместе

с ураном в растворе будут находиться V, Mo, Al, Th, P, F. Осадок гидроксидов и карбонатов обладает значительной адсорбционной способностью, поэтому для полного извлечения урана требуется повторная обработка образца раствором Na_2CO_3 . Если урансодержащий материал предварительно перевести в безводные сульфаты упариванием с H_2SO_4 до полного ее удаления, то можно ограничиться однократным выщелачиванием.

Отделение урана путем перевода его в карбонатные комплексы широко применялось на ранних стадиях развития аналитической химии урана, в настоящее время в значительной мере утратило свое значение.

Способы вскрытия

Методы перевода урана в раствор определяются химическим и минералогическим составом образца, формой вхождения урана и назначением анализа.

При выполнении особо точных определений добиваются полного перевода в раствор анализируемого материала. Для этой цели используют смесь минеральных кислот или сплавление. Сочетание кислот может быть самым различным (HF ; HF и HCl ; HF , HNO_3 , H_2SO_4 ; HF , HNO_3 , HClO_4). В качестве плавней применяют Na_2CO_3 , смесь Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KHF_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Сплавлением разлагают урансодержащие цирконы, титано-тантало-ниобаты и некоторые другие минералы. Природные оксиды урана (настуран и уранинит и их многочисленные производные) разлагают царской водкой или HCl с H_2O_2 .

Сложные оксиды (браннерит, давидит, самарскит, фергусонит, гатчеттолит, пирохлор, торнит, ураноторит и др.) переводят в раствор H_2SO_4 в присутствии HNO_3 . Указанные минералы разлагаются в H_2SO_4 тем легче, чем больше содержится в них урана (VI). Вторичные минералы (урановые черни, отенит, карнотит, шрёкингерит, уранофан, торбернит, тюямунит и др.) легко растворимы в минеральных кислотах, и в частности в разбавленной HCl или H_3PO_4 . Если минералогический или химический составы анализируемых урановых руд и горных пород недостаточно известны, то разложение проводят смесью HCl , HNO_3 , и H_2SO_4 . Такой способ вскрытия разлагает практически все урансодержащие минералы (исключение — циркон).

9.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

9.3.1. РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Уран в рудах, породах и минералах при массовых анализах определяют по результатам комбинированных измерений («Определение радиоактивных элементов (урана, радия, тория, калия) в горных породах спектрометрическим методом». Инструкция Мингос СССР, 1973). Взаимное влияние отдельных радиоактивных элементов при радиометрическом определении урана устраня-

ют путем подбора соответствующих условий измерения (см. раздел 8.3.1). Влияние различного вещественного состава сводят к минимуму использованием близких по составу образцов сравнения и обязательной идентификации условий измерения. Количество одновременно определяемых элементов обуславливается характером исследуемого объекта.

По спектрометрическим гамма-измерениям уран определяют в горных породах с кларковыми и близкими к ним концентрациями радиоактивных элементов при содержании $5 \cdot 10^{-4} \%$ U и более. Одновременно с ураном определяют радиоактивные элементы группы радона, находящиеся в равновесии, торий и калий при неопределенных соотношениях между этими элементами. Основным элементом, влияющим на точность определения урана, является торий при отношении его к урану больше 10. По спектрометрическим гамма-измерениям в сочетании с интегральными бета-измерениями уран определяют в урано-ториевых рудах с нарушенным равновесием в ряду урана при содержании $1 \cdot 10^{-2} \%$ и более.

Одновременно с ураном определяют Th, Ra (с введением поправки на эманирование), влияние калия менее 3 % не учитывают. По интегральным бета-гамма-измерениям уран определяют в равновесных урано-ториевых рудах и неравновесных урановых рудах без тория при содержании от $5 \cdot 10^{-3} \%$ до нескольких процентов. В первом случае одновременно с ураном определяют торий, во втором — радий (после введения поправки на эманирование).

Подробно радиометрическое определение радиоактивных элементов изложено в работах [15, 48, 27].

9.3.2. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

9.3.2.1. Определение урана по ^{239}Np с применением полупроводникового спектрометра

Методика рекомендована для определения урана в горных породах, рудах и минералах при содержании $2 \cdot 10^{-4} - 1,0 \%$. Анализ является многоэлементным, помимо урана из той же навески образца возможно определение еще 23 элементов, в том числе Na, La, Sm, Th, Sc, Hf, Fe, PЗЭ и др.

Уран определяют по гамма-излучению ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,35$ дня), используя в качестве аналитического фотопика линию с энергией 106 кэВ. Основные помехи измерению гамма-излучения ^{239}Np оказывает ^{153}Sm по линии с энергией 103 кэВ и фон более жесткого гамма-излучения таких радионуклидов, как ^{24}Na , ^{140}La и др. Уран определяют без отделения от сопутствующих элементов, одновременно определяют Na, La и Sm. Навеску пробы 100 мг в алюминиевой фольге или кварцевом бюксе облучают в потоке нейтронов ядерного реактора с плотностью $1,2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 22 ч. Через 5 суток пробу сплавляют в железном или никелевом тигле с 1,5—2,0 г Na_2O_2 при температуре 650—700 °С. Чтобы не нарушать геометрию измерения, содержимое тигля охлаждают, не пе-

ремешивая. Измерения активности пробы проводят на многоканальном гамма-спектрометре с планарным Ge(Li)-детектором с разрешением не больше 400 эВ по линии 5,9 кэВ. Содержание U рассчитывают относительно ОС, проведенного через ход анализа. В качестве ОС используют стандартные образцы с аттестованным содержанием урана порядка сотых долей процента.

Подготовка анализируемых проб и образцов сравнения к облучению, режим облучения, ход анализа и измерения подробно описаны в разделе 3.3.1.

9.3.2.2. Определение урана по запаздывающим нейтронам осколков деления урана-235

Методика рекомендована для определения урана в различных магматических, осадочных, метаморфических породах, рудах и минералах в интервале от $5 \cdot 10^{-5}$ до 1 % при содержании Th, не более чем в 10 раз превышающем содержание урана. Методика разработана Е. Г. Вертманом, Ю. М. Столбовым и Р. П. Мещеряковым («Определение урана методом запаздывающих нейтронов». Инструкция Мингео СССР, 1982 г). Уран определяют по регистрации запаздывающих нейтронов, испускаемых продуктами деления ядер ^{235}U . Деление ^{235}U проходит под действием тепловых нейтронов.

Запаздывающие нейтроны испускают также изотопы ^6Li ($T_{1/2} = 0,17$ с) и ^{17}N ($T_{1/2} = 4,14$ с), которые могут образоваться в бериллий в кислородсодержащих образцах. Однако вероятность образования этих изотопов при облучении природных объектов невелика. Кроме того, выдержка образца в течение 20 с после облучения практически полностью исключает вклад этих изотопов в нейтронное излучение пробы. Осколки деления ядер ^{238}U и ^{232}Th также являются источниками запаздывающих нейтронов, однако деление этих изотопов происходит под действием быстрых нейтронов. В каналах ядерных реакторов величина плотности потока тепловых нейтронов обычно на порядок выше плотности потока быстрых нейтронов. Поэтому влиянием излучения запаздывающих нейтронов от осколков деления ^{232}Th и ^{238}U можно пренебречь. Порядок выполнения анализа сводится к следующему. Кассету пневмотранспортера заряжают транспортными капсулами, содержащими анализируемые пробы, образцы сравнения и фоновые пробы, и с помощью грузозачного устройства направляют каждую капсулу по трубе пневмотранспортера на облучение в реактор, а после облучения — в блок регистрации. По окончании заданной выдержки облученной пробы включают пересчетный прибор и регистрируют запаздывающие нейтроны, испускаемые пробой.

Оптимальные условия анализа устанавливают, учитывая период полураспада изотопов — предшественников запаздывающих нейтронов, а также возможный вклад излучения короткоживущих мешающих изотопов. Временной режим анализа следующий: продолжительность облучения 60 с, выдержка облученной пробы 20 с, время измерения 60 с. Полный цикл анализа 140 с.

При плотности потока нейтронов 10^{12} — 10^{13} $\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ оптимальная навеска для определения низких содержаний урана (менее 0,1 %) составляет 5 г, для более высоких — 0,1—1 г. Измельчение пробы не должно превышать 1 мм.

Присутствие в пробе элементов с высоким сечением поглощения тепловых нейтронов может снизить результаты определения урана вследствие ослабления потока нейтронов внутри пробы (эффект самоэкранирования). Величина эффекта зависит от массы пробы и ее геометрической формы. Уменьшение навески и толщины пробы уменьшает вероятность поглощения нейтронов. Для навесок 5 г, облучаемых в капсулах цилиндрической формы, погрешность за счет эффекта самоэкранирования не превышает погрешности метода при содержаниях элементов (в %), меньших следующих: Li 0,3, В 0,05, Cl 3, Fe 50, PЗЭ 0,01, Cd, Th, U 0,1. При определении более высоких содержаний урана (более 0,1 %) анализ выполняют из меньших навесок, готовя образцы к облучению в виде тонких плоских дисков. Результаты определения с поправкой на самоэкранирование находят по градуировочному графику, построенному по результатам анализа стандартных образцов состава для такой же навески и такой же геометрической формы образца.

Влияние самоэкранирования уменьшают также, разбавляя исследуемую пробу материалом, слабо поглощающим тепловые нейтроны (например, реакторный графит или горная порода типа дунита). Содержание менее 0,1 % U рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{о.с}} P_{\text{о.с}} (N_{\text{пр}} - N_{\text{ф}}) / [P_{\text{пр}} (N_{\text{о.с}} - N_{\text{ф}})].$$

где $C_{\text{пр}}$ — содержание урана в анализируемой пробе, %; $C_{\text{о.с}}$ — содержание урана в образце сравнения, %; $N_{\text{пр}}$, $N_{\text{о.с}}$, $N_{\text{ф}}$ — число зарегистрированных импульсов от пробы образца сравнения, фоновой пробы или фоновой капсулы; $P_{\text{пр}}$, $P_{\text{о.с}}$ — масса пробы и образца сравнения, г.

9.3.3. ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

9.3.3.1. Определение урана по способу стандарта-фона

Методика рекомендована для определения урана в различных типах горных пород при содержании от 0,0005 до 10 % в присутствии не более 3 % Sr, Rb, Th, Pb, Zr, Nb, Mo. Методика разработана С. С. Лениным и И. В. Сериковым («Определение урана в горных породах рентгеноспектральным флуоресцентным методом с учетом эффекта матрицы по некогерентно рассеянному излучению». Инструкция Мингео СССР, 1982 г.).

Определение основано на измерении интенсивности рентгеновской флуоресценции урана, возникающей при облучении пробы смешанным первичным излучением, источником которого служит рентгеновская трубка с молибденовым или серебряным анодом. Если уран определяют в диапазоне 0,0005—0,2 %, то измеряют интенсивность флуоресценции L_{α_1} -линии U ($\lambda = 0,0908$ нм) и интен-

сивность некогерентно рассеянного на пробе дублета K_{α} -линии Мо ($\lambda=0,0731$ нм), если выше, то используют трубку с Ag-анодом и измеряют интенсивность L_{β} -линии У ($\lambda=0,0719$ нм) и интенсивность некогерентно рассеянного на пробе дублета K_{α} -линий Ag ($\lambda=0,0558$ нм). При использовании трубки с Мо-анодом для определения урана более 0,2 % становится существенным наложение L_{β} -линии У на некогерентно рассеянную K_{α} -линию Мо. При работе с Ag-анодом такого наложения нет и, кроме того, линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации для L_{β} -линии У сохраняется в более широком диапазоне содержаний. Определению мешают Sr, Rb, Pb, Th, Bi, Zr (Мо-анод), Th и Zr (Ag-анод) путем избирательного поглощения линии внутреннего рассеяния; Y, Nb, U путем наложения шлейфов на некогерентно рассеянную линию молибдена, а также Nb и Мо — на некогерентно рассеянную линию серебра.

Примерные урановые эквиваленты, соответствующие 1 % содержания мешающего элемента в пробе, для Мо-анода равны (в %) \mathcal{E}_{abc} : Sr 0,004, Rb 0,003, Pb 0,0006, Th 0,0008, Zr 0,0004, и $\mathcal{E}_{отн}$: Sr 12, Rb 7, Pb 5, Th 6, Zr 1, Y 7; для Ag-анода $\mathcal{E}_{отн}$ равны для Th 14, Zr 12, Nb 12, Мо 21. Численные значения урановых эквивалентов можно считать прямо пропорциональными содержанию мешающих элементов в интервале от 0 до 3 %.

При расчете содержаний урана используют отношение интенсивности линии У к интенсивности некогерентно рассеянной на пробе линии анода. Так как обе эти величины для широко распространенных типов горных пород зависят от матрицы пробы примерно одинаково, то это дает возможность получать результаты, практически свободные от влияния матричного эффекта [21]. Знание величины интенсивности некогерентного рассеяния позволяет избежать измерения фона, накладывающегося на характеристическую линию урана, поскольку он хорошо коррелирует с некогерентным рассеянием. Это улучшает воспроизводимость измерений, так как интенсивность некогерентного рассеяния значительно выше интенсивности фона. Уран определяют по методу измерения в толстых слоях. Измерения проводят на флуоресцентных анализаторах типа АРФ (АРФ-6, АРФ-4М, АРФ-4), укомплектованных трубками с Мо- и Ag-анодами. Если переход на трубку с Ag-анодом невозможен, то допускается определение до 2 % урана на трубке с Мо-анодом при введении поправки на нелинейность интенсивности от концентрации.

Первую приемную цель анализатора настраивают на длину волны L_{α} -линии У или L_{β} -линии У от урансодержащего препарата (I_1). Вторая щель соответствует положению максимума интенсивности некогерентно рассеянного излучения (I_2) дублета K_{α} -линии Мо или K_{α} -линии Ag. Все измерения ведут в условиях фильтрации первичного излучения рентгеновских трубок алюминиевой пластинкой толщиной 1 мм. Если позволяет конструкция прибора, то интенсивность линий урана измеряют с фильтром, а интенсивность некогерентно рассеянного излучения — без фильтра.

Пробу или образец сравнения, растертые до 0,037 мм, насыпают в тарелочку с некоторым избытком и сглаживают поверхность стеклом на уровне бортиков. Для каждой пробы последовательно измеряют интенсивности I_1 и I_2 . Для вычисления концентрации урана в пробах необходимо рассчитать градуировочный коэффициент прибора K и в результаты измерений ввести поправки на фон на аналитической линии и на фон некогерентно рассеянного излучения. Расчет содержания (C , %) урана в пробе ведут по формуле

$$C = KI_{\lambda} I^{\text{нк}}. \quad (19)$$

Если определение урана в диапазоне 0,2—2 % проводили на трубке с Мо-анодом, то содержание рассчитывают по формуле

$$C = KI_{\lambda} / (I^{\text{нк}} - mI_{\lambda}); \quad (20)$$

$$I_{\lambda} = I_1 - I_{\text{ф}}; \quad (21)$$

$$I_{\text{ф}} = aI^{\text{нк}} + b. \quad (22)$$

Коэффициенты a и b находят графическим путем по результатам измерения нескольких СО различного матричного состава с содержанием урана менее 0,001 %. График строят в координатах $I^{\text{нк}}$ — ось абсцисс, $I_1 - \frac{C}{K} I^{\text{нк}}$ — ось ординат. Коэффициенты уравнения построенной прямой отождествляют с a и b в уравнении (22). При отсутствии подходящих СО допускается построение градуировочной прямой по химическим реактивам (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3). В этом случае по оси ординат откладывают I_1 .

Пересчетный коэффициент прибора K находят по результатам измерения ОС с содержанием урана порядка 0,1 %.

$$K = CI^{\text{нк}} / I_{\lambda}. \quad (23)$$

При повышенных требованиях к точности анализа для нахождения K следует брать СО предприятия, изготовленный из руды опробуемого месторождения.

Постоянный коэффициент m находят по результатам измерения СО с содержанием урана, примерно равным 2 %.

$$m = I^{\text{нк}} / I_{\lambda} - K c. \quad (24)$$

В подавляющем большинстве случаев при расчетах по всем приведенным выше формулам можно полагать $I^{\text{нк}}$ равным I_2 . Убедиться в этом можно, построив график линейной зависимости между I_{λ} и I_2 , полученный по результатам искусственно приготовленных проб различного матричного состава, но с одинаковым содержанием в них урана (порядка 0,1 %). Обычно $I_{\lambda} = \text{const } I_2$, что указывает на справедливость равенства $I^{\text{нк}} = I_2$. Если по данным построения окажется, что $I_{\lambda} = \text{const}(I_2 - d)$, где d — значение отрезка, отсекаемого графиком на оси абсцисс, то $I^{\text{нк}}$ следует находить в виде разности $I^{\text{нк}} = I_2 - d$.

При наличии в пробе мешающих элементов в результаты анализа вводят поправку, если их содержание не превышает 3%. Общий вид формулы расчета:

$$C = (KI_{\text{л}}/I_{\text{нк}} - \sum_1^n \mathcal{E}_{\text{абс}, i} \cdot C_{\text{м}i}) / \left(1 + 10^{-2} \sum_1^n \mathcal{E}_{\text{отн}, i} \cdot C_{\text{м}i} \right). \quad (25)$$

где $\mathcal{E}_{\text{абс}}$ и $\mathcal{E}_{\text{отн}}$ — абсолютный и относительный урановые эквиваленты, %; $C_{\text{м}i}$ — концентрация i -го мешающего элемента, %.

Урановые эквиваленты находят по результатам измерения горных пород с известным содержанием в них урана и мешающего элемента. Для определения $\mathcal{E}_{\text{абс}}$ берут пробы, содержащие $n \times 10^{-4}$ %, а для $\mathcal{E}_{\text{отн}}$ — примерно 0,1% U. Матрицы образцов должны быть близкими матричному составу анализируемых пород. В случае отсутствия информации о содержании мешающих элементов ($C_{\text{м}i}$) они могут быть определены по методике, аналогичной данной.

9.3.3.2. Определение урана и тория с предварительным концентрированием

Методика рекомендована для определения урана и тория в горных породах, рудах, минералах и технологических растворах при содержании от $5 \cdot 10^{-5}$ % и более. Методика разработана И. В. Сорокиным, Л. И. Земцовой, Э. А. Антоновой, Н. Д. Степиной, К. Н. Максимовой.

Рентгеноспектральному определению U и Th предшествует отделение от сопутствующих элементов, в том числе от Sr, Rb, Pb, Zr, Y, Nb, Mo, Bi, путем сорбции U и Th на силикагеле. Сорбцию проводят в статических условиях при pH 7,5—9 в присутствии комплексона III в растворе. При сорбции низких содержаний U и Th (менее 0,001%) используют навески сорбента массой 300 мг, что позволяет уменьшить предел обнаружения этих элементов ($5 \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %). При сорбции высоких содержаний (более $1 \cdot 10^{-2}$ %) берут 1 г силикагеля. Этот прием используют для проведения арбитражных анализов, для определения U и Th в присутствии значительных количеств мешающих элементов и в технологических растворах. Навеску 1—3 г разлагают в смеси кислот HNO_3 , HClO_4 и H_2SO_4 (1:1), взятых в равных соотношениях. Выпаривают содержимое стакана досуха. К сухому остатку добавляют 20 мл HCl (1:1), 50 мл воды и кипятят до растворения солей. Отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр «синяя лента»). К полученному фильтрату объемом 100—150 мл прибавляют 15—40 мл 15%-ного комплексона III, нагревают до кипения, охлаждают и нейтрализуют аммиаком до образования основного комплексоната железа (красного цвета) и сверх того добавляют 10 капель. К раствору добавляют 300 мг или 1,0 г силикагеля, растертого до 0,074 мм. После добавления силикагеля pH раствора должен быть 7,5—9,0 (проба по универсальной бумажке). Раствор с силикагелем, периодически перемешивая, оставляют на 2 ч. За-

тем к раствору добавляют мерником 100—150 мг угля марки ОУ-Б, хорошо перемешивают и дают осесть. Раствор отфильтровывают, осадок количественно переносят на двойной фильтр «белая лента», промывают 6—10 раз дистиллированной водой с несколькими каплями NH_4OH . Осадок вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и прокалывают при температуре 600—700 °С. К содержимому тигля добавляют 100 мг угля, тщательно перемешивают стеклянной палочкой до получения однородной массы и передают на рентгеноспектральное определение. Добавление угля окрашивает силикагель, облегчая количественный перенос его из стакана на фильтр и из тигля в тарелочку для измерений. Измеряют для каждой пробы интенсивность аналитической линии (L_{α_1}) урана и тория и интенсивность некогерентно рассеянной линии молибдена, поворачивают тарелочки в обойме на 180° и производят повторное измерение. Результаты измерений усредняют, находят отношение интенсивности аналитической линии к интенсивности некогерентно рассеянной линии молибдена. Затем найденные отношения для каждой пробы делят на соответствующее отношение условного эталона. И уже по этим отношениям, пользуясь построенными заранее градуировочными графиками, находят содержание искомого элемента (U или Th) в пробе.

Для построения градуировочных графиков используют серию специально изготовленных искусственных эталонов с различной концентрацией в них урана и тория, проведя их через ход анализа, как было описано выше. Графики строят в интервале содержаний 0—25 мкг U и Th (300 мг сорбента) и 0—20 мг U и Th (1 г сорбента). Градуировочные графики являются прямолинейными, но не проходят через начало координат.

Специальные реактивы. 1. Силикагель (реактивный диоксид кремния) растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с величиной отверстий 0,074 мм. Готовый силикагель хранят в банках с притертыми пробками.

2. Уголь отмывают соляной кислотой от железа, а затем водой до нейтральной реакции. Сушат при температуре 100—110 °С. Хранят в банках с притертыми пробками.

