

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

А.В. ВАЛЬКОВ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ
ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Лабораторный практикум

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 543.42+544.344(076.5)
ББК 24.46+24.58я7
В19

Вальков А.В. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для изучения процессов разделения химических элементов, применяемых в атомной энергетике: Лабораторный практикум. М: МИФИ, 2008. – 40 с.

Лабораторный практикум знакомит студентов с особенностями экстракционной технологии металлов атомной энергетики. К таким металлам относят уран, торий, плутоний, цирконий, гафний, европий, гадолиний, эрбий, тантал, ниобий и литий. В процессе выполнения работы студенты изучают экстракционные закономерности межфазного распределения элементов с использованием современного аналитического метода – атомно-эмиссионной спектрометрии.

В экспериментальной части приведены описания пяти лабораторных работ, в том числе проведение количественного анализа с помощью ИСП-спектрометра, извлечение циркония из концентрированных растворов методом экстракции трибутилфосфатом, выделение гадолиния и эрбия экстракцией алкилфосфорной кислотой, разделение тантала и ниобия экстракцией октанолом. Каждая работа включает расчет коэффициентов распределения и разделения элементов, и на основании полученных экспериментальных данных студенты вырабатывают оптимальную технологическую схему для решения поставленной задачи.

Пособие предназначено для студентов групп Ф7-05,07 обучающихся по специальностям: «Ядерные реакторы и энергетические установки» и «Физика металлов», а также для факультативных занятий со студентами 1 курса в рамках учебно-исследовательских работ.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. хим. наук, доц. О.Г. Скотникова

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008*

ISBN 978-5-7262-1088-9

Цель работы:

1. Знакомство с устройством и принципом действия ИСР-спектрофотометра и освоение методики работы с ним;
2. Определение содержания ионов металлов в водных растворах, полученных в процессе экстракционного разделения.
3. Извлечение металлов из водных растворов методом экстракции и определение технологических параметров процессов извлечения и разделения элементов.

Приборы и реактивы:

ИСР-спектрофотометр, рН-метр-милливольтметр рН-150М со стеклянным и хлорсеребряным электродом сравнения или с комбинированным электродом, штатив для электродов, воронки стеклянные делительные, электроплитка, колбы конические, колбы мерные, воронка, пипетки.

Экстрагенты и разбавители, растворы солей циркония и гафния, эрбия, гадолиния, ниобия и тантала.

ЭКСТРАКЦИЯ В ПРОЦЕССАХ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В промышленности широко применяются технологические процессы разделения веществ. Например, при выплавке чугуна в доменном процессе отделяют железо от таких примесей, как кремний, алюминий, магний и фосфор, содержащихся в исходной железной руде. Питьевая вода подается в систему водоснабжения после отделения взвешенных частиц, содержащихся в речной или артезианской воде. Этот процесс проводят на станциях водоочистки, а укрупнение мелких взвешенных примесей проводят с использованием гидролизующихся соединений алюминия. При работе кондиционера воздух пропускают через специальные фильтры, которые поглощают вредные газы, (CO, SO₂ и др.) и отделяют мелкие взвешенные частицы.

Все это примеры процессов разделения с целью получения веществ определенной чистоты. Практически любое вещество представляет собой смесь основного компонента и примесей.

Компонент – независимая составная часть системы, способная к существованию в изолированном состоянии в виде индивидуального химического вещества. Примесь – вещество другого химического состава или другой структуры по сравнению с веществом основного компонента. Основной компонент – вещество, содержание которого в равновесной системе «вещество – примесь» является наибольшим. Под **чистотой** понимают химическое качество вещества, определяемое его химической и фазовой однородностью, а также содержанием и составом примесей. Фаза – это однородная гомогенная часть системы, отделенная от нее поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы меняются скачкообразно.

Требования к чистоте веществ увеличиваются по мере развития научно-технического прогресса. Ряд современных областей науки и техники основан на применении веществ особой чистоты. Атомная энергетика, техника полупроводников, микроэлектроники и сверхпроводников являются одними из основных потребителей этих веществ. Известны различные классификации методов разделения. Часто в качестве классификационных признаков используют физико-химические принципы, которые лежат в основе разделения компонентов. При этом выделяют следующие процессы:

1. Осадительные химические методы.
2. Кристаллизация и зонная плавка.
3. Экстракционные методы.
4. Сорбционные методы.
5. Дистилляция и ректификация.
6. Газодиффузионные процессы.
7. Химические транспортные реакции.

Достаточно часто используют методы кристаллизации, химического осаждения, дистилляции, экстракции, ионного обмена.