9.3.3.3. Определение урана по способу внутреннего стандарта

Методика разработана И. В. Сорокиным и В. А. Богдановым и рекомендована для определения урана в минеральном сырье и продуктах его переработки в интервале от 0,002 до десятков процентов. Влияние состава пробы и других факторов учитывают введением внутреннего стандарта, в качестве которого применяют рубидий. Приготовленный излучатель можно использовать для определения Th (см. раздел 8.3.4.2) и Pb. Методика основана на измерении интенсивности L_{α_1} -линии U ($\lambda = 0,0908$ нм) и K_{α_1} -линии Rb ($\lambda = 0,0924$ нм), возбуждаемых при облучении пробы рентгеновскими лучами.

При содержании U меньше 5 % допустимо присутствие 0,02 % Rb, при содержании U больше 5 % до 0,2 % Rb. Определению урана мешают Br (0,5 %), Bi (0,6 % и более), Zr и Nb (3 % и бо-

лее). Результаты определения U будут занижены на 3 отн. % в присутствии 1 % Вг, на 2,6 отн. % в присутствии 1 % Вi и на 0,5 отн. % в присутствии 1 % суммы Nb и Zr.

Измерения проводят на рентгеновском спектрометре типа АРФ, VRA-20, ФРС. Один из каналов спектрометра настраивают на L_{α_1} -линию U, другой — на K_{α_1} -линию Rb. Излучатели готовят тщательным перемешиванием 500 мг анализируемого материала или образца сравнения с 200 мг полистирола, содержащего 2,5 % Rb. Полученную смесь брикетуют прессованием в виде таблеток либо насыпают в тарелочки.

Пропорциональная зависимость интенсивности линии от содержания наблюдается при содержании в пробе менее 5 % U и несколько нарушается при содержании более 5 %. В первом случае расчет содержания U ведут по формуле (26), во втором — пользуются графиком. Для его построения необходимо иметь пробы с надежно установленным содержанием урана в диапазоне концентраций, перекрывающих подлежащие определению. За неизменным естественных проб готовят искусственные смеси путем последовательного разбавления соли урана наполнителем (SiO_2 , Fe_2O_3 и др.). Желательно, чтобы состав наполнителя имитировал состав анализируемых проб. Градуировочный график строят, откладывая по оси абсцисс содержание U, а по оси ординат — отношение интенсивности I_{α_1} -линии U к интенсивности K_{α_1} -линии Rb $I_{L_{\alpha_1}U}/I_{K_{\alpha_1}Rb}$, поделенное на аналогичное отношение для образца сравнения.

В качестве образца сравнения используют естественную или искусственную пробу, содержащую примерно 3—5 % U. Измерения образца сравнения повторяют через каждые 10—15 проб. Находят для этих проб отношения интенсивностей L_{α_1} -линии U к K_{α_1} -линии Rb и делят их на усредненное значение отношения соответствующих интенсивностей для образца сравнения, измеренного в начале и в конце этой партии. Пользуясь графиком, находят содержание урана. Содержание U (в %) в пробах 5 % и меньше рассчитывают по формуле

$$C = K (I_{L_{\alpha_1}U} - I_{\Phi}) / I_{K_{\alpha_1}Rb} \quad (26)$$

$I_{L_{\alpha_1}U}$ — суммарная интенсивность L_{α_1} -линии U и фона; $I_{K_{\alpha_1}Rb}$ — то же, для рубидия; I_{Φ} — интенсивность фона для линии урана; K — коэффициент пропорциональности, рассчитанный как средняя величина из результатов 2—3 измерений нескольких таблеток образца сравнения:

$$K = [I_{K_{\alpha_1}Rb} (I_{L_{\alpha_1}U} - I_{\Phi})] / C_{0,с} \quad (27)$$

где $C_{0,с}$ — содержание U в образце сравнения, %.

Фон на линии урана находят по графику, построенному по результатам измерения интенсивности L_{α_1} -линии Rb и фона на L_{α_1} -линии U для излучателей, приготовленных из SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и полистирола, содержащего 2,5 % Rb. При расчете содержания U, больших 2 %, фон не учитывают, так как I_{Φ} много меньше $I_{L_{\alpha_1}U}$. Интенсивность фона на линии внутреннего стандарта

(I'_{Φ}) не измеряют и не учитывают (по условиям эксперимента I'_{Φ} много меньше $I_{K_{zRb}}$).

Для приготовления смеси, содержащей внутренний стандарт, навеску пудры полистирола массой 200 г помещают в фарфоровую чашку или стакан, смачивают спиртом из расчета 1,5 мл на 1 г и тщательно перемешивают. Прибавляют 7 г соли RbCl, растворенной в 50 мл воды. Периодически перемешивая, прогревают массу на водяной или песчаной бане при 60—70 °С до полного загустения смеси. Затем чашку со смесью сушат в течение 3—5 ч в термостате при 100—120 °С. Полученную массу растирают в ступке или шаровой мельнице до 0,104—0,074 мм.

9.3.4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

9.3.4.1. Осаждение урана гидроксидом аммония

Методика рекомендована для определения урана в стандартных растворах, свободных от мешающих элементов и комплексообразующих веществ. Точность соответствует I категории. Уран выделяют в виде труднорастворимого дигураната аммония, прокалывают осадок и взвешивают в виде U_3O_8 [1, 45]. Количественное выделение урана имеет место, если растворы и реактивы не содержат карбонат-ионов. Раствор аммиака, не содержащий карбонатов, готовят насыщением свежeproкипяченной дистиллированной воды жидким аммиаком.

Аликвотную часть раствора 25 или 50 мл с содержанием урана 1 мг/мл подкисляют HNO_3 , добавляют 5 г NH_4NO_3 , разбавляют водой до 60—80 мл и кипятят в течение 3—5 мин. Затем к раствору прибавляют аммиак до отчетливого запаха и оставляют в теплом месте до коагуляции осадка (запах аммиака должен остаться). Раствор фильтруют через фильтр «белая лента». Осадок количественно переносят на фильтр, промывают несколько раз горячим 2 %-ным NH_4NO_3 , содержащим слабый запах аммиака. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, сушат, прокалывают до постоянной массы при температуре 800—950 °С и взвешивают. Вместо NH_4OH можно использовать 25 %-ный раствор уротропина, прибавляя его до перехода окраски метилового красного в желтый цвет и сверх того еще 15 мл. Промывной жидкостью служит 2 %-ный раствор NH_4NO_3 , содержащий небольшое количество уротропина. Являясь слабым основанием, уротропин не содержит карбонатов.

Для приготовления исходного стандартного раствора навеску 2,1091 г $UO_2 \times (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 1 мл HNO_3 (1,40), количественно переносят в колбу вместимостью 1 л, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор содержит 0,001 г урана в 1 мл. Титр раствора устанавливают гравиметрическим методом. Более разбавленные стандартные растворы урана готовят путем последовательного разведения, каждый раз подкисляя раствор 1 мл HNO_3 .

9.3.5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Определение основано на восстановлении U (VI) до U (IV) в среде H_3PO_4 (1 : 3) и последующем титровании урана (IV) раствором ванадата аммония в присутствии наполовину окисленного ди-

фениламнисульфоната натрия. В качестве восстановителей используют раствор соли Мора (ферро-фосфатно-ванадатный метод) или титана (III) (титано-фосфатно-ванадатный метод). Избыток восстановителя окисляют нитритом натрия, оставшийся NaNO_2 разрушают мочевиной. Определению мешают Fe, Mo, V, Mn, Zr, Ti, Sn, Ni, Co, Cr. В процессе подготовки раствора к титрованию Fe, Mo, V и Mn либо сами окисляют U (IV), либо оказывают каталитическое действие на окисление его NaNO_2 . Влияние Ti, Zr и Sn обусловлено тем, что в фосфорнокислой среде они образуют осадки, частично захватывающие уран. Окрашенные ионы (Ni, Co, Cr) мешают установлению точки эквивалентности. Уран отделяют от мешающих элементов путем сорбции его на силикагеле или другими способами.

9.3.5.1. Ферро-фосфатно-ванадатное определение урана

Методика рекомендована для определения урана в рудах простого состава при содержании от 0,03 до 10 % U. Методика разработана В. С. Сахаровым [1, с. 351; 45, с. 161]. Определению мешают при совместном присутствии 50 мг Fe; 0,4 мг Mo; 0,1 мг V и 5 мг Mn, а также Sn, Ti, Zr при содержании более 20 мг.

Навеску образца 0,1—1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают водой, прибавляют 15 мл H_3PO_4 (1,6) и 2—4 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 . Ставят на горячую плитку и кипятят до полного разложения H_2O_2 и сверх того 5—6 мин. При наличии в пробе органических веществ пробу перед разложением прокалывают в течение 30—60 мин при температуре 600—700 °С. Колбу снимают с плитки, охлаждают до 80 °С, прибавляют 25 мл горячей воды, стараясь обмыть ею стенки колбы, и содержимое тщательно перемешивают. К полученному раствору прибавляют 2—3 мл 10 %-ного раствора соли Мора в 0,25M H_2SO_4 и нагревают до кипения. При наличии большого нерастворимого остатка (может затруднить титрование) его отфильтровывают через фильтробумажную массу под вакуумом. Остаток и колбу обмывают 3—4 раза небольшими порциями горячей H_3PO_4 (1 : 3). Если остаток небольшой, то операцию фильтрования опускают. Раствор охлаждают до 15—18 °С, прибавляют 5 мл 5 %-ного раствора NaNO_2 , взбалтывают до исчезновения бурой окраски, затем еще 30 с. Приливают 10 мл 30 %-ного раствора мочевины, обмывая им горло и стенки колбы, и взбалтывают до прекращения бурного выделения газов. Затем время от времени колбу взбалтывают еще несколько раз, чтобы добиться полного удаления газа. К раствору, свободному от газообразных продуктов разложения NaNO_2 и мочевины, прибавляют 2—3 капли индикатора и медленно титруют NH_4VO_3 до появления отчетливой окраски.

Специальные реактивы. 1. Ванадат аммония, титрованные растворы: 0,0504; 0,0168; 0,0084M. Точные навески NH_4VO_3 5,8957; 1,9652; 0,9326 помещают в стаканы вместимостью 500 мл и растворяют в 300 мл H_2SO_4 (1 : 2) при нагревании. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 1 л, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор 0,00252M NH_4VO_3 готовят разбавле-

нием из более крепкого. Титры растворов NH_4VO_3 по урану соответственно равны 0,005; 0,002; 0,001; 0,00025 г/мл.

2. Индикатор — наполовину окисленный дифениламинсульфонат натрия. Навеску дифениламинсульфоната натрия 0,2713 г растворяют в 100 мл воды (0,01M раствор), прибавляют 5 мл H_2SO_4 (1,84) и разбавляют водой до 300 мл. К полученному раствору медленно добавляют 25 мл 0,1 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и раствор соли Мора (0,1961 г в 10 мл воды) и оставляют на 3—4 сут. Прозрачную жидкость сифонируют, не взмучивая зеленый осадок. Осадок обрабатывают 300 мл 5 %-ной H_2SO_4 , перемешивают и после отстаивания жидкость сифонируют. Осадок промывают еще раз, а затем взбалтывают со 100 мл воды и нейтрализуют аммиаком до растворения осадка и изменения цвета раствора из зеленого в красный. Раствор индикатора устойчив в течение года.

9.3.5.2. Ванадатометрическое определение урана с предварительным выделением его на силикагеле

Методика рекомендована для определения урана в рудах и минералах при содержании от 0,01 до 10 %. В анализируемой навеске допустимо присутствие 200 мг Zr, 100 мг Ti, Nb, Ta и неограниченных количеств V, Mo, Fe, Cr, Ni, Co, Mn и других элементов. Методика разработана В. Г. Сочевановым, Л. И. Земцовой, Э. А. Антоновой («Ванадатометрический метод определения урана в минеральном сырье с предварительным выделением его на силикагеле». Инструкция Мингео СССР, 1975). Титрование урана проводят по титано-фосфатно-ванадатной схеме. Определению мешают 100 мг Fe, 4 мг Mo, 1 мг V, а также Sn, Ti, Zr при содержании более 20 мг. Уран отделяют от указанных элементов путем сорбции его на силикагеле. Сорбцию проводят при pH 7—9 в присутствии комплексона III и винной кислоты в растворе. Вместе с U сорбируются Th, Be, Sn и частично Ti, Zr (1—5 %). Другие элементы, в том числе Fe, Al, V, Mo, Cr, Ni, Co, Bi, Nb, Ta, остаются в растворе. Навеску образца 0,1—2 г разлагают смесью HCl, HNO_3 и H_2SO_4 (1:1), взятых в соотношении 1:1:1. Пробы, содержащие органическое вещество, перед разложением прокалывают при 600—700 °C в течение 30—60 мин. К сухому остатку прибавляют 20 мл HCl (1:1), 50 мл горячей воды и кипятят до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают («синяя лента»), промывают несколько раз горячим 1 %-ным раствором HCl. К полученному фильтрату объемом 100 мл прибавляют 10—40 мл 15 %-ного раствора комплексона III и 1—2 мл 60 %-ного раствора винной кислоты. Раствор кипятят в течение 5—7 мин. При этом Mo и V восстанавливаются присутствующими в растворе комплексообразователями до низших степеней окисления и связываются ими в прочные комплексы. В присутствии высоких содержаний ванадия процесс восстановления сопровождается окрашиванием раствора в синий цвет, молибдена — в желто-зеленый. Раствор охлаждают и нейтрализуют аммиаком по универсальной индикаторной бумаге до pH 8—9 (после появления основного комплексоната железа красного цвета добавляют 5—7 капель аммиака). К раствору добавляют 4—5 мл набухшего силикагеля (приблизительно 1—1,5 г сухого силикагеля фракции менее 0,2 мм) и оставляют не менее чем на 2 ч. Раствор через каждые 15—20 мин перемешивают. За-

тем силикагель с сорбированным на нем ураном отфильтровывают («белая лента»), промывают 5—7 раз водой, содержащей аммиак (рН 8—8,5). Для десорбции урана силикагель промывают небольшими порциями горячей H_3PO_4 (1:3). Раствор собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл. Для элюирования урана необходимо 90—100 мл кислоты.

К холодному фосфорнокислому раствору добавляют по каплям раствор TiCl_3 до появления слабо-розового окрашивания, приливают 5 мл 5 %-ного NaNO_2 и энергично перемешивают раствор в течение 60 с. Избыток NaNO_2 разрушают добавлением 8—10 мл 30 %-ного раствора мочевины, обмывая им стенки колбы. Газообразные продукты разложения следует удалить энергичным перемешиванием. Уран (IV) титруют NH_4VO_3 в присутствии 1—2 капель индикатора (см. раздел 9.3.5.1).

Специальные реактивы. 1. Для получения активного силикагеля реактивный диоксид кремния (ГОСТ 9428—60 или 4214—48) заливают на 2 ч разбавленным раствором аммиака, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат при 150—180 °С в течение 3 ч, после чего прокаливают при 500 °С. Перед работой силикагель активируют, заливая на 1 ч водой, содержащей запах аммиака (рН много больше 8).

2. Треххлористый титан (ГОСТ 311—70) не должен содержать заметных количеств метатитановой кислоты. Для этого к раствору TiCl_3 (в стаканчике) добавляют несколько гранул амальгамированного цинка для восстановления титана (IV) и перемешивают в течение 15 мин, после чего раствор фильтруют.

9.3.6. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

9.3.6.1. Определение урана с арсеназо III после экстракции ТБФ

Методика рекомендована для определения урана в горных породах при содержании 0,0003—0,01 %. Методика составлена Н. Н. Павловой по работе Н. П. Палея, П. А. Немодрука и А. В. Давыдова [39]. Определение основано на образовании окрашенного комплексного соединения урана (VI) с арсеназо III при рН 3. Максимум поглощения комплекса при $\lambda = 654$ нм, коэффициент молярного поглощения — 36 000.

В условиях определения урана окрашенные соединения с арсеназо III образуют Th, Zr, PЗЭ, Fe (III) и другие элементы. Для устранения мешающего влияния указанных элементов U экстрагируют ТБФ при рН 2,5—3 из растворов, содержащих комплексон III. Уран реэкстрагируют водным раствором арсеназо III с рН 2,5—3. Экстракции предшествует отделение U от основной массы сопутствующих элементов путем гидrolитического осаждения их в виде труднорастворимых гидроксидов и карбонатов (Ca, Mg, Ba, Pb, Fe, Ti, Zr, PЗЭ).

Навеску 0,1—1 г прокаливают при 600—800 °С в течение 30—40 мин. Переносят пробу в стакан и разлагают смесью кислот (HNO_3 и HCl). Упаривают кислоты до объема 3—5 мл, прибавляют 50 мл воды, кипятят до растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток (фильтр «синяя лента» с добавлением фильтробумажной массы). Остаток на фильтре промывают горячим 1 %-ным раствором HCl и отбрасывают. Нейтрализуют соля-

нокислый раствор 10 %-ным раствором Na_2CO_3 и дают 20 мл избытка. Раствор кипятят, упаривая до объема 25—30 мл, охлаждают и фильтруют в стакан вместимостью 300 мл. Осадок промывают 5—6 раз 1 %-ным раствором Na_2CO_3 . Добавляют в фильтрат 1—2 капли метанилового желтого и осторожно нейтрализуют HNO_3 (1 : 1) до появления малиновой окраски и сверх того еще 2,5 мл. Упаривают раствор до 25 мл, добавляют 2 мл 5 %-ного раствора комплексона III, 20 г NH_4NO_3 , подогревают до растворения соли. Раствор охлаждают, вводят две капли метанилового желтого и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до желто-розовой окраски (рН 2,5—3). Дополнительно проверяют рН раствора по универсальной индикаторной бумаге, так как при рН менее 2,5 резко уменьшается растворимость комплексона III. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 75—100 мл, добавляют 15 мл 20 %-ного раствора ТБФ в четыреххлористом углероде и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения фаз органический слой сливают в чистую делительную воронку через сухой складчатый фильтр. В воронку с водной фазой вводят 15 мл того же раствора ТБФ и повторяют экстракцию. К объединенным экстрактам прибавляют точно 15 мл 0,006 %-ного раствора арсената III с рН 3, встряхивают в течение 1 мин и после разделения слоев фотометрируют. Абсорбцию раствора измеряют в кювете длиной 30 мм при $\lambda = 654$ нм. Раствором сравнения служит реэкстракт контрольной пробы, проведенной через ход анализа.

Содержание урана находят по градуировочному графику. Для его построения в стаканы вместимостью 100 мл вводят стандартный раствор урана и доводят объем до 25 мл 0,5М HNO_3 , прибавляют две капли метанилового желтого и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до розово-желтой окраски (рН 2,5—3). Вводят 2 мл 5 %-ного раствора комплексона III, добавляют 20 г NH_4NO_3 и перемешивают до растворения соли. Раствор переносят в делительную воронку, проводят экстракцию и реэкстракцию урана, как описано выше. При работе на фотоколориметре шкалу строят в диапазоне 0—70 мкг U, на спектрофотометре 0—20 мкг U.

9.3.7. ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

9.3.7.1. Определение урана после гидролитического отделения мешающих элементов

Методика рекомендована для определения урана в силикатных горных породах при содержании от 0,0001 до 0,05 %. Она разработана А. Н. Сергеевым, Б. Я. Юфой, Г. Ф. Губановой, М. И. Крючком и Е. З. Бердышевой («Определение урана люминесцентным методом в горных породах». Инструкция Мингео СССР, 1975 г.).

Определение основано на способности активированных ураном фторидно-карбонатных плавлен (91 % $\text{KNaCO}_3 + 9$ % NaF) излучать желто-зеленое свечение при облучении ультрафиолетом. Максимум флуоресценции находится при $\lambda = 555$ нм, длина волны возбуждающего света 365 нм. Интенсивность свечения охлажденного

сплава измеряют на флуориметре ФАС-1 или «Анализ-1» и сравнивают ее с интенсивностью стандартных плавов, приготовленных в таких же условиях. Активированные ураном плавы готовят в форме таблеток диаметром 12 мм. Сплавление проводят в платиновых микрочашках.

Интенсивность свечения сильно зависит от температуры и продолжительности сплавления, гомогенности фторидно-карбонатной смеси, состава газовой атмосферы во время сплавления и условий охлаждения, поэтому необходим строгий контроль этих параметров. Мешают определению Mn, Cr, Co, Ni, Pt, Au, Ag, Hg, Ce, Nd, Fe, Cu, Sn, Ca, Nb и другие элементы. Для отделения урана от указанных элементов используют способность ионов уранила образовывать растворимые комплексные соединения с карбонат-ионами. Сопутствующие урану элементы выпадают при этом в виде гидроксидов или карбонатов. Более полное отделение от Fe, Co, Ni и других элементов достигается при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S . В раствор вместе с ураном переходят V, P, Al, которые заметного влияния на свечение урана не оказывают.

Навеску 0,2 г прокалывают при температуре 600—700 °С в течение 30—40 мин. После охлаждения количественно переносят в стакан на 50 мл, приливают 5 мл HCl (1,19), 1 мл H_2SO_4 (1:1), 2—3 мл 10 %-ного раствора NH_4F и разлагают при слабом нагревании. Стакан с сухим остатком переносят на плитку и при сильном нагревании отгоняют H_2SO_4 досуха. Содержимое стакана заливают 10,0 мл горячего 10 %-ного раствора Na_2CO_3 , накрывают стакан покровным стеклом и на горячей плитке доводят до кипения. Снимают стакан с плитки, прибавляют две-три капли насыщенного раствора Na_2S и, накрыв стеклом, оставляют на ночь. При проведении этих операций необходимо следить за тем, чтобы объем раствора не уменьшался. Раствор фильтруют через обезжиренный фильтр («желтая лента») в сухой стакан или бюкс. Микропипеткой отбирают из фильтрата 1 или 2 аликвотные части по 0,10 мл, помещают их в платиновые микрочашечки, установленные на подставке из нержавеющей стали, и ставят для высушивания на покрытую асбестом плитку. К сухому остатку добавляют 290—320 мг фторидно-карбонатного флюса. Микрочашки вместе с подставкой ставят в нагретый до 700 °С муфель и в течение 15 мин сплавляют их содержимое. Чашки вынимают из муфеля и переставляют на холодную подставку, чтобы сплав легче отставал от платины. Через 15—20 мин измеряют интенсивность свечения таблеток. Содержание урана находят по градуировочным графикам. Для их построения готовят серию стандартных растворов в интервале от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл, имея не менее семи-восьми растворов в каждом порядке содержаний урана ($0,5 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ г U в эталонной таблетке). Для каждой точки калибровочного графика плавят не менее трех таблеток и три таблетки контрольного опыта. В шкалу отвешивают на 10 мг флюса больше, чем в анализируемые пробы. Результаты измерения всех таблеток наносят на график, где по оси ординат откладывают интенсивность свечения в делениях шкалы, а по оси абсцисс — содержание урана в таблетке. Для большей

точности определения градуировочные графики строят отдельно для каждого порядка концентраций урана в пробе. Содержание урана (C , %) находят по формуле

$$C = AV \cdot 100 / (aP) = A \cdot 10 \cdot 100 / (0,1 \cdot 0,2) = A \cdot 5 \cdot 10^{-4},$$

где A — содержание урана в таблетке, найденное по градуировочному графику, г; V — объем Na_2CO_3 , взятый для выщелачивания, мл; a — объем аликвотной части, мл; P — навеска, г.

Примечание. 1. Приготовление флюса. Тщательно перемешивают в платиновой чашке тонкорастертые 9 г NaF и 91 г KNaCO_3 х. ч. или ч. д. а. и сплавляют при температуре 700°C до получения прозрачного сплава (30—40 мин). Горячий сплав вращением чашки распределяют по стенкам, после остывания его дробят на крупные куски и хранят в стеклянных банках с притертыми пробками, так как сплав гигроскопичен.

2. Выбор режима сплавления. Оптимальная температура активирования фторидно-карбонатного флюса ураном лежит в пределах 680 — 720°C . Число одновременно находящихся в печи микрочашек, их положение в муфеле, температуру и время сплавления устанавливают опытным путем, проводя серии плавов с постоянным содержанием урана в сплаве. Обычно погрешность приготовления таблеток за счет разности температур в разных точках муфеля не превышает $\pm 5\%$, если одновременно сплавляют не более 15—20 чашечек. В качестве микрочашек используют крышки к микротиглям № 3. Для удобства сплавления чашки ставят на тонкие керамические плитки с гнездами или подставки из нержавеющей стали с отверстиями для чашек. Положение подставок в муфеле фиксируют. Количество флюса выбирают из такого расчета, чтобы в остывшем состоянии плав был на уровне бортиков чашечки. Обычно масса флюса колеблется в пределах 290—320 мг.

10. РАДИЙ

10.1. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАДИЯ

Практически весь радий в природе является дочерним продуктом распада урана (ряд урана — радия). Радий чрезвычайно редкий элемент, на 1 т урана в равновесном состоянии приходится 0,34 г Ra. Общее содержание радия, оцененное по содержанию урана в верхнем слое земной коры толщиной 1,6 км, равно $1,8 \times 10^7$ т [7].

Содержание Ra увеличивается при переходе от ультраосновных ($0,2 \cdot 10^{-10}$ %) пород к кислым ($2,4 \cdot 10^{-10}$ %). В осадочных породах более высокие концентрации Ra характерны для глин ($1,3 \cdot 10^{-10}$ %), значительно меньшие — для известняков и доломитов ($0,5 \times 10^{-10}$ %).

Радий не образует собственных минералов. Самые высокие концентрации его наблюдаются в урановых и урансодержащих минералах. В некоторых из них (уранинит, торбернит, тюямунит и др.) содержание Ra может составлять $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$ %. Из не-урановых минералов радий встречается в радиеносном кальците и барите, бирюзе, церуссите, вульфените, лимоните и пиролюзите. Содержание Ra в них иногда достигает 10^{-5} %. Радий в неурановых минералах имеет вторичное, сорбционное происхождение.

В природных урановых образованиях радий находится преимущественно в рассеянном состоянии, что объясняется непрочным положением радия в кристаллической решетке урановых минералов, в которых он образуется путем распада урана. Благодаря этому радий легко выщелачивается природными водами. В подавляющем большинстве случаев выщелачивание радия происходит легче, чем урана. Наиболее благоприятны для этого хлоридные сильно минерализованные воды в отличие от сульфатных, карбонатных и гидрокарбонатных, легко извлекающих уран. Различие в растворимости урана и радия при воздействии природных вод приводит к нарушению радиоактивного равновесия в ряду урана — радия. Содержание радия в хлоридных водах может составлять 10^{-8} г/л, в то время как в поверхностных водах оно колеблется от 10^{-11} до 10^{-14} г/л [7]. Низкие концентрации Ra в последних обусловлены тем, что он хорошо сорбируется глинистыми минералами, гидроксидами железа и марганца, углями, торфом и другими природными органическими сорбентами. Сорбция сопровождается диффузией радия внутрь сорбента, что делает ее особенно прочной.

Основные источники промышленного получения радия — урановые руды и хлоридные радийсодержащие воды нефтяных месторождений.

Определение радия в горных породах и рудах необходимо для характеристики состояния радиоактивного равновесия и определения коэффициента эманирования. При наличии радиоактивного

равновесия в урановых и ториевых рудах по изотопам радия рассчитывают содержания урана (по ^{226}Ra) и тория (по ^{224}Ra).

Собственные определения изотопов радия и их соотношений используют при радиогеохимическом картировании и проведении геохимических исследований. Для решения этих задач требуется определение Ra в широком диапазоне содержаний. Массовые определения проводят при содержании 10^{-10} % и выше, более низкие концентрации определяют реже.

10.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАДИЯ И РАДОНА

Радий — химический элемент второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 88, атомная масса 226, 0254.

Единственное устойчивое состояние окисления +2, ионный радиус Ra^{2+} 0,144 нм. Последний близок по своему значению к ионному радиусу Ba^{2+} (0,138), что объясняет сходство их химических свойств и в значительной степени определяет геохимию радия. Известно четыре природных изотопа радия (табл. 16). Самый распространенный изотоп радия — ^{226}Ra . Благодаря большому периоду полураспада и значительным содержаниям в земной коре родоначальника ряда ^{238}U он является носителем всех химических и геохимических свойств этого элемента.

Изотопы радия имеют большое научное и практическое значение. Результаты определения ^{226}Ra используют для определения радиоактивного равновесия в ряду урана — радия, а определение отношений изотопов Ra/MsTh_1 , AcX/Ra , AcX/ThX , ThX/MsTh_1 , Ra/Io необходимо при решении многих геохимических задач. Интерес для аналитической химии представляют также газообразные продукты распада альфа-активных изотопов радия — радон, актинон и торон, называемые эманациями (см. табл. 16). Эманации принадлежат к инертным газам, находятся в восьмой группе шестого периода периодической системы элементов. По наиболее распространенному и долгоживущему изотопу ^{222}Rn эманации называют радоном. Благодаря сравнительно небольшим периодам полураспада эманации быстро приходят в равновесие с материнскими продуктами, поэтому могут быть использованы для их определения.

При распаде эманаций образуются твердые короткоживущие радиоактивные элементы, обладающие гамма-излучением (RaB , RaC , RaC'). Их гамма-излучение составляет 98 % от суммарного гамма-излучения всего семейства урана — радона, поэтому эманации можно определить как по собственному альфа-излучению, так и по гамма-излучению продуктов их распада. При наличии радиоактивного равновесия по продуктам распада изотопов радия можно судить о содержании урана, тория и актиноурана в пробе.

Радий является высшим гомологом щелочноземельных элементов, в соответствии с этим основные свойства у него выражены более сильно, чем у других элементов подгруппы. Ионы радия бесцветны, а его соединения, за исключением хромата, белого цвета.

Вследствие радиационных эффектов соединения радия со временем темнеют.

В связи с тем, что радий чрезвычайно рассеянный элемент, работы по изучению его соединений представляют значительные трудности. В весовых количествах было получено лишь незначительное число соединений радия, и до сего времени неизвестны некоторые основные характеристики этого элемента (например, гидролиз солей).

Таблица 16

Радиоактивные характеристики природных изотопов радия [7]

Изотоп	Период полураспада	Вид излучения	Энергия, МэВ	Ряд радиоактивного распада
И з о т о п ы р а д и я				
^{226}Ra	1602 г.	α	4,78; 4,60	Урана — радия
^{223}Ra (AcX)	11,2 сут.	α	5,60; 5,70 5,73; 5,53	Урана — актиния
^{228}Ra (MsTh ₁) ^{224}Ra (ThX)	6,7 г. 3,6 сут	β α γ	0,05 5,68; 5,46 0,241	Тория
И з о т о п ы р а д о н а				
^{222}Rn (Rn)	3,82 сут	α	5,48	Урана — радия
^{220}Rn (Tn)	54,5 с	α	6,28	Тория
^{219}Rn (An)	3,82 с	α	6,42—6,81	Урана — актиния

По химическим свойствам радий весьма похож на барий и в соединениях бария изоморфно его замещает. Гидроксид радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ образуется при растворении металла в воде, а также при действии щелочей на растворы солей радия. Он обладает наибольшей растворимостью из всех щелочноземельных элементов (0,38 г/л). По аналогии с барием можно допустить, что ион радия в водных растворах не гидролизует. Из-за недостаточной изученности элемента известно сравнительно небольшое число малорастворимых соединений радия с неорганическими и органическими реагентами. Это карбонат, сульфат, сульфид, хромат, иодат, молибдат, вольфрамат радия и др. Для выделения радия и отделения его от сопутствующих элементов применяются первые два. К хорошо растворимым солям относятся хлорид, бромид и нитрат радия. Хлорид радия используют для приготовления жидких радиевых стандартов.

В подгруппе щелочноземельных элементов радий менее других склонен к комплексообразованию. Известны комплексные соединения с оксикислотами (винной, лимонной, сульфосалициловой, янтарной и др.) и аминокислотами (ЭДТА), нитрилотриуксусной кислотой (НТУК) и др. Последние отличаются большей прочностью. Взаимодействие Ra с ЭДТА наблюдается при рН 4,5 и больше. При рН 8 и больше свободные катионы радия в растворе отсутствуют. Состав комплекса 1:1, рК 7,07 [7]. В области рН 6—8 установлено существование комплекса Ra с НТУК. Состав комплекса 1:1, рК 5,75. Константы нестойкости комплексов Ba с ЭДТА и НТУК несколько выше и соответственно равны 7,69 и 6,17.

Методы определения

Радий в природных объектах определяют только по радиоактивности. Эта специфика обусловлена низкими природными концентрациями элемента, которые не могут быть обнаружены какими-либо другими методами, кроме радиометрических. Здесь и далее под словом радий подразумевается изотоп радия ^{226}Ra .

Для определения Ra в горных породах и рудах используют как неструктивный метод анализа (радиометрический), так и метод, предусматривающий радиохимическую подготовку (эманационный). Физическая основа радиометрического определения радия в методах неструктивного анализа — различие в гамма-спектрах радиоактивных элементов. Определение возможно только по результатам комбинированных измерений, позволяющих в каждом конкретном случае учесть вклад мешающих радионуклидов (U, Th, K) в результаты анализа. Радий обычно определяют по гамма-излучению короткоживущих продуктов распада радона (RaB, RaC, RaC'), поскольку их спектры более специфические, чем собственно гамма-излучение радия, лежащее в энергетической области, плотно заполненной излучением других радионуклидов. Радий определяют по результатам радиометрических измерений количества Ra(B+C), накопившихся в герметизированной емкости в два различных момента времени.

Если содержания Th и K малы и ими можно пренебречь, то для определения Ra(B+C) можно использовать измерения бета- и гамма-излучения в интегральном режиме. В присутствии Th и K определение Ra(B+C) необходимо проводить по спектрометрическим измерениям. Измерения в интегральном режиме отличаются высокой чувствительностью, стабильностью и малой продолжительностью счета в отличие от спектрометрических, требующих значительных навесок (200—550 г) и большей продолжительности измерения (десятки минут). Благодаря этому определение радия комплексным методом с использованием измерений интегрального гамма-излучения пробы и рентгеноспектральных определений U и Th, а в присутствии K определение его методом фотометрии пламени выгодно отличается от спектрометрического. Нижняя грани-

на определяемых содержаниях составляет $4 \cdot 10^{-10} \%$. Метод прост в исполнении, не требует сложной измерительной аппаратуры, поэтому широко используется в практике массовых анализов.

В последние годы для определения радия в минеральном сырье предложен метод, основанный на измерении излучения короткоживущих продуктов распада RaC ($T_{1/2} = 19,7$ мин) и RaC' ($T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^{-4}$ с), составляющих генетическую пару $\text{RaC} \xrightarrow{\beta} \text{RaC}' \xrightarrow{\alpha} \text{ThC}$. Интенсивность излучения измеряют радиометром, работающим в режиме бета-альфа-запаздывающих совпадений. Мешающее влияние ThC , образующего генетическую пару $\text{ThC} \xrightarrow{\beta} \text{ThC}'$ ($T_{1/2} = 60,5$ мин) устраняют введением в блок регистрации бета-альфа-запаздывающих совпадений электронной задержки. Метод перспективен, так как он не уступает по чувствительности комплексному ($C_n = 1 \cdot 10^{-9} \%$) и не зависит от определений U, Th и K.

Эманационный метод определения радия и его изотопов основан на измерении альфа-излучения газообразных продуктов распада (Rn, Tn, An) после отделения их от материнского вещества. В практике анализа минерального сырья наибольшее распространение получил метод определения ^{226}Ra по радону. Переведение исследуемой пробы в раствор и отделение мешающих элементов повышает надежность определения Ra и улучшает предел обнаружения ($C_n = 10^{-11} - 10^{-10} \%$). Благодаря этому эманационный метод применяют в качестве контрольного и для определения Ra в слаборadioактивных горных породах ($C_{\text{Ra}} = 10^{-10} \%$ и менее).

Методы отделения и концентрирования

Вследствие низких концентраций в природных объектах радий не образует собственной твердой фазы в ходе анализа, но он соосаждается со многими соединениями. Механизм соосаждения различен. В одних случаях — это изоморфное вхождение в кристаллическую решетку макрокомпонента (BaSO_4 , PbSO_4), в других — адсорбция ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2). Ниже указаны осадки, при выпадении которых возможен захват радия на 80—90 % и более.

В нейтральных и щелочных средах радий соосаждается с карбонатом бария. Выделение Ra с осадком BaCO_3 из карбонатных растворов используют для отделения от сульфат-ионов, а в сильно-щелочных средах — от Mo, W, V, S, P, Si, Al, Ta, Nb, U. В этом случае $\text{Ba}(\text{Ra})\text{CO}_3$ выделяют вместе с гидроксидами Fe, Ti, Zr и др. (см. разложение). Фосфат и карбонат кальция соосаждают радий при pH, равном 7 и больше. Выделение мало избирательно. Карбонаты бария и кальция применяют для концентрирования радия при анализе природных вод, в том числе питьевых.

Гидроксид железа (III) количественно сорбирует радий при pH более 8,25. Осаждению радия с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ препятствуют сульфат-

ионы и катионы, десорбирующая способность которых по отношению к радью уменьшается в ряду H, Mg, Ba, Sr, Ca, K, Na [7]. В кислой среде при избытке сульфат-ионов в растворе радий осаждается с сульфатом свинца или бария. $RaSO_4$ является наименее растворимой солью радия ($2,1 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O). $PP_{RaSO_4} = 4,25 \cdot 10^{-11}$ [7].

Количественное выделение (90 % и более) радия с осадком $BaSO_4$ наблюдается из растворов, содержащих до 30 % HCl в присутствии 0,2—1 % H_2SO_4 . Осадок $Ba(Ra)SO_4$ может быть загрязнен SiO_2 , Nb, Ta, Ti, а в случае карбонатных пород — кальцием [27]. Выделение радия с $BaSO_4$ используют при анализе проб с малым содержанием Ra (10^{-10} % и менее) и при анализе природных вод.

В кислой среде (0,1M HNO_3 или CH_3COOH) при избытке в растворе ионов фтора радий выпадает в осадок вместе с фторидом кальция или лантана. Захват Ra осадком фторида лантана незначителен, если в растворе присутствуют соли бария.

Кремниевая кислота (коллоидная) сорбирует радий. В нейтральных растворах в осадок переходит до 80 % радия. В кислых растворах сорбция меньше. Наличие солей бария в растворе не препятствует сорбции. Кремнефтористоводородная кислота при взаимодействии с растворами солей радия образует труднорастворимое соединение, выпадающее в осадок. Растворимость соли ниже, чем у аналогичной соли бария.

Способы вскрытия

Всегда добиваются полного переведения в раствор исследуемого образца, так как радий может сорбироваться нерастворимым остатком. Используют щелочное плавление (Na_2O_2 , NaOH, KOH) и разложение кислотами (HF и $HClO_4$).

Во все щелочные плавни вводят Na_2CO_3 и $BaCl_2$. Первый добавляют для выделения радия в виде труднорастворимого карбоната, барий используют в качестве носителя. Благодаря этому при выщелачивании плава водой Ba и Ra оказываются в осадке гидроксидов и карбонатов.

Наиболее быстрым, надежным и эффективным способом разложения руд, пород и минералов, в том числе и таких трудновскрываемых, как касситерит, шпинели, циркон, хромит и другие, является сплавление со смесью Na_2O_2 и Na_2CO_3 (5:2 или 3:2).

При анализе материала с высоким содержанием SiO_2 (более 60 %) сплавлению предшествует ее удаление в виде кремнефторида при нагревании пробы с NH_4F .

Сплавление со смесью KOH и Na_2CO_3 (5:2; 3:2; 7:1) применяют для разложения природных оксидов (вольфрамовых, танталотитано-ниобатов), серу- или фторсодержащих минералов. Кислоты (HF и $HClO_4$) используют для переведения в раствор карбонатных и силикатных пород, не содержащих серы.

10.3. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИЯ

10.3.1. РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

10.3.1.1. Определение радия, урана, тория и калия по спектрометрическим гамма-измерениям

Методика рекомендована для определения радия в горных породах и рудах для содержаний радия от $1,0 \cdot 10^{-4}$ % равновесного урана до нескольких процентов («Определение радиоактивных элементов (урана, радия, тория и калия) в горных породах спектрометрическим методом». Инструкция Мингео СССР, 1973 г.). Одновременно с радием определяют уран, торий и калий (при анализе горных пород) или уран и торий (при анализе руд).

Радий определяют с обязательным введением поправки на эманирование. Мешающее влияние U, Th и K устраняют подбором условий измерения (см. раздел 8.3.1.1.), а влияние вещественного состава пробы сводят к минимуму использованием в качестве образцов сравнения близких по составу стандартных образцов [15, 27].

10.3.1.2. Определение радия и коэффициента эманирования по интегральным гамма-измерениям и рентгеноспектральным определениям урана и тория

Методика рекомендована для определения радия и коэффициента эманирования в горных породах и рудах с содержанием радия в пробах от $1 \cdot 10^{-9}$ до $3,4 \cdot 10^{-7}$ %, что соответствует содержанию урана в равновесии от 0,003 до 1 %. Методика разработана Б. Я. Юфой. («Определение радия в горных породах и радиоактивных рудах по интегральному гамма-излучению в комплексе с рентгеноспектральным определением урана и тория». Инструкция Мингео СССР, 1982 г.). Определение радия и коэффициента эманирования основано на двух последовательных измерениях интегрального гамма-излучения герметизированной пробы. Герметизация пробы позволяет учесть потери гамма-излучателей за счет эманирования и тем самым определить истинное содержание радия и рассчитать коэффициент эманирования пробы. Погрешность в определении радия обуславливается присутствием в пробе урана, тория и калия. Поправки на мешающее влияние U и Th вводят по данным рентгеноспектрального, а калия — по данным пламенно-фотометрического методов.

Влияние урана существенно при резком преобладании его над равновесным количеством радия (коэффициент равновесия $C_{Ra}/C_U \leq 30-40$ %), тория — при содержании его в пробе более 0,1 %. Влияние калия практически сказывается на результатах анализа проб, в которых содержание радия меньше 0,01 % равно-

весного урана. Для проведения анализа необходим набор следующих стандартных образцов (СО): СО урановой равновесной руды с концентрацией тория не более 0,002 % и калия не более 3 %; СО урана, не содержащий радия и продуктов его распада, в качестве такового используют U_3O_8 или $UO_2(NO_3)_2$; СО ториевой равновесной руды и СО калия (хлористый калий, ч. д. а.).

Для выполнения анализа необходим радиометр со сцинтилляционным счетчиком NaI(Tl), приспособленный для измерений порошковых проб по гамма-излучению в интегральном режиме. Для снижения фона блок детектирования должен находиться в свинцовом экране с толщиной стенок 5—8 см. В зависимости от конструкции блока детектирования и используемой для анализа навески применяются контейнеры трех видов: в виде плоских герметически закрывающихся металлических баночек диаметром 40—60 мм и высотой 10—20 мм для измерения гамма-излучения проб в навесках 20—70 г; в виде П-образного стакана с герметической крышкой для измерения гамма-излучения проб в навеске 100—200 г; в виде цилиндрических капсул с герметической крышкой для измерения проб в навесках 5—10 г. Между контейнером с измеряемым препаратом и детектором помещается фильтр, толщина которого (с учетом толщины контейнера и упаковки детектора) должна быть достаточной для устранения фиксации бета-излучения. Для измерения естественных радионуклидов эта толщина составляет 1,5 г/см².