Наибольшие успехи методов химического осаждения достигнуты при использовании органических осадителей. Для очистки летучих веществ эффективно применение ректификации. Этим методом очищают хлориды кремния, сурьмы, титана и др. Степень очистки достигает трех порядков и более. Достоинство экстракцион-

ных и сорбционных процессов заключается в возможности многократного повторения процесса.

Метод разделения, основанный на различиях распределения веществ между двумя жидкими фазами, называют **экстракцией**. В общем случае в качестве двух несмешивающихся фаз могут выступать следующие системы:

1. Органический растворитель и водный раствор,
2. Две несмешивающиеся органические жидкости,
3. Два несмешивающихся расплава.

Закон распределения

Равновесие в гетерогенных системах достигается при равенстве химического потенциала каждого из компонентов (μ_i) в фазах. Химический потенциал – частная производная энергии Гиббса по концентрации компонента при постоянных других параметрах (давление, температура, концентрация других компонентов). Для растворов любого типа (жидкие, твердые, газообразные) химический потенциал растворенного вещества определяют выражением

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где $\mu_i^0(P, T)$ – стандартный химический потенциал вещества при данных давлении (P) и температуре (T), a_i – активность вещества в растворе. Под активностью понимают приведенную концентрацию компонента, которая учитывает его состояние в растворе. Активность неэлектролитов, например, равна произведению концентрации компонента (C_i) на его коэффициент активности (γ_i):

$$a_i = C_i \gamma_i \quad (2)$$

Значения коэффициентов активности, как правило, определяют по результатам измерений различных физико-химических свойств растворов. Чаще всего при их нормировке в качестве стандартного состояния используют гипотетический бесконечно разбавленный раствор со свойствами идеального. В этом состоянии коэффициент активности $\gamma_i = 1$. Для достаточно разбавленных растворов значениями коэффициентов активности компонентов можно пренебречь.

Для растворов со значительной концентрацией компонентов значения коэффициента активности y_i могут быть как меньше, так и больше единицы. При определяющем вкладе в неидеальность ассоциации растворенного вещества значения коэффициента активности $y_i < 1$. Если же неидеальность обусловлена, главным образом, взаимодействием растворенного вещества с молекулами растворителя (сольватацией), то коэффициент активности $y_i > 1$.

В условиях равновесия сосуществующих фаз:

$$\mu_i(\Phi 1) = \mu_i(\Phi 2).$$

Следовательно, с учетом (1) можно записать

$$\mu_i^0(\Phi 1) + RT \ln a_{i(\Phi 1)} = \mu_i^0(\Phi 2) + RT \ln a_{i(\Phi 2)}$$

Отсюда основной закон межфазного распределения веществ – закон Берглю–Нернста имеет вид

$$K = a_{i(\Phi 1)} / a_{i(\Phi 2)}, \quad (3)$$

где константа распределения K определяется соотношением

$$K = \exp[\mu_i^0(\Phi 2) - \mu_i^0(\Phi 1)] / R, \quad (4)$$

т.е. является постоянной величиной при фиксированных значениях P и T .

С учетом (2) соотношение (3) преобразуется к виду

$$K = C_i(\Phi 1)y_i(\Phi 1) / C_i(\Phi 2)y_i(\Phi 2). \quad (5)$$

В тех случаях, когда коэффициентами активности компонента в фазах можно пренебречь, (5) преобразуется к виду:

$$K = D_i,$$

т.е. константа распределения компонента равна его коэффициенту распределения.

Основными характеристиками процессов концентрирования и разделения являются значения коэффициентов распределения (D)

$$D_A = [A]_{\phi 1} / [A]_{\phi 2} \quad (6)$$

и разделения (β)

$$\beta = D_A / D_B \quad (7)$$

где $[A]_{\phi 1}$ и $[A]_{\phi 2}$ – концентрация компонента A в извлекающей и исходной фазах.

Понятно, что концентрирование компонента A в извлекающей фазе будет иметь место при значениях $D > 1$.

Интервал значений β зависит от типа разделительного процесса. При использовании физических методов значения β лишь незначительно отличаются от 1. Однако этого вполне достаточно для разделения изотопов в многоступенчатых процессах.

Наибольшие значения β достигаются в химических методах, которые часто позволяют проводить разделение в одноступенчатых процессах. Однако, как правило, реализация этих процессов сопряжена с большим расходом реагентов и соответствующим загрязнением среды.

В большинстве физико-химических методов значения β находятся в пределах от 1,5 до 10. В последние годы именно эти процессы доминируют в промышленности.

В гидрометаллургии различных элементов при извлечении и очистке тория, урана, РЗЭ, меди, цинка, никеля, ниобия, тантала и других металлов наибольшее распространение получила экстракция растворами органических реагентов (экстрагентов) из водных растворов сложного солевого состава, содержащих ионы металлов.