Пробы, измельченные до 0,074 мм, тщательно перемешивают и плотно засыпают в контейнер, полностью заполняя его объем. Контейнер с пробой взвешивают и герметизируют, время герметизации фиксируют. Первое измерение интенсивности гамма-излучения пробы (A_1) проводят не ранее чем через 2,5 ч после окончания герметизации (время достижения равновесия между Rn и его короткоживущими продуктами распада), второе (A_2)—через 3—4 сут после первого. Если проба содержит значительные концентрации тория, первое измерение выполняют через 3 сут после герметизации (время достижения равновесия между торием и продуктами его распада).

Пробы и ОС измеряют в одинаковых контейнерах при близких насыпных плотностях (массы пробы и ОС не должны отличаться более чем на 5 %). В качестве образца сравнения используют СО урановой равновесной руды. Измерения СО можно проводить сразу, т. е. через 3 ч после деэманирования и герметизации, либо после герметизации его в течение 30 сут. Последнее предпочтительнее, так как исключает погрешности, связанные с неточностью оценки коэффициента эманирования ОС по Rn.

До измерения проб определяют коэффициенты в расчетной формуле для определения радия. Для этого измеряют интенсивности гамма-излучения стандартных образцов урановой равновесной руды, урана без радия и продуктов его распада, ториевой равновесной руды и калия. На основании результатов измерения стандартных образцов урановой равновесной руды и урана без радия и его про-

дуктов распада рассчитывают урановый эквивалент гамма-излучения * урановой группы (до радия) по формуле

$$a_0 = \eta_0 / \eta_p \quad (28)$$

где η_0 — чувствительность радиометра к гамма-излучению урана без радия и продуктов его распада, $\eta_0 = N_0 / C_{0U} P_0$; η_p — чувствительность радиометра к равновесному урану:

$$\eta_p = \eta_0 + \frac{N_p - P_p (\eta_p C_{pU} + \eta_{Th} C_{pTh} + \eta_K C_{pK})}{C_{pU} P_p K_p (1 - \alpha_p)}; \quad (29)$$

C_{0U} , C_{pU} — концентрация урана соответственно в стандартном образце урана без радия и в стандартном образце урановой равновесной руды, %; C_{pTh} , C_{pK} — концентрация тория и калия соответственно в ториевом стандартном образце и в стандартном образце калия %; P_0 , P_p — навески стандартных образцов соответственно урана без радия и равновесного урана г; K_p , α_p — коэффициенты равновесия и эманирования стандартного образца урановой равновесной руды; N_0 , N_p — скорости счета за вычетом фона при измерении гамма-излучения стандартных образцов соответственно урана без радия, уранового равновесного.

На основании результатов измерения стандартных образцов урановой равновесной руды и ториевой руды, урановой равновесной руды и калия рассчитывают урановые эквиваленты ** тория (a_{Th}) и калия (a_K) по формулам, аналогичным (28) и (29).

При расчете концентраций радия в исследуемой пробе (C_{pRa}) необходимо знать также концентрацию урана (C_{pU}), тория (C_{pTh}) и калия (C_{pK}). Последнюю устанавливают только для тех проб, в которых концентрация радия меньше $3,5 \cdot 10^{-9}$ % (меньше 0,01 % равновесного урана). Концентрацию урана и тория определяют рентгеноспектральным методом, а калия — методом пламенной фотометрии (см. разделы 9.3.3.1 и 8.3.4.1).

Результаты измерения интенсивности гамма-излучения пробы выражают в процентах равновесного урана путем сравнения измеренной скорости счета от пробы за вычетом фона (N_p) с соответствующей скоростью счета от образца сравнения (СО урановой равновесной руды). На основании результатов этих измерений рассчитывают эквивалентную концентрацию равновесного урана в пробе по формуле

$$A = S C_{pU} N_p P_p / (N_p P_p),$$

где P_p — навеска пробы, г;

* Урановыми эквивалентами любого радиоактивного элемента по данному виду излучения называется отношение его удельной активности к удельной активности урана в равновесии с продуктами распада. При расчете урановых эквивалентов для элементов, не входящих в ряды, вводится поправка, учитывающая содержание радиоактивного элемента в смеси изотопов.

** Практически урановые эквиваленты меняются в зависимости от условий измерений, так как эффективность регистрации частиц и гамма-квантов зависит от их энергии и типа приемника излучения.

$$S = a_0 + (1 - a_0) (1 - \alpha_p) K_p + a_{\text{Tn}} C_{p\text{Tn}} C_{p\text{U}} + a_{\text{K}} C_{p\text{K}} / C_{p\text{U}}.$$

Величины K_p , $C_{p\text{U}}$, $C_{p\text{Tn}}$, $C_{p\text{K}}$ берут из свидетельства стандартного образца. Величина α_p определяется экспериментально. Если стандартный образец герметизируется в течение 30 сут, то $\alpha_p = 0$.

Содержание радия в пробе C_{pRa} рассчитывают по формуле

$$C_{\text{pRa}} = \frac{1}{1 - a_0} \left[\frac{A_2 - A_1 \exp(-\lambda \Delta t)}{1 - \exp(-\lambda \Delta t)} - \mu \right] \cdot 3,4 \cdot 10^{-7},$$

где A_1 и A_2 — результаты первого и второго измерений пробы, выраженные в процентах равновесного урана; λ — постоянная распада радона; Δt — время накопления радона в герметизированном контейнере от момента измерения величины A_1 до момента измерения величины A_2 ; μ — поправка на мешающее влияние содержащихся в пробе урана, тория, калия; $\mu = a_0 C_{\text{pU}} + a_{\text{Tn}} C_{\text{pTn}} + a_{\text{K}} C_{\text{pK}}$.

В случае, когда концентрация радия в пробе больше $3,5 \cdot 10^{-9} \%$ (более 0,01 % U), влиянием калия можно пренебречь, если его содержание в пробе меньше 3 %. В этом случае содержание радия в пробе может быть завышено на величину

$$\Delta R_{a\text{K}} = C_{\text{пK}} C_{\text{K}} / (1 - a_0).$$

Для того чтобы выразить результаты определения радия в процентах равновесного урана, полученную величину C_{pRa} следует разделить на коэффициент $3,4 \cdot 10^{-7}$ (равновесные соотношения между радием и ураном).

Если в пробе, кроме определения радия, необходимо рассчитать коэффициент эманирования (α_n), то перед засыпкой пробы в контейнер ее тщательно дезманируют. Для этого пробу помещают в стеклянную или металлическую трубку и в течение 10—15 мин продувают через нее воздух с помощью воздуходувки, после чего насыпают пробу в контейнер и герметизируют. Все измерения проводят так, как было указано выше. Коэффициент эманирования рассчитывают по формуле

$$\alpha_n = \frac{A_2 - A_1}{C_{\text{pRa}} (1 - a_0) [1 - \exp(-\lambda \Delta t)]}.$$

Все расчеты в практике работы лаборатории выполняются на ЭВМ типа «Мир».

Примечание. 1. В качестве стандартного образца урановой равновесной руды рекомендуется использовать ГСО УР 114; УР 240; УРС-3100.

2. Герметизацию производят с помощью менделеевской замазки, пластилина, эпоксидной шпаклевки и других герметизирующих материалов.

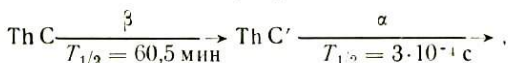
10.3.1.3. Определение радия по бета-альфа-запаздывающим совпадениям

Методика рекомендована для определения радия в горных породах и рудах при содержании $1 \cdot 10^{-9}$ — $6 \cdot 10^{-7} \%$. Она разработана М. Е. Коценом и В. В. Голубничим («Радиометрическое определе-

ние радия по бета-альфа-запаздывающим совпадениям». Инструкция Мингео СССР, 1982 г.).

Радий определяют по излучению его короткоживущих продуктов распада RaC ($T_{1/2} = 19,7$ мин) и RaC' ($T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^{-4}$ с), составляющих генетическую пару $\text{RaC} \xrightarrow{\beta} \text{RaC}' \xrightarrow{\alpha} \dots$. Измерения проводят на радиометре с селекцией по альфа-бета-запаздывающим совпадениям (типа Нуклон).

Мешающее влияние ThC, образующего генетическую пару



устраняют введением в блок регистрации бета-альфа-запаздывающих совпадений электронной задержки после стартового бета-импульса. Время задержки равно 10 периодам полураспада ThC'. Качество селекции проверяют по результатам измерения пробы с высокой концентрацией тория (около 1%) в канале бета-альфа-запаздывающих совпадений. Содержание радия рассчитывают по данным радиометрических измерений, регистрируемых от пробы и образца сравнения. В качестве образца сравнения используют СО горных пород с аттестованным содержанием радия порядка 10^{-9} %.

Пробы и образец сравнения помещают для измерения в специальные сцинтилляционные контейнеры, состоящие из двух боковых дисков и зажимной обоймы. Каждый боковой диск изготовлен из сцинтилляционной пластмассы (р-терфенил с РОРОР и впрессованного в него тонкого слоя сернистого цинка, активированного серебром).

Контейнеры рассчитаны на 5 г пробы, измельченной до 0,074—0,043 мм. Проба, помещенная в контейнер, закрывается герметически. Герметизация позволяет учесть потери за счет эманирования пробы. Контейнер в светозащитном устройстве вставляется в пробоподающее приспособление блока детектирования и подается к фотоумножителям. Набор импульсов ведут по четырем каналам — альфа-, бета- и двум бета-альфа-запаздывающим совпадениям с разными хронометрическими интервалами: $600 \cdot 10^{-6}$ с для RaC(МС) и $2 \cdot 10^{-6}$ с для ThC(БС). Первое измерение пробы проводят через 3 ч после герметизации, второе — через 3—4 сут после первого.

Содержание радия C_{Ra} в пробах рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Ra}} = \left(\text{ист}i_{\text{MC}_{1,2}} + \frac{\text{ист}i_{\text{MC}_2} - \text{ист}i_{\text{MC}_1}}{1 - e^{\lambda_{\text{Rn}}t}} \right) / \eta_{\text{Ra}}$$

где $\text{ист}i_{\text{MC}_{1,2}}$ — истинные совпадения по каналу RaC(МС) в первый и второй дни измерения; t — время накопления в герметизированном контейнере; λ_{Rn} — постоянная распада радона, равная $7,549 \times 10^{-3}$ ч $^{-1}$; η_{Ra} — чувствительность радиометра, с $^{-1}$ на 1% Ra.

Число истинных совпадений по каналу RaC рассчитывают по формуле

$$\text{ист}i_{\text{MC}_i} = i_{\text{MC}_i} (1 - \text{tg} i_i) - i_{\text{MC}_i\Phi} - i_{\text{MC}_i\text{сл}}$$

где i_{MC_i} — общее число импульсов в канале РаС, c^{-1} ; $i_{MC_i\phi}$ — фон контейнера по каналу МС, имп/с; $i_{MC_{cл}}$ — число импульсов от случайных совпадений, c^{-1} ; tg — интервал времени окна в канале РаС ($6 \cdot 10^{-3}$ с).

Учет случайных совпадений проводят по результатам измерения каждой пробы в каналах общего альфа- и бета-счета; $i_{cл} = i_{\alpha} \cdot i_{\beta} \cdot tg$, где i_{α} , i_{β} — количество импульсов в альфа- и бета-каналах радиометра за 1 с.

Чувствительность радиометра по радю в канале МС определяют на основе измерения образца сравнения: $\eta_{Ra} = C_{Ra\ o. c} / i_{MC}$.

Учет фона проводят измерением пустого контейнера. Образец сравнения измеряют раз в месяц. Метрологические параметры аппаратуры проверяют ежегодно при помощи образцовых источников типа 4П9 и 460.

10.3.2. ЭМАНАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Эманационное определение радия по радону заключается в количественном переведении в раствор содержащихся в пробе изотопов радия, полном выделении радона из раствора в измерительную камеру и радиометрическом измерении количества радона. Содержание радия рассчитывают по данным радиометрических измерений количества радона, накопившегося в запаянном барботере с раствором в течение определенного времени, методом сравнения эффектов, регистрируемых от пробы и стандарта, измеренного в тех же условиях.

Для накопления равновесного с радием максимального количества радона ($T_{1/2} = 3,82$ сут) необходимо больше 30 сут. При анализе богатых радием проб продолжительность накопления радона в барботере обычно составляет от 3 до 5 сут и редко превышает 7 сут. Дальнейшее накопление несущественно увеличивает количество радона в барботере, но уменьшает оперативность аналитической работы. При анализе геохимических проб время накопления радона в барботере увеличивают до 10—30 сут.

Обязательное условие правильности выполнения анализа — переведение изотопов Ра в такое состояние, при котором они могут количественно выделять образующиеся эманации. Необходимости в полном удалении из раствора всех сопутствующих элементов нет. Достаточно, чтобы раствор был прозрачным, не содержал коллоидной кремнекислоты и аморфных осадков (Nb, Ta, Zr и др.), частично сорбирующих эманацию радия. При хранении из него не должны выпадать кристаллические осадки, которые могут захватить Ра (коэффициент эманации способности радия для твердых солей меньше, чем для растворов). В связи с этим при определении Ра в природных материалах основное внимание обращают на отделение от анионов макроосновы, выделяя радий с элементами, гидроксиды и карбонаты которых полностью или частично осаждаются в сильнощелочной среде. Только при анализе слабо-

радиоактивных проб (менее 10^{-10} % Ra) предусмотрено отделение Ra от сопутствующих элементов осаждением его в виде $Ba(Ra)SO_4$ в кислой среде.

10.3.2.1. Эманационное определение радия после гидролитического осаждения

Методика рекомендована для определения Ra в горных породах, рудах и минералах, в том числе ширконе, хромите, корунде, касситерите, шпинелях и других, при содержании от $1-3 \cdot 10^{-10}$ % и более («Эманационное определение радия в горных породах». Инструкция Мингео СССР, 1974 г.).

Навеску пробы от 0,5 до 3,0 г, прокаленную в фарфоровом тигле при температуре $550-600$ °C в течение 20—30 мин, переносят в железный тигель и смешивают с пятикратным количеством NH_4F . Тигель помещают в холодную муфельную печь и постепенно повышают температуру до 600 °C. После прекращения выделения тетрафторида кремния («белого дыма») тигель вынимают из муфельной печи и охлаждают. К остатку прибавляют 0,1 г $BaCl_2$ и сплавляют со смесью Na_2O_2 и Na_2CO_3 (4 : 1), которую берут из расчета 5—10 г на 1 г пробы. Во избежание потери радия при сплавлении за счет разбрызгивания содержимое тигля сверху покрывают содой. Тигель ставят в нагретую до $700-750$ °C муфельную печь и сплавляют до образования прозрачного сплава. Полученный сплав выщелачивают горячей водой с добавлением $KMnO_4$ для разложения непрореагировавшей Na_2O_2 . При сплавлении пробы массой 1 г выщелачивание проводят 0,8 л горячей воды в стаканах вместимостью 1 л. При больших навесках количество воды увеличивают до 1,5 л, а выщелачивание проводят в стаканах вместимостью 2 л. Воду добавляют постепенно, так как выщелачивание идет очень бурно.

Раствор со слегка отстоявшимся осадком фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «белая лента». Когда отфильтруют основную часть раствора, тигель вынимают из стакана и обмывают водой. В стакан приливают 0,8 л горячего 5 %-ного раствора Na_2CO_3 , перемешивают и продолжают фильтрование раствора через тот же фильтр. Осадок гидроксидов и карбонатов растворяют на фильтре в нагретой до кипения HCl (1 : 1), приливая кислоту порциями по 10—15 мл. Расход кислоты на растворение осадка не превышает 30—45 мл. Собирают раствор в стакан вместимостью 250 мл.

При наличии в пробе легкогидролизующихся элементов (Zr, Nb, Ta и др.) гидроксиды и карбонаты растворяют в 30—40 мл 1,5 %-ного раствора щавелевой кислоты в HCl (1 : 1). Фильтры промывают 0,75 %-ной $H_2C_2O_4$ в HCl (1 : 3), а затем водой до исчезновения желтой окраски. Тигель и стакан, в котором выщелачивался сплав, обмывают небольшим количеством HCl (1 : 1) и воды, присоединяют к основному раствору, фильтруя их через тот же фильтр. Фильтр с окальной переносят в платиновую чашку, озоляют при 400 °C, нагревают с 30 мл HF и 10 мл $HClO_4$ до полного

растворения окалины и удаления кислот. Остаток растворяют в 15—20 мл HCl (1:1) и присоединяют к основному раствору. Фильтры можно сжигать в стаканах. Для этого фильтр с окалиной переносят в стакан вместимостью 250 мл, прибавляют 10 мл HNO₃ и 5 мл HClO₄, накрывают стакан часовым стеклом, ставят на плитку и нагревают до полного сгорания фильтра и растворения окалины. Остаток растворяют в 15—20 мл HCl (1:1) и присоединяют к основному раствору.

Таблица 17

Продолжительность накопления радона и время измерения

Предполагаемое содержание радия, %	Навеска, г	Продолжительность накопления радона, сут	Продолжительность измерения, мин
$(1-10) \cdot 10^{-7}$	0,5—1,0	1—2	5
$(1-10) \cdot 10^{-8}$	1,0	3—4	5—15
$(1-10) \cdot 10^{-9}$	2,0	5—6	15—30
$(1-10) \cdot 10^{-10}$	3,0	7—14	30—45
$(5-10) \cdot 10^{-11}$	5,0	15—30	45—60

Раствор упаривают до 60—70 мл, охлаждают и количественно переносят в барботер вместимостью 150 мл. Общий объем раствора в барботере не должен превышать 100 мл. Барботер с раствором продувают воздухом в течение 10—15 мин для удаления радона. После этого барботер запаивают. Дату и время запаивания считают началом накопления радона (табл. 17).

Измерения проводят в следующем порядке. Измеряют фон камер. Обычно он равен 1—2 имп/мин. Если фон повысился до 5 имп/мин, то пользоваться этими камерами не следует.

Накопившийся в барботере радон переводят в камеру для измерения вакуумным способом. Для этого после измерения фона из камеры откачивают воздух (13,33—1,33 Па) и через осушитель присоединяют ее к барботеру. Радон из барботера в камеру переводят порциями, каждый раз перед этим встряхивая барботер с раствором для более полного выделения радона. Такое поочередное встряхивание и переведение радона в камеру и ввод новой порции воздуха в барботер повторяют не менее 4—6 раз. Заполненную радоном камеру перед измерениями выдерживают 2,5—3 ч. За это время в камере наступит радиоактивное равновесие между радоном и его дочерними продуктами распада и альфа-активность пробы достигает максимума.

Продолжительность измерения скорости счета должна быть такой, чтобы статистическая погрешность отсчета была не более 1—2%. Ориентировочное время измерения указано в табл. 17. Каждую пробу измеряют не менее двух раз. Перед повторным измерением барботер продувают воздухом и запаивают для накопления новой порции радона.

По измеренной скорости счета рассчитывают содержание радия в пробе C_{Ra} по формуле

$$C_{Ra} = \frac{K (N_{np} - N_{\phi})}{[1 - \exp(-\lambda t)] P},$$

где K — градуировочная постоянная прибора; N_{np} , N_{ϕ} — скорости счета от пробы и фона, имп/мин; t — время накопления радона в барботере; P — масса анализируемой порошковой пробы, г; $[1 - \exp(-\lambda t)]$ — поправка на накопление радона в барботере [15].

Перед началом измерений проводят градуировку прибора с данным комплектом сцинтилляционных камер. Градуировкой устанавливают соотношение между количеством радия в барботере и скоростью счета импульсов, вызываемых альфа-излучением переведенного в сцинтилляционную камеру радона и его дочерних продуктов распада. Это соотношение называется градуировочной постоянной (K) прибора и определяется по формуле

$$K = C_{ст} [1 - \exp(-\lambda t)] (N_{Rn} - N_{\phi}),$$

где $C_{ст}$ — количество радия в стандартном растворе, имп/мин; t — время накопления радона в барботере, ч; λ — константа распада радона; N_{Rn} — скорость счета импульсов от альфа-излучения радона, введенного в камеру, имп/мин; N_{ϕ} — скорость счета импульсов фона камеры, имп/мин; $[1 - \exp(-\lambda t)]$ — поправка на накопление радона.

Градуировку проводят с помощью стандартных растворов радия. Для градуировки раствор Ra количественно переносят из ампулы в барботер такой же вместимости, как и барботер с раствором исследуемой пробы, и подготавливают к измерению.

Жидкие радиевые стандарты, находящиеся в лаборатории, необходимо периодически проверять, так как при многократном использовании могут быть частичные потери раствора и, следовательно, радия из барботера. Неправильная градуировка может внести систематическую ошибку в результаты определения радия.

Для своевременного выявления этой ошибки с каждой партией проб рекомендуется вести анализ контрольного образца, в котором установлено содержание радия.

Примечания. 1. Разложение смесью КОН и Na_2CO_3 рекомендовано для силикатных горных пород, глины и природных оксидов (вольфраматов, титанатов, танталов-ниобатов) при содержании радия от $1 \cdot 10^{-9}$ % и более.

Прокаленную навеску пробы массой не более 1 г переносят на предварительно сплавленную в железном тигле смесь КОН и Na_2CO_3 (7:1), добавляют 0,1 г $BaCl_2$. Смесью КОН и Na_2CO_3 берут из расчета 10—15-кратного по отношению к навеске. Сплавление проводят при температуре $800^\circ C$ до образования однородной массы. Охлажденный сплав выщелачивают горячей водой в стакане вместимостью 1 л. Для этого помещают тигель в стакан, прибавляют 300—400 мл горячей воды, 2—4 г Na_2CO_3 и кипятят на плитке 5—10 мин. Раствор доливают горячей водой до 900 мл, дают слегка отстояться и фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера (двойной фильтр с белой лентой). Далее поступают так, как описано при разложении пробы смесью Na_2O_2 и Na_2CO_3 .

2. Разложение пробы HF и $HClO_4$. Рекомендовано для карбонатных и силикатных горных пород в отсутствие сульфидов и сульфатов при содержании радия 10^{-10} % и более.

Прокаленную навеску пробы 0,5–3,0 г из фарфорового тигля переносят в платиновую чашку и обрабатывают при нагревании 50 мл HF и 10 мл HClO₄. При массе навески 2–3 г обработку смесью кислот повторяют дважды. Сухой остаток смачивают водой, добавляют 5 мл HClO₄ и упаривают досуха. Остаток растворяют при нагревании в 30 мл HCl (1:1) и количественно переносят из чашки в барботер вместимостью 150 мл.

3. Очистка сцинтилляционных камер и работа с ними. Для удаления радона из камер после проведения измерений их продувают воздухом в течение нескольких часов. Фон камер после продувания измеряют не ранее чем через 3–4 ч. За это время оставшийся на стенках налет радиоактивных продуктов полностью распадается. Измерения следует начинать не ранее чем через 2 мин после соединения камеры с прибором, так как люминофор обладает свойством послесвечения. Камеры, у которых продолжительность послесвечения составляет больше 2 мин, подлежат замене. Хранить камеры следует таким образом, чтобы свет не проникал внутрь, так как при длительном нахождении на свету люминофор теряет свои свойства.

После длительной работы фон камер повышается вследствие накопления на их стенках долгоживущих продуктов распада радона, поэтому для измерения низких (меньше 0,037 Бк) и высоких (3,7–0,37 Бк) концентраций радона целесообразно применять разные камеры. Для очистки зараженных камер их внутреннюю поверхность промывают чистой водой и сушат при комнатной температуре. Перед началом работы с данным комплексом камер необходимо проверить их герметичность и чувствительность.

10.3.2.2. Эманационное определение радия после осаждения его с сульфатом бария

Методика рекомендована для определения Ra в горных породах при содержании 10⁻¹¹ % и более.

Вариант I. Разложение сплавлением с Na₂O₂ и Na₂CO₃. Методика составлена В. А. Анчугиной. Навеску породы 10 г в железном тигле вместимостью 200 мл тщательно смешивают с 5-кратным количеством NH₄F и удаляют тетрафторид кремния при нагревании пробы до 600 °С. Остаток смешивают с двумя частями Na₂O₂ и 0,3 г BaCl₂, покрывают содержимое тигля 1 г Na₂CO₃ и сплавляют при 750–800 °С до образования прозрачного сплава. Полученный сплав выщелачивают горячей водой, добавляют KMnO₄ для разрушения непрореагировавшей Na₂O₂ и 20 г Na₂CO₃. Тигель вынимают из стакана и обмывают небольшим количеством HCl (1:1). Раствор с осадком кипятят 10 мин, разбавляют горячей водой до 1 л и оставляют в теплом месте на 2–3 ч. Прозрачный раствор сливают. Осадок в стакане растворяют при нагревании в 50 мл HCl (1,19). Прозрачный раствор переносят в другой стакан, а окалинку до растворяют в HCl (1,19) и присоединяют к основному раствору. Полученный раствор объемом 350–400 мл доводят до кипения и осаждают сульфат радия-бария прибавлением 30 мл горячего 10 %-ного раствора H₂SO₄. Раствор с осадком кипятят в течение 20–25 мин и оставляют до следующего дня. Раствор над осадком осторожно сливают. К остатку добавляют 30 г Na₂CO₃, разбавляют горячей водой до 200–250 мл и кипятят 30–40 мин. Отфильтровывают карбонат радия-бария через фильтр «синяя лента» и промывают осадок 7:10 раз горячим 5 %-ным раствором Na₂CO₃ для удаления сульфат-ионов. Осадок карбонатов растворяют на фильтре 30 мл

горячей HCl (1:2), добавляя ее порциями по 5—7 мл. (Растворение проводят под стеклом.) Фильтр промывают 5—7 раз горячим 5 %-ным раствором HCl . Раствор упаривают до 40—50 мл и переносят в барботер вместимостью 100 мл. Общий объем раствора не должен превышать 70 мл. Барботер с раствором передают на эманионное измерение. Проведение радиометрических измерений радона аналогично описанному в разделе 10.3.2.1. Отличие состоит в том, что радон в камеру переводят в один прием и без встряхивания барботера.

Вариант II. Разложение сплавлением с KOH и Na_2CO_3 . Методика составлена Е. С. Демченко, Б. Я. Юфой, М. Т. Крючком и др.

Навеску породы массой 20 г помещают в железный тигель, в котором предварительно сплавлено 50 г смеси KOH и Na_2CO_3 (7:1), добавляют 0,4 г BaCl_2 , покрывают сверху 2—3 г соды и сплавляют при 800 °С до образования однородной массы. Охлажденный сплав выщелачивают горячей водой, прибавляют 10 г Na_2CO_3 и кипятят 10 мин. Разбавляют горячей водой до 2 л. После отстаивания осадка сливают раствор декантацией. Вносят в стакан по 10 г Na_2CO_3 и KOH , разбавляют водой до 400 мл и еще раз кипятят 10 мин. Затем добавляют горячей воды до объема 2 л. После отстаивания осадка раствор сливают. Осадок гидроксидов растворяют при нагревании в HCl (1,19). Вынимают тигель из стакана и обмывают его 5 %-ным раствором HCl . Прозрачный раствор переносят в стакан вместимостью 1 л, а окалину дорастворяют в HCl и присоединяют к основному раствору. Перед осаждением $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ раствор должен быть 5 %-ным по HCl и иметь объем не менее 600 мл. Раствор доводят до кипения, осаждают $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ прибавлением 25 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 , кипятят 20 мин, охлаждают и через 30 мин декантируют. К остатку добавляют 5—8 мл 20 %-ного гидроксилamina, доводят до кипения, прибавляют 25 г Na_2CO_3 , разбавляют водой до 600 мл и кипятят 20—25 мин. Осадок карбонатов бария-радия фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера с двойным фильтром «белая лента», промывают 5 %-ным раствором Na_2CO_3 до удаления сульфат-ионов. Осадок вместе с фильтрами переносят в стакан и растворяют в 5 %-ной HCl при кипячении. Раствор фильтруют, промывают фильтры 5 %-ной HCl , фильтрат упаривают до 40—50 мл и количественно переносят в барботер вместимостью 100 мл. Объем раствора в барботере не должен превышать 70 мл. Проведение радиометрических измерений аналогично описанному при разложении пробы Na_2O_2 и Na_2CO_3 .

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ИЗОТОПАМИ УРАНА, ТОРИЯ, РАДИЯ

Происходящие в природе за счет геологических и геохимических процессов смещения изотопного состава того или иного элемента могут сохраняться достаточно долго и указывать на характер, а иногда и время протекания этих процессов. Изотопные смещения становятся природными индикаторами, по которым можно восстановить историю указанных процессов. Так, исследования радиоактивных и радиогенных изотопов широко используются для решения вопросов геохронологии, выяснения рудного генезиса, изучения характера миграции элементов и изотопов и т. д. [24, 18, 42].

При изучении изотопного состава естественных радиоактивных элементов в природных объектах обычно определяют следующие соотношения между изотопами для минералов, руд и горных пород: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, $^{228}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ и изотопы свинца; для природных вод, кроме перечисленных, — $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$. При интерпретации изотопных данных [23] каждое соотношение наиболее ярко проявляет себя в комплексе с другими, поэтому при разработке методов изотопного анализа радиоактивных элементов учитываются все возможности определения нескольких отношений из одной навески пробы или из одного объема пробы природных вод.

Общее содержание урана и тория при изотопных исследованиях определяют из отдельных навесок чаще всего рентгеноспектральным методом (см. разделы 9.3.3.1; 8.3.4.1); содержание радия — обычным радиохимическим методом (см. раздел 10.3.2.1); содержание урана и радия в водах — соответственно колориметрическим и эманационным методами [28, 35]. Эти данные используют для определения навески пробы, необходимой на изотопный анализ, а также для определения отношения $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$.

Методы определения соотношений между указанными изотопами естественных радиоактивных элементов основаны на предварительном радиохимическом разделении и выделении радиоэлементов и спектрометрическом измерении излучений определяемых изотопов [15, 48]. Основными операциями изотопного анализа являются: а) разложение анализируемого материала (анализ проб горных пород, руд и минералов) или концентрирование радиоэлементов (анализ природных вод); б) разделение урана, тория и радия и отделение их от сопутствующих элементов; в) приготовление препаратов изотопов урана, тория и радия для радиометрических измерений; г) измерение подготовленных препаратов и вычисление изотопных соотношений.

11.1. РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПОРОШКОВЫХ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ АНАЛИЗУ

Цель радиохимической подготовки проб — выделение необходимых для изучения изотопов в радиохимически чистом виде. Радиохимическая подготовка порошковых проб включает три основные операции изотопного анализа: 1) разложение проб и перевод их в растворимое состояние, 2) разделение радиоэлементов и 3) приготовление препаратов для радиометрических измерений.

При анализе проб горных пород приходится иметь дело с большими навесками силикатного материала, поэтому при их разложении необходимо удалять кремнекислоту. Для перевода твердых проб в растворимое состояние применяют сплавление с NaOH или Na_2O_2 с последующим выщелачиванием полученного плава дистиллированной водой*; разложение кислотами (смеси HF и HClO_4 либо HF и HNO_3) с последующим сплавлением неразложившегося остатка с Na_2CO_3 ; спекание с NH_4F и дальнейшее сплавление неразложившегося остатка с бисульфатом натрия и калия.

Радиохимически чистые препараты получают комбинированием различных методов разделения и очистки: переосаждения, ионной хроматографии, экстракции органическими растворителями.

Препараты для измерения изотопов урана и тория готовят на электролитическом путем. Их измеряют на радиометрических установках для интегрального альфа- и бета-счета и на альфа-спектрометрической установке, после чего вычисляют изотопные отношения. Обычно на изотопный анализ поступал раздробленный и растертый до 0,074 мм материал: навеска пробы берется такая, чтобы в ней содержалось не менее 0,3 мг урана**.

*Способы вскрытия****

Способ вскрытия проб зависит от величины навески и ее вещественного состава.

Сплавление с гидроксидом натрия. Рассчитанную по массе и подготовленную соответствующим образом навеску пробы сплавляют с 10-кратным количеством NaOH. Щелочь предварительно сплавляют в железном тигле вместимостью 250—300 мл. По охлаждении плава в тигель насыпают навеску анализируемого образца, нагревают в муфельной печи до температуры 900—1000 °С и проплавляют до однородного состояния 20—30 мин. Тигель с плавом охлаждают и помещают в стакан из термостойкого стекла; плав выщелачивают горячей водой. Для лучшего растворе-

* При этом возможны потери урана от 30 до 50 %, однако если после разложения остается достаточное количество урана для определения его изотопов, то этот метод применять целесообразно.

** Это количество определяется следующими соображениями: при 100 %-ной регистрации альфа-излучения от 1 мг U должно регистрироваться 760 имп/мин. Обычно в приборах интегрального счета эффективность регистрации составляет 50—60 %.

*** Пробы, содержащие органические примеси (например, почвы, донные осадки и др.), предварительно прокалывают при 500 °С.

ния кремнекислоты раствор с осадком кипятят 10—15 мин, затем осадку дают отстояться и сливают прозрачный раствор. Осадок отфильтровывают от отстоявшегося раствора, промывают 3—4 раза горячей водой на фильтре и растворяют в HCl (1 : 4).

Сплавление с пероксидом натрия. Навеску пробы тщательно перемешивают в железном или никелевом тигле с 10-кратным количеством сухой Na_2O_2 , покрывают смесь небольшим слоем Na_2O_2 и постепенно вдвигают тигель в муфельную печь, нагретую до 500—600 °С, где выдерживают его в течение 5 мин. Затем тигель охлаждают и легким постукиванием выколачивают плав из него. Плав обрабатывают в стакане небольшими порциями кипящей воды и осадок отфильтровывают, промывая горячей водой, после чего растворяют его в горячей HCl (1 : 4).

Разложение фтористоводородной и хлорной кислотами. Навеску пробы обрабатывают в платиновой или тефлоновой чашке смесью HF и HClO_4 в соотношении 10 : 1 (60—70 мл HF и 6—7 мл HClO_4) и раствор медленно упаривают до появления паров HClO_4 . При разложении больших навесок (3 г и более) эту операцию повторяют 2—3 раза, добавляя по 50 мл HF и каждый раз выпаривая раствор до начала дымления HClO_4 . Затем для удаления ионов фтора содержимое чашки охлаждают, обмывая края чашки дистиллированной водой, доводят до начала дымления, повторяя операцию трижды. Заканчивают разложение выпариванием кислоты досуха. (Следует избегать перегрева сухого остатка, чтобы не допустить вспышки остатка HClO_4).

Сухой остаток растворяют в чашке при нагревании в HCl (1 : 4) и переводят в стакан, обмывая чашку горячей дистиллированной водой и прибавляя такое количество HCl (1 : 4), чтобы ее было достаточно для перевода в раствор растворимой части разложенной пробы. (Объемы кислоты и воды должны быть минимальные.) Если при кипячении в стакане остается нерастворимый остаток, то для дополнительного разложения его отфильтровывают через фильтр «синяя лента», озоляют в платиновом тигле и прокаливают. Затем добавляют в тигель по 5—7 мл HF и HCl и выпаривают содержимое досуха. Сухой остаток прокаливают и сплавляют с небольшим количеством соды. Сплав выщелачивают водой, нейтрализуют концентрированной HCl и дают избыток ее для доведения концентрации раствора по HCl (1 : 4). Полученный раствор добавляют к основному фильтрату.

Разложение фтористоводородной и азотной кислотами. Навеску пробы помещают в термостойкий стакан (200—250 мл), заливают 50 мл концентрированной HNO_3 , нагревают до кипения и кипятят 5—10 мин. Охлаждают, разбавляют водой и фильтруют (фильтрат 1). Осадок на фильтре промывают 2—3 раза дистиллированной водой. Фильтр с осадком озоляют в платиновой чашке. К сухому остатку в чашке добавляют по 50 мл концентрированных HNO_3 и HF и выпаривают на песчаной бане досуха, повторяя эту операцию трижды. Далее сухой остаток трижды обрабатывают концентрированной HNO_3 (20—30 мл), упа-

ривают досуха и растворяют остаток в HNO_3 при нагревании. Полученный раствор переносят в стакан, содержащий фильтрат 1.

Спекание с фтористым аммонием. Применяется для проб с высоким содержанием кремнекислоты. Навеску силикатного материала тщательно перемешивают в железном тигле с 10-кратным количеством NH_4F и выдерживают при нагревании до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ до прекращения выделения белых паров (2—3 ч). После этого к остатку добавляют щавелевую кислоту, тщательно перемешивают содержимое и тигель помещают в муфель еще на 15 мин. Прокаливанием с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ удаляют избыток фторида. Содержимое тигля растворяют в горячей дистиллированной воде. Выпадает осадок оксалата кальция за счет кальция, присутствующего в анализируемой пробе или добавляемого специально. Осадок отфильтровывают, озоляют в платиновом тигле, сплавляют с пиросульфатом калия и полученный плав выщелачивают горячей дистиллированной водой. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

Фильтрат после отделения оксалата кальция трижды обрабатывают HNO_3 (1,40) для разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, выпаривая досуха. Сухой остаток растворяют в HNO_3 и присоединяют к раствору, полученному после растворения пиросульфатного сплава в воде.

Методы разделения радиоактивных элементов

После разложения твердых проб получают растворы, содержащие U, Th и Ra либо в HCl , либо в HNO_3 . Комбинированием таких разделительных методов, как переосаждение, ионная хроматография, экстракция органическими растворителями, обеспечивают разделение радиоактивных элементов в отдельные фракции.

В данном разделе рассматривается вопрос выделения фракций урана и тория (выделение и определение радия осуществляют из отдельной навески пробы эманационным методом). Подробно дается описание одного из вариантов сочетания указанных способов очистки (условно названного ионообменно-экстракционной схемой), сжато отражен вариант экстракционно-ионообменной схемы. Кроме того, даются краткие сведения о подготовке к изотопному анализу вытяжек из горных пород.

Ионообменно-экстракционная схема. Для выделения изотопов тория солянокислый (или азотнокислый, см. ниже) раствор, полученный в результате разложения твердых проб, пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в H-форме. Четырехвалентный ион тория очень сильно удерживается в кислой среде смолой. Это позволяет полностью отделить его от большинства других ионов, в том числе урана и других радиоактивных элементов, которые удерживаются смолой значительно слабее и могут быть легко с нее удалены. Скорость пропускания раствора через колонку не должна превышать 15 капель в минуту. Для вымывания со смолы посторонних ионов через колонку дополнительно пропускают 200 мл HCl (1:4) с той же скоростью и еще 100 мл HCl (1:3), увеличивая скорость пропускания до 25 капель в минуту.

Затем для вытеснения свободной кислоты колонку промывают 100 мл дистиллированной воды (скорость 5 мл/мин)*. После этого на смоле остаются практически чистый торий и его изотопы, в фильтрате содержатся уран, радий и сопутствующие элементы. Время отделения тория фиксируют.

Для элюирования изотопов тория со смолы применяются растворы: 1) щавелевой кислоты или щавелевокислого аммония и 2) комплексона III.

1. Для смывания тория через колонку пропускают 400 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония или щавелевой кислоты (или их смеси в пропорции 1:1) со скоростью 12 капель в минуту. К элюату добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха. Сухой остаток несколько раз обрабатывают концентрированной HNO_3 , выпаривая каждый раз раствор досуха, до полного разложения оксалатов и удаления аммонийных солей. Сухой остаток растворяют при нагревании в 25 мл 1 %-ного раствора комплексона III (если есть осадок, его отфильтровывают и отбрасывают).

2. Торий смывают с колонки последовательным пропусканием 50 мл 1 %-ного раствора комплексона III, 25 мл 0,1 %-ного раствора комплексона III и 25 мл дистиллированной воды. Растворы собирают в один стакан и упаривают до 30—40 мл. Перед следующим циклом сорбции — десорбции смолу регенерируют: промывают последовательно 50 мл 10 %-ного раствора NaCl , 50 мл дистиллированной воды, 50 мл HCl (1:4), 50 мл дистиллированной воды (все фильтраты отбрасывают). Этим достигается отмывание смолы от комплексона III и ее регенерация. Если смола недостаточно хорошо отмыта от комплексона, то при пропускании кислого раствора на смоле выпадает осадок этилендиаминтетрауксусной кислоты, что нарушает анализ.

Полученные в результате ионообменной операции растворы комплексона III представляют собой фракцию изотопов тория, выделенную из пробы.

Для выделения изотопов урана раствор после отделения изотопов тория на колонке с катионитом КУ-2 упаривают до влажных солей и извлекают уран в виде карбонатного комплекса $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, отделяя его главным образом от Fe. Для этого в упаренный до влажных солей остаток приливают 50 мл воды и постепенно 10 %-ный раствор Na_2CO_3 для нейтрализации (можно использовать и сухую безводную соль Na_2CO_3 , добавляя ее небольшими порциями), после чего добавляют еще избыток 50 мл раствора Na_2CO_3 . Содержимое кипятят 20 мин, дают отстояться осадку и фильтруют горячим через фильтр «белая лента» (при больших

* В том случае, когда дальнейшей обработке подвергается азотнокислый раствор, полученный после разложения твердых проб, устанавливается 20 %-ная концентрация его по HNO_3 . Дальнейший ход анализа аналогичен описанному для солянокислого раствора: азотнокислый 20 %-ный раствор пропускается через колонку с катионитом КУ-2 в Н-форме (торий удерживается на смоле), колонка промывается 30 %-ной HNO_3 (100—150 мл) и дистиллированной водой (100 мл).

осадках можно использовать обычную фильтровальную бумагу), промывая осадок 2—3 раза горячей водой*.

Содовый фильтрат подкисляют азотной кислотой и кипятят до полного удаления CO_2 . Для концентрирования урана в раствор добавляют 1 мл раствора азотнокислого железа (с содержанием 10 мг/мл Fe) и осаждают безугольным аммиаком гидроксид железа, который захватывает и уран**. После 3-минутного кипячения осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента», промывают 2—3 раза аммиачной водой*** и растворяют на фильтре и в стакане 20—30 мл горячей 0,5М HNO_3 . Раствор охлаждают, насыщают азотнокислым аммонием, добавляя сухую соль, после чего извлекают из него уран четырехкратной экстракцией равным объемом эфира. Экстракцию проводят в делительной воронке вместимостью 250—500 мл. Во избежание выталкивания пробки и разбрызгивания раствора рекомендуется время от времени приоткрывать кран для выпуска паров эфира, опрокидывая при этом воронку вниз пробкой.

Перед каждой следующей экстракцией водную фазу снова насыщают азотнокислым аммонием. Раствор переносят в делительную воронку; стаканчик, в котором проводилось насыщение, ополаскивают концентрированной HNO_3 . На ополаскивание берут 0,6 мл концентрированной HNO_3 на каждые 10 мл водной фазы для восполнения уменьшения концентрации кислоты вследствие частичного экстрагирования ее эфиром. Растворы с эфиром встряхивают каждый раз в течение 4—5 мин. Эфирные вытяжки объединяют в один стакан, добавляя туда 10—15 мл дистиллированной воды, и реэкстрагируют уран в водную фазу, для чего упаривают эфир на водяной бане. Окончательное упаривание досуха проводят на слабой электроплитке. Сухой остаток растворяют в 5 мл концентрированной HNO_3 и снова упаривают досуха для удаления следов органических остатков после эфира. Окончательно остаток растворяют в 20 мл 0,5М HNO_3 .

Окончательное извлечение изотопов урана можно также проводить экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ). Для этого осадок гидроксидов железа, полученный после содового отделения урана, растворяют в 50 мл 6М HNO_3 , добавляют 4 мл 5 %-ного раствора комплексона III, насыщают раствор сухой солью азотнокислого аммония и в делительной воронке проводят двукратное экстрагирование урана 20 %-ным раствором ТБФ в четыреххлористом углероде в течение трех минут, добавляя каждый раз по 50 мл экстракционной смеси. Экстракты собирают в другую делительную воронку, реэкстрагируют уран сначала 50 мл 1М раствора HNO_3 , а затем

* При выделении урана из больших навесок проб (более 2 г) операцию содовой вытяжки повторяют в зависимости от навески 2—3 раза, каждый раз растворяя полученный осадок гидроксидов в HCl (1:1) и снова упаривая и проводя обработку Na_2CO_3 . Содовые фильтраты добавляют к основному, первому, содовому фильтрату.

** При осаждении NH_4OH добавлять небольшими порциями, не вводя его в избытке во избежание потерь урана (добавлять NH_4OH до очень слабого запаха). При кипячении происходит хорошая коагуляция осадка.

*** Обычная дистиллированная вода с добавкой нескольких капель NH_4OH .

50 мл теплой (40 °С) дистиллированной воды (по 3 мин). Реэкстракты собирают в стаканы и упаривают досуха. Остаток растворяют в 20 мл 0,5М HNO_3 .

Полученный любым из указанных способов 0,5М азотнокислый раствор представляет собой фракцию изотопов урана, выделенную из пробы.

Экстракционно-ионообменная схема. Полученный после разложения твердых проб азотнокислый раствор доводят до концентрации 1М и насыщают азотнокислым аммонием (в присутствии хлор- и фтор-ионов в качестве высаливателя используют азотнокислый алюминий) и проводят двойную экстракцию 20%-ным раствором ТБФ в толуоле порциями по 50 мл. Время перемешивания органической фазы с водной для каждой операции экстракции — 3 мин. К объединенным порциям ТБФ добавляют 0,5М раствор HNO_3 , насыщенный азотнокислым аммонием (соотношение органическая фаза — вода 1 : 1), и встряхивают в делительной воронке в течение 3 мин. После отстаивания отделяют водную фазу и присоединяют ее к исходному раствору. Операцию по промывке ТБФ 0,5М раствором HNO_3 , насыщенным азотнокислым аммонием, повторяют.

Из раствора ТБФ (объемом 100 мл) уран и торий выделяют путем тройной реэкстракции дистиллированной водой порциями по 50 мл. Реэкстракт (объем 150 мл) упаривают досуха, добавляют 5 мл концентрированной HCl и снова упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл 8М раствора HCl и пропускают через колонку с анионитом АВ-17, предварительно отмытым от Fe (масса анионита 0,5 г, диаметр колонки 0,5 см, скорость пропускания 1 мл/мин); затем пропускают еще 10 мл 8М раствора HCl . В фильтрат переходит торий, а на колонке остается уран.

Фильтрат упаривают досуха. К сухому остатку добавляют 30—40 мл дистиллированной воды, по 0,5 г оксалата и хлорида аммония и нагревают до растворения. Этот раствор является фракцией изотопов тория, выделенной из пробы.

Уран смывают с анионита 30 мл 5 %-ного раствора HNO_3 . Раствор упаривают досуха и остаток растворяют, подготавливая к электролизу (составы растворов для электролитического осаждения см. ниже), например, в 20—25 мл 0,1 %-ного раствора Na_2CO_3 . Этот раствор является фракцией изотопов урана, выделенной из пробы.

Подготовка к изотопному анализу вытяжек из горных пород. В зависимости от поставленной задачи и характера исходного материала в качестве растворов для выщелачивания используют дистиллированную воду, слабые растворы кислот, щелочи или соды. Последующее концентрирование выщелоченных радиоактивных элементов производят: 1) соосаждением с гидроксидом железа, 2) извлечением на угле, предварительно обработанном альфа-нитрозо-бета-нафтолом, 3) использованием выделяющихся при щелочных обработках проб солей органических кислот (гуматов, фульватов), захватывающих радиоактивные элементы.

Дальнейшая обработка этих продуктов сводится к растворению их в соответствующих кислотах (при предварительном сжигании угля и осадка солей органических кислот). Полученные растворы поступают на выделение радиоэлементов тем или иным способом, указанным выше.

Приготовление препаратов для измерения изотопных отношений

Препараты для измерения изотопов урана и тория готовят электролитическим путем. Их измеряют на радиометрических установках для интегрального альфа- и бета-счета и на альфа-спектрометрической установке, после чего вычисляют изотопные отношения.

Изотопы элементов выделяют в виде тонких пленок оксидов (или гидроксидов) на полированных металлических дисках из нержавеющей стали, меди или никеля, являющихся катодом. Анод изготавливают из платины, придавая ему различные формы: сетки, припаянной к стержню, конуса и т. п.

Электроосаждение изотопов урана и тория проводят из растворов различного состава при соответствующих условиях проведения электролиза*. Часто эти растворы содержат комплексообразователи (комплексон III, оксалат аммония, карбонат натрия), что обеспечивает дополнительное отделение урана и тория от посторонних примесей. Полученные после разложения проб фракции изотопов урана и тория используют для окончательного выделения этих элементов на металлических дисках.

Ниже проводится несколько вариантов условий электроосаждения изотопов тория и урана.

Электроосаждение изотопов тория. 1. Раствор: 25 мл 1 %-ного раствора комплексона III, содержащего изотопы тория, 2 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония, 2 мл 25 %-ного раствора NH_4Cl . Осаждение — на полированные диски из нержавеющей стали; анод — платиновая проволока толщиной примерно 1 мм с припаянной на конце платиновой сеткой. Плотность тока 0,2 А/см², время электролиза 2 ч.

2. Раствор: 50 мл азотнокислого раствора, содержащего изотопы тория, 10 мл ацетона и 10 мл изопропилового спирта. В этом случае полное выделение изотопов тория происходит за 1 ч при напряжении 10 В и силе тока 1,4 А; в качестве катода используются полированные диски из никелевой жести.

Электроосаждение изотопов урана. 1. Раствор: 20—25 мл 0,1 %-ного раствора Na_2CO_3 , содержащего изотопы урана. Катод — полированные диски из нержавеющей стали, анод — платиновая сетка. Расстояние между электродами 20—25 мм, плотность тока 0,1 А/см², температура 60—80 °С (самопроизвольный подогрев в процессе электролиза), время — 1 ч.

* Все составы дают хорошие результаты по качеству и количеству выделяемых элементов.

2. Раствор: 25 мл 0,5М раствора HNO_3 , содержащего изотопы урана, 20 мл ацетона и 5 мл изопропилового спирта. Катод — полированный диск из никелевой жести, сила тока 1,4 А, время — 1 ч.

3. Раствор: 25 мл 0,5М раствора HNO_3 , содержащего изотопы урана, нейтрализуют NH_4OH до pH 9 (ощутимый запах), 5 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Катод — полированные диски из нержавеющей стали. Плотность тока 0,2 А/см², время — 1 ч.

11.2. РАДИОХИМИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА ПРИРОДНЫХ ПРОБ ВОДЫ К ИЗОТОПНОМУ АНАЛИЗУ

Как указывалось выше, предметом исследования в гидрогеологических пробах в основном являются отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ и $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$.

Основные операции радиохимической подготовки гидрогеологических проб — концентрирование радиоактивных элементов из больших (20 и более литров) объемов вод, выделение элементов и приготовление препаратов для последующих спектрорадиометрических измерений.

Цель концентрирования — создание условий селективного извлечения того или иного элемента. Препараты урана для измерения отношений готовят, как и в случае твердых проб, электролитическим путем. Препаратами для измерения изотопов радия, выделенных из вод, могут служить либо высушенный осадок — концентрат сульфата бария (радия) с активированным углем (с дальнейшим измерением изотопного отношения на специальном радиометре «Спутник»), либо переведенный в барботер солянокислый раствор изотопов радия после их извлечения из осадка — концентрат карбоната кальция.

Методы концентрирования радиоактивных элементов

Концентрирование радиоактивных элементов из природных вод для последующего изотопного анализа обычно проводят у водонесочника, с тем чтобы исключить транспортировку больших объемов воды. В большинстве случаев приходится изучать природные воды с относительно низкими концентрациями радиоактивных элементов (уран менее $n \cdot 10^{-5}$ г/л, радий менее $n \cdot 10^{-11}$, торий менее $n \cdot 10^{-7}$ г/л), и для получения препаратов этих элементов с активностями, достаточными для измерения их изотопного состава, необходимо обрабатывать водные пробы большого объема (10—100 л и более)*. Для концентрирования изотопов урана, радия и

* Необходимый объем проб воды для определения изотопного состава урана и радия: при содержании урана (в г/л) 10^{-4} — 1 л; $1 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ — 5 л; $3 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ — 10 л; $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ — 20 л; $5 \cdot 10^{-5}$ — $9 \cdot 10^{-6}$ — 50 л; $(1-4) \times 10^{-6}$ — 100 л; при содержании радия (в г/л) $2 \cdot 10^{-10}$ — 1 л; $8 \cdot 10^{-11}$ — $1 \cdot 10^{-10}$ — 3 л; $2 \cdot 10^{-11}$ — $7 \cdot 10^{-11}$ — 10 л; $5 \cdot 10^{-12}$ — $1 \cdot 10^{-11}$ — 30 л; $5 \cdot 10^{-12}$ — 50 л.

Для установления объема пробы при комплексном извлечении радиоэлементов необходимо ориентироваться на концентрацию того элемента, при определении которого необходим максимальный объем.

тория из природных вод применяют соосаждение с гидроксидом железа, карбонатом кальция или сульфатом бария и сорбцию на активированном угле.

Из проб большого объема изотопы урана наиболее полно извлекаются активированным углем (до 96 %), изотопы радия — осадками карбоната кальция и сульфата бария (около 90 %). С гидроксидом железа при рН 7—8 изотопы урана и тория соосаждаются примерно на 50 %.

Концентрирование радиоактивных элементов из природных вод на осадках любого состава связано с отделением этих осадков от больших объемов воды. Для этой цели предложен прибор для ускоренного фильтрования. Ускоренное фильтрование в приборе достигается за счет большой поверхности фильтра и за счет создания с помощью ручного насоса вакуума под фильтром в нижнем отсеке прибора. Фильтрат, поступающий в нижний отсек, порциями сливается в приготовленный сосуд через выводное отверстие. Прибор представляет собой цилиндрический сосуд из оргстекла, склеенный дихлоратом или хлороформом. Объем его может быть различным. Размеры прибора вместимостью 20 л примерно 270 × 270 × 350.

Ниже дается описание указанных способов концентрирования.

Соосаждение изотопов урана и тория с гидроксидом железа*. Пробу воды подкисляют соляной кислотой до рН примерно 2 и для удаления CO_2 через пробу интенсивно продувают воздух (прокачка ручным насосом), добавляют FeCl_3 из расчета примерно 50 мг Fe на 1 л воды и добавлением концентрированного раствора NH_4OH до рН 7—8 производят осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для лучшего перемешивания несколько раз прокачивают пробу насосом. После этого осадку дают отстояться в течение 15—20 мин и воду над осадком декантируют. Осадок с частью жидкости сливают в бутылки для транспортировки в лабораторию.

Концентрирование изотопов урана на активированном угле**. Отбирают пробу воды 20—30 л, заливают в прибор для ускоренного фильтрования. Прибавляют 1—2 мл 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и подкисляют HCl (1:1) до розовой окраски, тщательно перемешивая раствор, затем нейтрализуют уротропином (сухая соль) до желтого окрашивания (рН 5). Далее вносят 10 г активированного угля, тщательно пере-

* Концентрирование на осадке гидроксида железа проводят тогда, когда требуются сведения о соотношениях между изотопами урана и тория.

** Подготовка активированного угля к работе: активированный уголь марки БАУ, измельченный до 0,104 мм, заливают на 30—40 мин раствором H_2SO_4 (1:20) при соотношении твердой (уголь) и жидкой (H_2SO_4) фаз примерно 1:5 и периодически перемешивают. После отстаивания раствор декантируют и уголь заливают новой порцией H_2SO_4 . Операцию повторяют 3—4 раза до отрицательной реакции на ион Fe^{3+} с NH_4SCN . После окончания обработки H_2SO_4 уголь аналогичным образом несколько раз промывают дистиллированной водой (до достижения рН промывных вод 5). Промытый уголь высушивают в сушильном шкафу при температуре 70—80 °С и переносят для хранения в плотно закрытую банку.

мешивают и отфильтровывают. Первые порции фильтрата (2—3 л) сразу присоединяют к основному фильтрующемуся раствору (перефильтровывают). Остатки угля со стенок и крышки смывают небольшим количеством фильтрата на фильтр. Полученный угольный осадок вместе с бумажным фильтром вынимают, складывают осадком внутрь, упаковывают в бумажный пакет и отправляют в лабораторию. После выделения изотопов урана на угле концентратор обязательно моют, а фильтрат используют для выделения изотопов радия.

Соосаждение изотопов радия с карбонатом кальция или сульфатом бария. Для концентрирования изотопов радия фильтрат переводят опять в предварительно подготовленный прибор и по варианту 1 подкисляют HCl до pH 2—3 (по индикаторной бумаге), вводят насыщенный раствор CaCl_2 из расчета 1 мл/л. Раствор нейтрализуют сухой солью Na_2CO_3 до хорошо видимой опалесценции, затем добавляют еще насыщенный раствор ее из расчета 2 мл/л до образования осадка CaCO_3 . Раствор с осадком тщательно перемешивают и после 30-минутного стояния фильтруют. По варианту 2 фильтрат после отделения урана подкисляют HCl (1 : 1) до pH 2 по универсальной индикаторной бумаге. Затем прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора BaCl_2 , после перемешивания осторожно приливают 20 мл концентрированной H_2SO_4 , еще раз хорошо перемешивают, добавляют 6 г активированного угля и снова перемешивают до равномерного распределения угля по всему объему пробы. Через 30 мин проводят фильтрацию. Осадок сульфата бария с активированным углем после высушивания поступает на радиометрический анализ для измерения изотопного отношения $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, а осадок карбоната кальция — на выделение из него изотопов радия и отдельное их определение.

Радиохимическое выделение изотопов радиоактивных элементов из концентратов

Выделение изотопов урана и тория из осадка гидроксида железа. Осадок гидроксидов железа и других элементов, полученный при концентрировании радиоактивных элементов из природных вод, растворяют в HCl или HNO_3 и дальше проводят анализ, как описано для проб горных пород (см. раздел 11.1), выделяя фракции изотопов урана и тория.

С гидроксидом железа сосаждается кремнекислота. Для ее удаления можно рекомендовать два способа: а) осадок гидроксида железа растворяют в концентрированной HCl и упаривают досуха на песчаной бане (при этом кремнекислота переходит в легко фильтрующуюся кристаллическую форму), полученный осадок растворяют в 10—15 %-ной HCl и раствор фильтруют; б) осадок гидроксида железа растворяют в HCl, добавляют избыток NaOH и кипятят на плитке 10—15 мин, после чего переносят на фильтр и промывают 1 %-ным раствором NaOH. Кремнекислота при этом уходит в раствор.

Выделение изотопов урана с активированного угля. Уголь вместе с бумажным фильтром дважды обрабатывают 200—300 мл горячего 10 %-ного раствора углекислого аммония в стакане вместимостью 1 л и после перемешивания в течение 3—5 мин отфильтровывают. Объединенные фильтраты подкисляют HNO_3 по метиловому оранжевому до розовой окраски и выпаривают до влажных солей. Остаток растворяют в дистиллированной воде и раствор осторожно, избегая бурного кипения, выпаривают досуха, после чего сухой остаток растворяют в 20 мл 0,5M HNO_3 и отфильтровывают нерастворившиеся примеси. Полученный раствор насыщают сухой солью азотнокислого аммония и пятикратной экстракцией диэтиловым эфиром по 2—3 мин извлекают из него уран. Эфирные экстракты с добавлением 5—10 мл воды упаривают на водяной бане досуха (реэкстракция урана в воду), сухой остаток растворяют в 0,5M HNO_3 и переводят в подготовленный электролизер для осаждения урана.

Десорбцию урана с углем можно проводить также 10 %-ным раствором Na_2CO_3 , добавляя его из расчета 250 мл на 10 г угля. Через 30 мин уголь отфильтровывают, раствор нейтрализуют HCl , добавляя 1—2 мл 1 %-ного раствора FeCl_3 , кипятят для удаления CO_2 и осаждают $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осадок гидроксида железа растворяют на фильтре горячим 1M раствором HNO_3 , раствор насыщают азотнокислым аммонием и уран экстрагируют трижды диэтиловым эфиром. Эфир выпаривают на водяной бане, водный остаток упаривают с несколькими каплями HNO_3 и пергидроля почти досуха, растворяют 10—15 мл воды, добавляют 1 мл 10 %-ного раствора углекислого натрия, кипятят несколько минут и отфильтровывают незначительный осадок гидроксида железа. Из полученного раствора производят электролитическое выделение урана.

Выделение изотопов радия из осадка карбоната кальция. Осадок карбоната кальция вместе с фильтром помещают в литровый стакан и заливают 5 %-ным раствором HCl до полного растворения карбоната кальция. Фильтрованием раствор отделяют от бумажной массы и механических примесей. Полученный солянокислый раствор упаривают примерно до 200 мл, в него вводят хлористый барий (из расчета 150 мг Ba) и переосаждают (добавлением 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4) изотопы радия с BaSO_4 . Осадок отфильтровывают и смывают с фильтра в стакан на 150 мл горячим аммиачным раствором комплексона III (10 г комплексона III на 475 мл воды и 25 мл концентрированного раствора аммиака). Фильтр промывают несколько раз этим раствором. Всего расходуют 80—100 мл аммиачного раствора комплексона III. Раствор с осадком кипятят до полного растворения осадка сульфата бария (радия) 10—15 мин. Если после 10-минутного кипячения осадок растворился не полностью, то добавляют 1—2 мл NH_4OH и кипятят до растворения. После этого производят осаждение сульфата бария (радия) подкислением раствора до pH 4,5—5,0 путем добавления ацетатного буферного раствора (100 мл ледяной $\text{CH}_3\text{COOH} + 60$ г уксуснокислого аммония + 200 мл воды). Расходуют 10 мл этого раствора. Раствор с выпавшим осадком

кипятят 2—3 мин, через 4 ч фильтруют через плотный фильтр и промывают 1 %-ным раствором комплексона III. Полученный осадок переводят в карбонаты сплавлением с Na_2CO_3 или кипячением в содовом растворе. Отмытый от ионов сульфата осадок карбоната бария растворяют в 10 %-ной HCl . Раствор переносят в барботер и через 20—25 дней измеряют содержание радия-226 эманационным методом. После этого приступают к измерению мезотория-I. Для этого в день измерений раствор в барботере тщательно продувают 10—15 мин для удаления радона, переносят в стакан вместимостью 50 мл и осторожно упаривают до влажных солей. После этого соли растворяют добавлением 2—3 мл воды с подогреванием. Полученный слабокислый раствор наносят на бумажный фильтр прямоугольной формы (5×6 см) путем последовательной пропитки и сушки фильтра. Для ускорения этой операции фильтр помещают на одну сторону цилиндра из термостойкого стекла (можно изготовить из стакана вместимостью 300 мл), поставленного на электроплитку. Раствор из стаканчика отбирают пипеткой и равномерно капают на фильтр, следя за тем, чтобы раствор не стекал по стенкам цилиндра. Измерения бета-активности проводят в тот же день, через 3—4 ч после удаления радона (время, необходимое для распада $\text{RaB} + \text{RaC}$).

11.3. ИЗМЕРЕНИЕ И ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ ОТНОШЕНИЙ

В результате радиохимической обработки проб получают препараты урана, тория и радия в радиохимически чистом виде. Радиохимически чистый уран, электролитически осажденный на подложку, является препаратом для определения изотопного состава урана. Радиоактивное излучение препарата обусловлено: а) альфа-активностью изотопов урана ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U с энергией альфа-частиц соответственно 4,19; 4,77 и 4,39 МэВ; б) бета-активностью ^{234}Th , UX_2 , UZ и ^{231}Th (E_{max} 0,19; 2,32; 1,5; 0,30 МэВ), которые быстро накапливаются в препарате в результате радиоактивного распада изотопов урана; в) мягким гамма-излучением изотопов урана и их короткоживущих продуктов распада.

Препаратом для определения изотопов тория служит электролитически осажденный на подложку радиохимически чистый торий. Радиоактивное излучение препарата обусловлено: а) альфа-активностью ^{230}Th , ^{232}Th , ^{228}Th , ^{227}Th с энергией альфа-частиц соответственно 4,68; 4,00; 5,42; 5,7—6,0 МэВ; б) бета-активностью ^{234}Th и продуктов его распада, а также ^{231}Th ; в) гамма-излучением изотопов тория и продуктов их распада.

Препаратами для определения изотопов радия в природных водах служат: а) солянокислый раствор изотопов радия (определение содержания радия) и затем пропитанный этим раствором бумажный фильтр (определение содержания мезотория-I); б) осадок — концентрат сульфата бария (радия) с активированным углем.

Анализ изотопного состава урана и тория осуществляют альфа-спектрометрическим методом, который основан на том, что боль-

шинство изотопов урана и тория испускают альфа-лучи различных и строго определенных энергий; это позволяет по данным альфа-спектрометрических измерений идентифицировать соответствующие изотопы и по интенсивности линий альфа-излучения определять относительное содержание этих изотопов (или их соотношение).

В современной альфа-спектрометрической аппаратуре используют в основном три типа детекторов альфа-частиц: импульсные ионизационные камеры, полупроводниковые детекторы (ППД) и сцинтилляционные счетчики.

Импульсные ионизационные камеры работают при наполнении их нейтральными газами (например, аргоном) высокой чистоты. Альфа-спектрометры на основе ионизационной камеры обладают энергетическим разрешением примерно 1 %, что позволяет практически полностью разделять пики амплитудного распределения импульсов, обусловленные альфа-излучением изотопов урана (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) и тория (^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th). Кроме того, ионизационная камера позволяет использовать альфа-источники с большой площадью ($12,5\text{ см}^2$ и более) и проводить измерение в угле 2л. Это дает возможность измерять альфа-излучение препаратов с низким содержанием изотопов (с низкой активностью).

Полупроводниковые детекторы обладают более высоким разрешением (0,5 %) и простотой в эксплуатации, но имеют малые рабочие поверхности ($0,25\text{ см}^2$). С увеличением площади ППД разрешение их резко ухудшается. Для достижения точности 2—3 % продолжительность измерения становится недопустимо большой (более 8 ч).

Сцинтилляционные детекторы обладают достаточным энергетическим разрешением для решения отдельных задач. При использовании люминофора Cs I(Tl) практически достигается разрешение в 6—7 % по полонию-210.

Определение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Перед проведением измерений ионизационную камеру тщательно очищают от всех газов путем откачки ее форвакуумным насосом. Затем камеру наполняют смесью чистого Ar (98 %) и CH_4 (2 %) промышленного изготовления до давления 100—200 кПа. Исследуемый препарат помещают в ионизационную камеру и производят его измерение. По окончании измерения снимают показания в каждом из каналов анализатора, по которым строят аппаратурный спектр альфа-излучения препарата. Этот процесс может быть автоматизирован: показания в каналах и сам альфа-спектр записываются соответственно с помощью цифрпечати и самописца ЭПП-09, подключенного к анализатору. На рис. 3 представлены спектрограммы альфа-излучения препаратов урана и тория, полученные на ионизационном спектрометре.

Для определения отношения изотопов радиоактивных элементов на спектрограмме выбираются каналы, отвечающие альфа-линиям соответствующих изотопов. Отсчеты в выбранных каналах суммируются и рассчитываются изотопные отношения. Время измерения зависит от активности препарата и требуемой точности.

Определение отношения $^{230}\text{Th}/(^{10}\text{U})^{238}\text{U}$. При анализе природных материалов определение отношения I_0/U может быть заменено определением отношения I_0/UX_1 , поскольку в горных породах, рудах и минералах всегда существует радиоактивное равновесие между U и UX_1 .

Для препаратов, не содержащих тория, определение отношения I_0/UX_1 в единицах активности производится путем сравнения от-

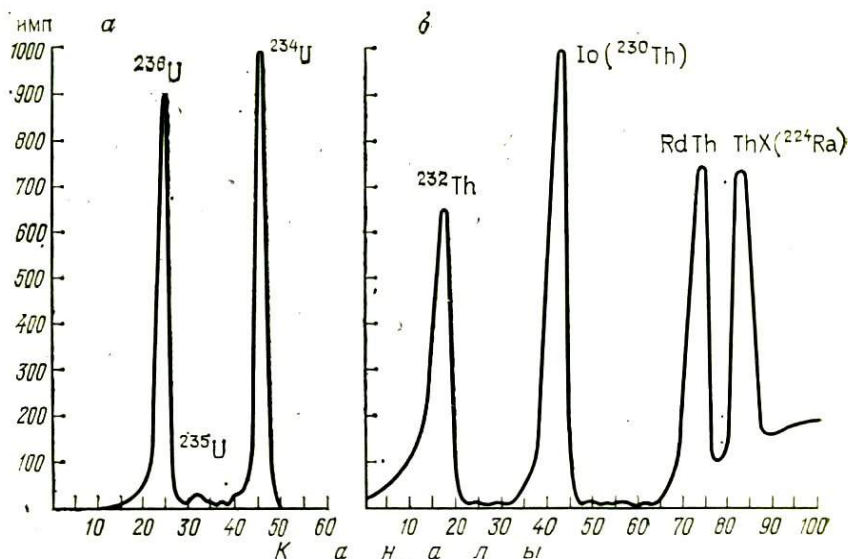


Рис. 3. Спектрограммы альфа-излучения:
а — препарат урана; б — препарат тория

ношений альфа- и бета-активностей приготовленного из пробы препарата изотопов тория и радиохимически чистого уранового эталона. В этом случае:

$$\text{I}_0 \text{ U} = 2 N_{\alpha}^{\text{U}} N_{\beta}^{\text{эТ}} e^{-\lambda \text{UX}_1 t} / (N_{\alpha}^{\text{эТ}} N_{\beta}^{\text{U}}).$$

где N_{α}^{U} и N_{β}^{U} — результаты измерений исследуемого препарата соответственно по альфа- и бета-лучам, $N_{\alpha}^{\text{эТ}}$ и $N_{\beta}^{\text{эТ}}$ — результаты измерений эталонного препарата изотопов урана с короткоживущими продуктами распада соответственно по альфа- и бета-лучам, t — время, прошедшее с момента радиохимического выделения изотопов тория до момента измерения.

Если в исследуемой пробе имеется торий, то альфа-активность исследуемого препарата не характеризует содержание иония, поскольку торий и продукты его распада также являются альфа-излучателями. В этом случае вместо суммарной альфа-активности препарата должна быть определена доля альфа-активности, приходящаяся на ионий.

Для измерения суммарной альфа-активности препарата используют приборы типа «Альфа». На фоне 2 имп/мин от 1 мг ^{238}U в равновесии с ^{234}U на этих установках регистрируется порядка 550 имп/мин. Для измерения бета-активности лучше использовать сцинтилляционные бета-датчики. При фоне 8—10 имп/мин от 1 мг урана в равновесии с Ux_1 регистрируется до 280 имп/мин. Доля альфа-активности иония в препарате определяется на основании измерения препарата на ионизационном альфа-спектрометре*.

Первое измерение суммарной альфа- и бета-активности следует производить сразу после приготовления препарата изотопов тория, когда фиксируется максимальная бета-активность от Ux_1 . В дальнейшем следует произвести еще два-три измерения с промежутком в несколько дней и результат отношения I_0/U вычислить как среднее арифметическое. Измерение препарата на ионизационном альфа-спектрометре дает аппаратурный альфа-спектр препарата изотопов тория (см. рис. 3), на котором четко выделяется пик иония (4,61—4,68 МэВ). Путем обработки спектрограммы может быть найдена доля альфа-излучения, обусловленная ионием, ($K_{\text{I}_0} = \frac{\sum (1 - 100)_{\text{кан}}}{N_{\text{aI}_0}}$).

Окончательный вид формулы для вычисления отношения I_0/U будет:

$$\text{I}_0/\text{U} = 2N_{\alpha}^n N_{\beta}^{\text{эТ}} e^{-\lambda_{\text{Ux}_1} t} K_{\text{I}_0} (N_{\alpha}^{\text{эТ}} N_{\beta}^n).$$

Точность определения отношения составляет 5—10 %.

Время измерения препаратов определялось их активностью; увеличение его для достижения желаемой точности должно быть разумным. При измерении суммарной альфа-и бета-активности препаратов на установках интегрального счета для препаратов с активностями 20 имп/мин и более достаточно проводить замеры в течение 20 мин, когда обеспечивается точность 5—3 % (см. табл. 18). Для измерения препаратов с активностью менее 20 имп/мин время надо увеличивать до 40—60 мин, но не более (слишком большие затраты времени и, кроме того, в течение таких длительных замеров могут накладываться факторы нестабильной работы приборов).

Определение отношения $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ (Ra/MsTh_1). Содержание радия определяют эманационным методом на установках типа «Альфа» (через 20—25 дней после выделения); содержание MsTh_1 определяют по бета-излучению мезотория-2 (через 3—4 ч после удаления из анализируемого раствора радона) на установках для измерения бета-активности с использованием в качестве детекторов счетных трубок СТС-5, путем оборачивания и закрепления подготовленных препаратов MsTh_1 на бумажных фильтрах вокруг счетчиков. Измерения изотопов проводят относитель-

* При хорошем разрешении спектрометра и качестве измеряемого электролитически приготовленного препарата изотопов тория по получаемой спектрограмме можно определить и другие изотопы тория (^{232}Th , ^{228}Th) и их соотношения.

ным методом, выражая полученные содержания в эквивалентах урана (см. раздел 10.3).

Одновременное определение радия и мезотория-1 в осадке $BaSO_4$ проводится радиометрическим методом путем селективной регистрации бета- и альфа-совпадений от высушенного осадка — концентрата изотопов радия специальным радиометром (например, прибором «Спутник»), когда количество актов почти мгновенных совпадений отвечает количеству изотопа тория-С (висмут-212), а запаздывающих совпадений — количеству изотопов радия-С (вис-

Таблица 18

Условия альфа-спектрометрических измерений

Альфа-активность измеряемого препарата, имп/мин	Отношение $^{234}U/^{238}U$		Доля альфа-активности полюса (K_{10})	
	Необходимое время для измерения	Примерная точность измерения, %	Необходимое время для измерения	Примерная точность измерения, %
5—10	6 ч	5	3 ч	4
50	4 ч	3	1 ч	3
100	2—3 ч	2—2,5	40 мин	2
500	1 ч	1	20 мин	1,5

мут-214). Выбор соответствующих условий для накопления Rn из ^{226}Ra и RnTh (^{228}Th) из $MsTh_1$ (^{228}Ra) при равном и очень низком коэффициенте эманирования Rn и Tn дает возможность определять начальные количества изотопов радия в препарате осадка-концентрата и определять изотопное отношение $^{226}Ra/^{228}Ra$.

В качестве детектора бета- и альфа-излучения в приборе «Спутник» используется один и тот же слоистый сцинтилляционный детектор, верхний слой которого состоит из сернистого цинка, заплавленного в сцинтиллирующую пластмассу. Проводить измерения для определения отношения $^{226}Ra/^{228}Ra$ необходимо не ранее чем через 45 дней после отбора водной пробы, а для накопления достаточной активности ряда $MsTh_1$ — через 2—3 мес. (Такие требования не являются серьезным ограничением метода, так как практически этот срок и проходит, считая от времени отбора проб до их анализа в лаборатории. Последующие измерения из-за отсутствия химической обработки позволяют быстро провести определения изотопного отношения в подготовленных пробах.)

Расчет отношения $^{226}Ra/^{228}Ra$ производят по формуле

$$^{226}Ra/^{228}Ra = 0,177 N^{mc} N^{bc},$$

где коэффициент 0,177 учитывает среднее время накопления (2—3 мес) и соотношение активностей радиевого и мезоториевого рядов в эквивалентных количествах в естественной смеси изотопов; N^{mc} и N^{bc} — скорости счета медленных и быстрых совпадений при измерении пробы после введения всех поправок, имп/мин.

Осадок-концентрат $Ba(Ra)SO_4$ с углем используют как обычную порошковую пробу горной породы для измерения на приборе. Осадок насыпают в измерительную тарелочку, плотно утрамбовывая и приглаживая его сверху стеклянной пластиной. Измерительную тарелочку перед каждой засыпкой новой пробы следует тщательно промыть спиртом. Наполнение тарелочки должно быть аккуратным, без выпуклостей от частичек фильтра, и особенно, чтобы не были загрязнены борта, что может повести к загрязнению датчиков и увеличению фона.

Прибор позволяет проводить одновременно измерения сразу двух проб по всем каналам. В результаты определения быстрых и медленных бета-альфа-совпадений, кроме вычета фона, вносят поправки на случайные совпадения для обоих каналов, на вклад медленных совпадений от радия-С (ряд ^{226}Ra) в быстрые совпадения. Следует учитывать большое «мертвое» время каналов совпадений, особенно канала медленных совпадений, и вносить поправки по результатам определения бета-излучения. Все эти поправки возрастают с увеличением содержания в водах радия и мезотория-1. Для конкретного прибора их определяют с помощью образцовых препаратов источников излучения: бета-излучение $^{90}Sr + ^{90}Y$, альфа-излучение ^{239}Pu и альфа-бета-излучение ^{238}U . В среднем вклад регистрируемого альфа-излучения в бета-канал составляет 1,3—1,5 %, а бета-излучения в альфа-канал — порядка 0,015 %; вклад регистрируемого излучения по каналу «мс» в канал «бс» — 1,5—2,5 %.

12. МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

12.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ УРАНА

Для определения состояния окисления урана в рудах, породах и минералах определяют общее содержание U и содержание U (IV). Содержание U (VI) устанавливают как разность между общим содержанием урана и содержанием U (IV). Для определения общего содержания урана используют описанные ранее методы (см. разделы 9.3.5.1 и 9.3.5.2).

Определение U (IV) в рудах, породах и минералах может быть выполнено титриметрическим или фотокolorиметрическим методами. Основная сложность определения U (IV) этими методами заключается в том, что при переведении пробы в раствор трудно создать условия, исключаящие возможность окисления U (IV) или восстановления U (VI).

12.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА (IV) ФОСФАТНЫМ МЕТОДОМ

Методика рекомендована для анализа руд и минералов, разлагаемых H_3PO_4 при содержании урана 0,1 % и более. Методика составлена Л. И. Земцовой.

Навеску образца 0,1—0,5 г в конической колбе вместимостью 250 мл смачивают водой, прибавляют 15 мл H_3PO_4 (1,6); накрывают стеклом и кипятят, следя за тем, чтобы объем раствора не уменьшался. Колбу снимают с плитки, охлаждают до 80—90 °С и обмывают стенки колбы 25 мл 0,1 %-ного раствора мочевины. Содержание колбы перемешивают и быстро охлаждают до комнатной температуры. Прибавляют 5 мл 5 %-ного раствора $NaNO_2$, перемешивают до исчезновения коричневой окраски и сверх того 1 мин. Затем добавляют 8—10 мл 30 %-ного раствора мочевины и энергично перемешивают до удаления газообразных продуктов разложения. Титруют U (IV) раствором NH_4VO_3 до появления устойчивой фиолетовой окраски. В качестве индикатора используют наполовину окисленный дифениламинсульфонат натрия. Содержание U (IV) C (в %) рассчитывают по формуле $C_{U(IV)} = IV/P$, где V — объем NH_4VO_3 , пошедшего на титрование, мл; I — титр раствора NH_4VO_3 по урану, г/мл; P — навеска, г.

$C_{UO_2} = 1,1344 C_{U(IV)}$, где 1,1344 — коэффициент пересчета урана на UO_2 . Содержание U (VI) в пробе находят расчетным путем. Для этого из общего содержания урана (в расчете на металл) вычитают содержание урана (IV) (в расчете на металл), полученную величину умножают на 1,2016 — коэффициент пересчета урана на UO_3 .

Примечание. Навеску минерала 10—20 мг в конической колбе вместимостью 100 мл разлагают 5 мл H_3PO_4 (1,6). Далее раствор охлаждают до 80—90 °С, прибавляют 5 мл 0,1 %-ного раствора мочевины, перемешивают и охлаждают

до комнатной температуры. Приливают 5 мл 5 %-ного раствора NaNO_2 , встряхивают 1 мин, прибавляют 8 мл 30 %-ного раствора мочевины, удаляют газообразные продукты и титруют U (IV) раствором NH_4VO_3 .

12.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА (IV) ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ

Методика рекомендована для определения U (IV) в минералах и рудах, разлагаемых HF при содержании 0, *n* % и более. Методика разработана В. М. Звенигородской и М. И. Рянничевой.

Навеску 0,1—0,5 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 15 мл HF и 2,5 г NH_4F и упаривают на водяной бане до влажных солей. Обработку HF повторяют. К влажному остатку добавляют 10 мл HF, 20 мл 20 %-ного раствора CH_3COONa , разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и оставляют на ночь. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» с добавлением фильтробумажной массы. Осадок промывают 10—12 раз промывной жидкостью, содержащей 5 мл HF и 4 г CH_3COONa на 100 мл объема. В платиновую чашку вносят 30—40 мл H_3PO_4 (1:3) и 10 мл насыщенного раствора борной кислоты, сбрасывают туда фильтр с осадком и оставляют на 10—15 мин для растворения тетрафторида урана. Фильтруют раствор в коническую колбу вместимостью 250 мл, промывают 5—7 раз H_3PO_4 (1:3) и титруют ванадатом аммония.

Примечание. Навеску минерала 5—10 мг в платиновой чашке вместимостью 10—15 мл смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 2—3 мл HF, 50 мг NH_4F и оставляют стоять в течение 30 мин. Затем чашку помещают на водяную баню и упаривают содержимое до влажных солей. Добавляют 2 мл HF и снова упаривают до влажных солей. К остатку прибавляют 0,5 мл HF, 4,5 мл 0,2M H_2SO_4 и 0,5 г Na_2SO_4 , перемешивают платиновой палочкой до полного растворения сульфата натрия и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через платиновую трубочку, заполненную мацерированной бумагой. Осадок промывают 5—6 раз промывной жидкостью, содержащей 4 г CH_3COONa и 5 мл HF на 100 мл объема. Осадок вместе с бумажной массой переносят в чашку, где вели осаждение, прибавляют 5 мл H_3PO_4 (1:3), 2 мл насыщенного раствора H_3BO_3 и 0,5 г сухой борной кислоты, перемешивают и титруют уран (IV) NH_4VO_3 в присутствии наполовину окисленного дифениламинсульфоната натрия.

12.2. ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ РУД, ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

При проведении геохимических и технологических исследований иногда необходимо знать извлечение урана и тория из руд, пород, минералов растворителями различной природы и разной степени агрессивности. В качестве растворителей урана используют дистиллированную воду, растворы хлорида и сульфата натрия различной концентрации, разбавленные растворы щелочей и минеральных кислот, а также растворы карбоната и бикарбоната натрия или аммония. Для избирательного растворения тория применяют растворы минеральных кислот или специфических комплексообразователей, например оксалата аммония.

Стандартизованных прописей анализа по оценке подвижных форм урана и тория нет, поэтому состав раствора для избирательного извлечения соответствующих форм металла, а в случае не-

скольких растворов и их последовательность задает заказчик. Задача аналитика в исследованиях такого рода сводится к тому, чтобы подобрать условия достаточно полного извлечения исследуемого компонента растворителем каждого типа и надежно определить металл в полученном растворе. Известными прописями анализа по избирательному растворению урана и тория без соответствующей проверки пользоваться нельзя, так как необходимое время контакта пробы с растворителем для количественного извлечения исследуемого компонента различно для различных типов руд и пород.

Приступая к проведению анализа, прежде всего изучают кинетику выщелачивания U или Th заданным растворителем на трех-четырёх однотипных пробах, характерных для данной анализируемой партии. Для этого от каждой из выбранных проб отбирают 3—4 навески и обрабатывают их исследуемым растворителем в течение различного времени, затем осадок отфильтровывают и в растворе определяют содержание металла. Так как количество извлеченного U и Th со временем асимптотически приближается к постоянной величине, для практического выщелачивания выбирают такой отрезок времени, когда в исследуемую вытяжку переходит 90 % и более металла от его максимальной величины. Длительность контакта пробы с растворителем определяется его агрессивностью, но она может быть существенно сокращена, если растворение проводить при нагревании. Выбор метода определения урана в растворе зависит от состава растворителя, концентрации урана и присутствия мешающих элементов. Поэтому все процессы выщелачивания проводят, как правило, при повышенных температурах.

Лучшим способом проверки правильности результатов, полученных по выбранной схеме анализа, является метод сведения баланса, т. е. анализ исходной пробы, растворителя и остатка, на определяемый элемент.

Из названных выше растворителей наиболее часто используют теплые растворы Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. В раствор при этом переходит так называемый «подвижный» уран, который не входит изоморфно в решетки других минералов, а образует самостоятельные минералы в виде тонкодисперсных и пленочных выделений урановых черней и смолки либо сорбирован различными минеральными и органическими сорбентами.

Определение «подвижного» урана люминесцентным методом. Навеску пробы 0,25 г помещают в стакан вместимостью 50 мл (с меткой на 20 мл), заливают 20 мл горячего 10 %-ного раствора Na_2CO_3 , хорошо перемешивают, накрывают стакан покровным стеклом и оставляют на теплой выключенной плитке на ночь. На следующий день к раствору добавляют 3—5 капель насыщенного раствора Na_2S , слегка подогревают, охлаждают и фильтруют через обезжиренный фильтр «желтая лента». Из фильтрата отбирают в две платиновые микрочашечки по 0,1 мл раствора, сушат, добавляют флюс, сплавляют и измеряют свечение таблеток, как это описано в разделе 9.3.7.1.

Примечания. 1. Если пробы содержат органическое вещество, то карбонатные вытяжки получаются окрашенными. В этом случае сплавление проводят при температуре 700—720 °С и следят за тем, чтобы на таблетках не оставалось черных вкраплений от невыгоревшего углерода.

2. Для определения легкоизвлекаемого урана часто применяют также кипячение в 5 %-ном растворе Na_2CO_3 в течение 30 мин. В этом случае навеску пробы увеличивают до 0,5 г, а объем вводимого карбоната натрия — до 100 мл. Во время кипячения следят за тем, чтобы объем раствора не изменялся. После охлаждения раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», осадок промывают два-три раза 1 %-ным раствором Na_2CO_3 . Фильтрат подкисляют HCl (1:1) по метиловому оранжевому, дают 1 мл избытка и кипятят в течение нескольких минут для удаления CO_2 . К раствору добавляют 3—5 мл 15 %-ного раствора комплексона III и сорбируют уран на силикагеле, после чего ванадатометрическим методом определяют количество перешедшего в раствор урана.

12.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА И ТОРИЯ ПО СЛЕДАМ ОТ ОСКОЛКОВ ДЕЛЕНИЯ (МЕТОД β -РАДИОГРАФИИ)

Методика рекомендована для определения урана и тория в минералах и горных породах при содержании урана $n \cdot 10^{-8}$ — $n \times 10^{-3}$ % и тория $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10$ % («Определение содержания урана в минералах и горных породах по следам от осколков деления». Инструкция Мингео СССР, 1974 г.).

Кроме количественной оценки, методика дает возможность получить точную локализацию радиоактивных элементов, т. е. степень приуроченности их к тем или иным минералам и микроструктурам породы. Микрофотографию распределения U и Th получают с разрешением примерно 5 мкм. Определение основано на способности осколков вынужденного деления ядер U и Th оставлять в окружающей среде дефектные области (среды), которые могут быть обнаружены с помощью оптического микроскопа после химического травления исследуемой поверхности (химическое травление селективно выявляет области нарушения). Для образования осколков от вынужденного деления ядер урана исследуемый образец облучают потоком тепловых нейтронов. Детектором регистрации следов от осколков деления может служить сам исследуемый объект или специально подобранный внешний детектор, который во время облучения вплотную прилегает к исследуемой поверхности (лавсан, микрофол, стекло, слюда и др.).

Для определения урана в горных породах и рудах исследуемый образец (в зависимости от содержания в нем урана) облучают интегральным потоком порядка 10^{12} — 10^{16} $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вынужденное деление при этом испытывают только ядра ^{235}U . Относительное число актов деления других изотопов тяжелых элементов весьма незначительно. В качестве внешнего детектора применяют лавсановую пленку толщиной 20 мкм, в качестве травителя — 40 %-ный раствор КОН.

Плотность следов, полученных на детекторе, пропорциональна концентрации урана в образце, величине потока нейтронов и некоторым постоянным, характеризующим детектор и образец. Для уточнения величины потоков нейтронов используют урановые мишени, которые после покрытия их детектором помещают под облучение потоком нейтронов одновременно с исследуемыми проба-

ми. Для приготовления мишеней урановый раствор наносят каплями на алюминиевую фольгу, определяя на аналитических весах массу капли. Массу урана на мишени рассчитывают по формуле $m_i = Q_i C$, где m_i — масса урана на мишени, г/см²; Q_i — масса капли раствора, нанесенного на мишень, г; C — концентрация урана в стандартном растворе, г/г.

Для определения одного потока нейтронов изготавливают шесть мишеней с разными массами урана (от 5 до 20 мкг).

Концентрацию урана в образце рассчитывают по формуле

$$C_U = K \rho m_i / \rho_i \sqrt{\bar{A}},$$

где K — постоянный коэффициент, равный $\frac{2}{7} \cdot 10^4$; ρ и ρ_i — плотность треков осколков деления на детекторе соответственно от образца и массы урана на мишени; \bar{A} — средняя атомная масса вещества.

Плотность треков ρ и ρ_i рассчитывают по формуле

$$\rho \text{ (или } \rho_i) = \Sigma_{\text{тр}} / (Sn),$$

где $\Sigma_{\text{тр}}$ — число треков во всех просмотренных полях зрения; n — число просмотренных полей зрения; S — площадь поля зрения.

Для определения \bar{A} необходимо знать химический состав исследуемой породы, выраженный в процентах содержания каждого из образующих ее оксидов. Тогда среднюю атомную массу рассчитывают по формуле

$$\sqrt{\bar{A}} = 100 / \sum \frac{p}{A_0},$$

где p — массовая доля i -го элемента, %; A_0 — средняя атомная масса i -го оксида. Отношение ρ_i/m_i зависит от величины потока нейтронов.

Погрешность определения содержания урана складывается из погрешностей определения потоков нейтронов (7 %), подсчета величины средней атомной массы (2—10 %) и статистической погрешности определения плотности треков. При общем числе подсчитанных треков 1000 статистическая погрешность их счета равна 3 %.

Анализ включает:

- 1) подготовку проб и мишеней к облучению (приготовление образца, приготовление урановых мишеней, упаковку образцов с мишенями в контейнер);
- 2) облучение упакованных контейнеров;
- 3) обработку детекторов после облучения (выдерживание облучаемого препарата до тех пор, пока наведенная активность образцов и детекторов достигнет предельно допустимого уровня, отделение облученных детекторов от образцов, химическое травление детекторов);
- 4) исследование детекторов под микроскопом (подсчет плотности треков от образцов и мишени);
- 5) вычисление содержания урана (определение средней величины m_i/ρ_i , вычисление средней атомной массы исследуемого вещества, расчет плотности следов ρ , определение содержания урана по формуле (30)).

Метод дает возможность осуществить раздельное определение урана и тория. При облучении образца нейтронами широкого энер-

гетического спектра делению подвергаются ядра не только урана, но и тория. Относительный вклад от каждого элемента в общую плотность треков на детекторе обуславливается энергетическим спектром облучения, вызывающего реакцию деления, и соотношением концентрации этих элементов в исследуемом образце. Исходя из этого для определения концентрации урана и тория в образце применяют два различных условия облучения каждый раз со смесью детектора. Условия облучения подбирают таким образом, чтобы одно обеспечивало максимальный вклад от урана в общую плотность треков, а другое — от тория. Для этого при одном из облучений применяют кадмиевый фильтр толщиной 0,5 мм, при другом облучают без фильтра. В реакторе типа ВВР вклад в суммарную плотность треков от осколков деления ^{235}U при интегральном потоке нейтронов составляет 98 %, при облучении с кадмиевым фильтром получают соизмеримые вклады в общую плотность треков от деления ядер. При этих условиях облучения концентрацию урана рассчитывают по формуле

$$C_{\text{U}} = 2 \rho' m'_{\text{мU}} / (R \rho'_{\text{мU}}), \quad (30)$$

а тория по формуле

$$C_{\text{Th}} = \frac{2 m_{\text{мTh}}}{R \rho'_{\text{мTh}}} \left[\rho - \frac{\rho_{\text{мU}}}{m_{\text{мU}}} \rho' \left(\frac{m'_{\text{мU}}}{\rho'_{\text{мU}}} \right) \right].$$

где C_{U} и C_{Th} — концентрации соответственно U и Th в анализируемом образце, %; $\rho_{\text{мU}}/m_{\text{мU}}$ и $\rho_{\text{мTh}}/m_{\text{мTh}}$ — число треков от осколков деления на детекторе, приходящихся на единицу массы соответственно U и Th на мишени при облучении с фильтром; $\rho'_{\text{мU}}/m'_{\text{мU}}$ — число треков от осколков деления на детекторе, приходящихся на единицу массы урана на мишени при облучении без фильтра; R — длина пробега осколков деления урана и тория в данном веществе; ρ' и ρ — плотность треков осколков деления, зарегистрированных детектором при облучении соответственно без фильтра и с фильтром.

Двухкомпонентный β -радиографический анализ горных пород и минералов на уран и торий возможен при торий-урановом отношении в исследуемых образцах от 0,5 до 5000.

Погрешность определения урана и тория зависит от соотношения концентрации этих элементов. При торий-урановом отношении от 1 до 10^3 погрешность анализа не больше 10 %. При соотношении тория к урану меньше 0,5 возможно определение только урана, при соотношении больше $5 \cdot 10^3$ — только тория.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аналитическая химия урана*/П. Н. Палей, Н. И. Удальцова, С. Б. Саввин и др. М., Изд-во АН СССР, 1962.
2. *Белопольский М. П., Попов Н. П.* Химические методы определения скандия в минеральном сырье. М., 1971. (ОНТИ ВИЭМС).
3. *Борисова Л. В., Ермаков А. Н.* Аналитическая химия рения. М., Наука, 1974.
4. *Бусев А. И.* Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. *Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А.* Аналитическая химия вольфрама. М., Наука, 1976.
6. *Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.* Руководство по аналитической химии редких элементов. М., Химия, 1978.
7. *Вдовенко В. М., Дубасов Ю. В.* Аналитическая химия радия. Л., Наука, 1973.
8. *Гибало И. М.* Аналитическая химия ниобия и тантала. М., Наука, 1967.
9. *Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И.* Титано-тантало-ниобаты. М., Недра, 1974.
10. *Гороценко Я. К.* Химия ниобия и тантала. Киев, Наукова думка, 1965.
11. ГОСТ СССР 23 862. Редкоземельные металлы и их окиси. М., Изд-во стандартов, 1980.
12. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород и минералов. М., Мир, 1968.
13. *Елинсон С. В., Петров К. М.* Аналитическая химия циркония и гафния. М., Наука, 1965.
14. *Елинсон С. В.* Спектрофотометрия ниобия и тантала. М., Атомиздат, 1973.
15. *Железнова Е. И., Шумилин И. П., Юфа Б. Я.* Радиометрические методы анализа естественных радиоактивных элементов. М., Недра, 1968.
16. *Зайцев Е. И., Сотсков Ю. П., Резников Р. С.* Нейтронно-активационный анализ горных пород на редкие элементы. М., Недра, 1978.
17. *Иванов В. В., Поплавко Е. М., Горохова В. Н.* Геохимия рения. М., Наука, 1969.
18. *Исследование изотопных отношений урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в природных водах в связи с интерпретацией радиогидрогеологических аномалий*/В. И. Мальшев, З. А. Соколова, В. С. Росляков и др.— В кн.: Изотопные исследования природных вод. М., 1979, с. 202—209.
19. *Каралова З. К.* Современные методы определения тория в природных материалах.— Аналит. химия, 1973, т. 28, № 7, с. 1389—1402.
20. *Краткий справочник геохимика*/Г. В. Войткевич, А. Е. Мирошников, А. Н. Поваренных и др. М., Недра, 1977.
21. *Ленин С. С., Сериков И. В.* Аппаратура и методы рентгеновского анализа СКА РА. Л., 1969, вып. IV, с. 161.
22. *Лосев Н. Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., Наука, 1969.
23. *Мальшев В. И.* Радиоактивные и радиогенные изотопы при поисках месторождений урана. М., Энергоиздат, 1981.
24. *Мальшев В. И., Шарков Ю. В., Соколова З. А.* Опыт применения изотопного анализа для изучения процессов выветривания и ореолообразования на различных ураноносных участках в горно-таежной зоне.— В кн.: Поиски урановых месторождений в условиях горной тайги. М., Атомиздат, 1971, с. 39—55.
25. *Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов.* Под ред. Г. В. Остроумова. М., Недра, 1979.
26. *Методические указания по проведению флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа*, № 3. М., ВИМС, 1968.
27. *Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье.* М., Госгеолтехиздат, 1961.

28. *Методы химического анализа минерального сырья.* М., Недра, 1968, вып. 11, с. 15—22.
29. *Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А.* Основы аналитической химии редких элементов. Л., Изд-во ЛГУ, 1980, с. 101—111.
30. *Невзоров А. Н., Оноприенко Н. С., Мордвинова С. Н.* Экстракция фтор-тантала бриллиантового зеленого хлороформом. Весовое определение тантала.— Завод. лаб., т. 36, 1970, с. 1176—1178.
31. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М., Мир, 1976.
32. *Пруткина М. И., Шашкин В. Л.* Справочник по радиометрической разведке и радиометрическому анализу. М., Атомиздат, 1975.
33. *Рабинович В. А., Хавкин Э. Я.* Краткий химический справочник. М., Химия, 1977.
34. *Редкие металлы:* Скандий. Сб. переводов. Под ред. Л. Н. Комиссаровой. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
35. *Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю.* Методы анализа природных вод. М., Недра, 1970.
36. *Сериков И. В.* Рентгеноспектральный анализ горных пород с учетом эффекта матрицы по некогерентно-рассеянному излучению. Временные методические рекомендации. Л., Изд. Мингео СССР, ВСЕГЕИ, 1979.
37. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия, т. 2: Химия металлов. М., Мир, 1972.
38. *Русанов А. К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М., Недра, 1978.
39. *Рябчиков Д. И., Гольбрайт Е. К.* Аналитическая химия тория. М., Изд-во АН СССР, 1960.
40. *Рябчиков Д. И., Рябухин В. А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., Наука, 1966.
41. *Саввин С. Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М., Атомиздат, 1971.
42. *Сыромятников Н. Г., Иванов Э. И., Трофимова Л. А.* Радиоактивные элементы как геохимические индикаторы породо- и рудообразования. М., Атомиздат, 1976.
43. *Тараян В. М.* Аналитическая химия рения. Ереван, изд-во «МИТК», 1966.
44. *Удальцова Н. И.* Определение микроколичеств тория в горных породах.— Изв. АН СССР, серия хим., 1968, № 5, с. 58.
45. *Уран: Методы его определения/В. К. Марков, А. В. Виноградов, С. В. Елисон и др. М., Атомиздат, 1960.*
46. *Химический анализ горных пород и минералов.* Под ред. Н. П. Попова и И. А. Столяровой. М., Недра, 1974.
47. *Чердынцев В. В.* Уран-234. М., Атомиздат, 1969.
48. *Шашкин В. Л.* Методы анализа естественных радиоактивных элементов. М., Атомиздат, 1961.
49. *Ядерно-физические константы для нейтронного активационного анализа/А. И. Алиев, В. И. Дрынкин, Д. И. Лейпунская и др. М., Атомиздат, 1969.*
50. *Якубович А. Л., Зайцев Е. И., Пржиялговский С. М.* Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.

Допустимые относительные среднеквадратические отклонения (σ_{Dr}) результатов анализов, выполняемых методами III категории * точности, % [25]

Интервал содержания, %	Элемент или оксид								
	ΣРЗЭ	ZrO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Mo	W	Re	Th	U
20,0—29,9	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—
10,0—19,0	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—
5,0—9,9	3,5	2,1	5,4	3,5	—	5,4	—	—	—
2,0—4,9	4,7	3,2	6,0	4,3	—	6,5	—	—	—
1,0—1,9	6,5	5,0	7,5	5,0	2,8	7,5	—	3,4	2,5
0,50—0,99	8,5	7,0	9,3	6,5	5,4	8,6	—	4,3	3,2
0,20—0,49	11	9,0	11	8,5	8,0	10	—	5,0	3,5
0,10—0,19	16	12	13	11	11	12	—	6,0	4,6
0,050—0,099	21	16	16	14	15	14	—	7,5	5,7
0,020—0,049	25	18	19	18	19	18	—	9,0	6,8
0,010—0,019	30	21	22	21	24	23	—	11	9,0
0,0050—0,0099	30	24	27	26	30	28	—	15	12
0,0020—0,0049	30	27	30	30	30	30	16	18	14
0,0010—0,0019	30	30	30	30	30	30	18	24	16
0,00050—0,00099	30	30	30	30	30	30	20	30	18
0,00020—0,00049	30	30	30	30	30	30	22	30	20
0,00005—0,00019	30	30	30	30	30	30	25	30	25
0,000020—0,000049	30	30	30	30	30	30	30	30	30

* I и II категории точности характеризуются величинами σ_{Dr} , соответственно в 3 и 2 раза меньшими допустимых для III категории.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Скандий. Т. К. Бахматова	4
1.1. Общая минералого-геохимическая характеристика скандия	4
1.2. Аналитическая характеристика скандия	4
1.3. Методики определения скандия	9
1.3.1. Нейтронно-активационное определение	9
1.3.2. Фотометрическое определение	10
2. Редкоземельные элементы. Ю. И. Мерисов, Г. И. Шманенкова	13
2.1. Общая минералого-геохимическая характеристика РЗЭ	13
2.2. Аналитическая характеристика РЗЭ	14
2.3. Методики определения РЗЭ	22
2.3.1. Нейтронно-активационное определение индивидуальных РЗЭ	22
2.3.2. Спектрографическое определение индивидуальных РЗЭ	30
2.3.3. Гравиметрическое определение суммы РЗЭ	35
2.3.4. Титриметрическое определение суммы РЗЭ	36
2.3.5. Фотометрическое определение суммы РЗЭ	37
3. Цирконий и гафний. Н. А. Степанова, М. Б. Ширяева	44
3.1. Общая минералого-геохимическая характеристика циркония и гафния	44
3.2. Аналитическая характеристика циркония и гафния	44
3.3. Методики определения циркония и гафния	50
3.3.1. Нейтронно-активационное определение гафния с радиохимическим выделением	50
3.3.2. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение циркония	53
3.3.3. Флуоресцентное рентгеноспектральное определение циркония по спобу внутреннего стандарта	56
3.3.4. Спектрографическое определение циркония и гафния	58
3.3.5. Титриметрическое (комплексометрическое) определение суммы циркония и гафния	60
3.3.6. Фотометрическое определение циркония	61
4. Ниобий и тантал. Л. И. Подунова, Г. А. Волкова	64
4.1. Общая минералого-геохимическая характеристика ниобия и тантала	64
4.2. Аналитическая характеристика ниобия и тантала	66
4.3. Методики определения ниобия и тантала	74
4.3.1. Нейтронно-активационное определение тантала	74
4.3.2. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение ниобия и тантала	78
4.3.3. Флуоресцентное рентгеноспектральное определение ниобия и тантала	82
4.3.4. Спектрографическое определение ниобия и тантала	85
4.3.5. Гравиметрическое определение ниобия и тантала	88
4.3.6. Фотометрическое определение ниобия и тантала	90
5. Молибден. Н. А. Степанова, М. Б. Ширяева	97
5.1. Общая минералого-геохимическая характеристика молибдена	97
5.2. Аналитическая характеристика молибдена	98
5.3. Методики определения молибдена	104
5.3.1. Нейтронно-активационное определение	104
5.3.2. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение	104
5.3.3. Флуоресцентное рентгеноспектральное определение	113
5.3.4. Гравиметрическое определение	115
5.3.5. Фотометрическое определение	116
5.3.6. Электрохимическое определение	116

6. Вольфрам. Н. А. Степанова, М. Б. Ширяева	118
6.1. Общая минералого-геохимическая характеристика вольфрама	118
6.2. Аналитическая характеристика вольфрама	119
6.3. Методики определения вольфрама	124
6.3.1. Нейтронно-активационное определение с радиохимическим выделением	124
6.3.2. Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение	126
6.3.3. Гравиметрическое определение	130
6.3.4. Титриметрическое определение	131
6.3.5. Фотометрическое определение	132
6.3.6. Электрохимическое определение	135
6.3.7. Определение молибдена и вольфрама из одной навески	136
7. Рений. Л. П. Волкова	140
7.1. Общая минералого-геохимическая характеристика рения	140
7.2. Аналитическая характеристика рения	140
7.3. Методики определения рения	145
7.3.1. Нейтронно-активационное определение	145
7.3.2. Спектрографическое определение	146
7.3.3. Флуориметрическое определение	147
7.3.4. Кинетическое определение	148
7.3.5. Электрохимическое определение	151
8. Торий. Л. И. Земцова, Е. И. Железнова	153
8.1. Общая минералого-геохимическая характеристика тория	153
8.2. Аналитическая характеристика тория	154
8.3. Методики определения тория	163
8.3.1. Радиометрическое определение	163
8.3.2. Эманационное определение	164
8.3.3. Нейтронно-активационное определение	166
8.3.4. Флуоресцентное рентгеноспектральное определение	167
8.3.5. Спектрографическое определение	168
8.3.6. Гравиметрическое определение	169
8.3.7. Фотометрическое определение	169
9. Уран. Л. П. Земцова, Е. И. Железнова	176
9.1. Минералого-геохимическая характеристика урана	176
9.2. Аналитическая характеристика урана	177
9.3. Методики определения урана	190
9.3.1. Радиометрическое определение	190
9.3.2. Нейтронно-активационное определение	191
9.3.3. Флуоресцентное рентгеноспектральное определение	193
9.3.4. Гравиметрическое определение	199
9.3.5. Титриметрическое определение	199
9.3.6. Фотометрическое определение	202
9.3.7. Люминесцентное определение	203
10. Радий. Л. И. Земцова, Е. И. Железнова	206
10.1. Геохимическая характеристика радия	206
10.2. Аналитическая характеристика радия и радона	207
10.3. Методики определения радия	212
10.3.1. Радиометрическое определение	212
10.3.2. Эманационное определение	217
11. Определение соотношений между изотопами урана, тория, радия. З. А. Соколова	223
11.1. Радиохимическая подготовка порошковых проб к изотопному анализу	224
11.2. Радиохимическая подготовка природных проб воды к изотопному анализу	231
11.3. Измерение и вычисление изотопных отношений	235

12. Методики изучения форм нахождения урана и тория в природных объектах. Л. И. Земцова, Е. И. Железнова	241
12.1. Определение степени окисления урана	241
12.1.1. Определение урана (IV) фосфатным методом	241
12.1.2. Определение урана (IV) фторидным методом	242
12.2. Избирательное извлечение урана и тория из руд, пород и минералов	242
12.3. Определение содержания урана и тория по следам от осколков деления (метод f -радиографии)	244
Список литературы	247
Приложение	249

Лидия Ивановна Земцова, Наталия Александровна Степанова,
Евгения Ивановна Железнова и др.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Редактор издательства А. М. Антокольская
Переплет художника К. В. Голикова
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технический редактор А. Е. Матвеева
Корректор С. С. Борисова
ИБ № 2985

Сдано в набор 13.09.82. Подписано в печать 18.03.83. Т-06760. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага книжно-журн. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 15,75.
Усл. кр.-отт. 15,75. Уч.-изд. л. 18,14. Тираж 2750 экз. Заказ 397/7464—14. Цена 1 р. 20 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская картографическая фабрика ВСЕГЕИ

103

4274

1p. 20k.

LIBRARY