Требования к экстрагентам и разбавителям.

Экстрагенты выбирают из ряда органических соединений, удовлетворяющих следующим основным требованиям.

1. Способность к образованию устойчивых экстрагируемых соединений с неорганическими соединениями металлов.

2. Незначительная растворимость в водной фазе.
3. Нетоксичность, пожаро- и взрывобезопасность.
4. Небольшая стоимость.

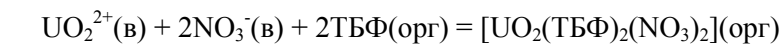
В большинстве случаев экстрагенты используют в виде растворов в органических растворителях (керосин или другие углеводороды), которые называют разбавителями. В процессе экстракции реализуются химические реакции различных типов. Наибольшее практическое применение получила координационная, катионообменная и анионообменная экстракция

Координационную экстракцию, как правило, осуществляют растворами алкилфосфатов общей формулы $(RO)_3PO$, где R - углеводородный радикал. Эти соединения являются органическими производными фосфорной кислоты. Их получают замещением атома водорода кислоты на углеводородный радикал.

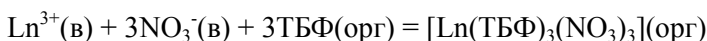
Наиболее известным из алкилфосфатов является трибутилфосфат (ТБФ), состав которого описывается следующей химической формулой: $(C_4H_9O)_3PO$. Атом кислорода при фосфоре (фосфорильный кислород) имеет избыточную электронную плотность. Поэтому он может образовывать донорно-акцепторную связь с катионами d - и f - элементов, у которых имеются вакантные орбитали. В образующихся при экстракции комплексах трибутилфосфат выступает донором электронной пары, а ионы металлов – их акцепторами.

В водных растворах катионы металлов гидратированы. Установлено, что в процессе координационной экстракции молекулы трибутилфосфата вытесняют молекулы воды из гидратной оболочки катионов. Для определения состава образующихся при экстракции комплексов применяют различные методы.

Установлено, например, что ионы диоксоурана и РЗЭ экстрагируются по следующим реакциям:



и

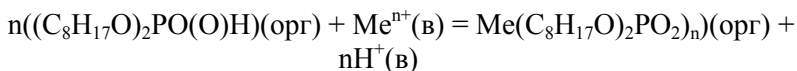


Образующиеся комплексы гидрофобны и хорошо растворяются в органическом разбавителе. При экстракции трибутилфосфатом

солей урана из смесей солей металлов 1 и 2-й групп таблицы Д.И.Менделеева коэффициент разделения достигает значения 100-1000, для смесей элементов с близкими свойствами коэффициент разделения изменяется в пределах 10-100, а при разделении РЗЭ он находится в пределах 1,5-3,5.

Для катионного обмена в экстракционных системах используют высокомолекулярные органические кислоты, в частности органические производные фосфорной кислоты, в которой, по крайней мере один атом водорода замещен алкильным радикалом.

Из экстрагентов данного класса наиболее распространена ди-2-этилгексилфосфорная кислота $(C_8H_{17}O)_2P(O)OH$. Это органическая кислота, хорошо растворимая в углеводородах и их смесях. Реакция ее взаимодействия с катионами металлов описывается уравнением реакции:



Образующаяся соль гидрофобна и хорошо растворяется в разбавителях и в избытке экстрагента. За счет этого катионы металлов извлекаются из водной фазы.

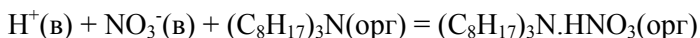
Способность металлов образовывать соединения с экстрагентом определяется природой металла, степенью гидратации и строением экстрагента. Подбирая соответствующие условия, можно добиться различной степени экстракции и обеспечить преимущественный переход в органическую фазу интересующих нас металлов.

Из органической фазы металлы можно извлечь (реэкстрагировать их), если сместить равновесие реакции влево (принцип Ле-Шателье). Для этого достаточно обработать органическую фазу раствором минеральной кислоты повышенной концентрации (то есть увеличить содержание ионов водорода в системе). Металлы в форме неорганических солей переходят в водную фазу, а экстрагент можно направить на переработку новой порции растворов.

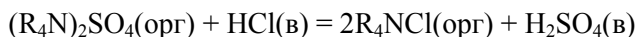
Экстракция анионообменными реагентами заключается в обмене анионами соединений, находящихся в жидких органической и водной фазах. Наибольшее распространение получили анионообменные соединения на основе органических производных

аммиака: первичные (RNH_2), вторичные (R_2NH) и третичные (R_3N) амины, а также соли четвертичных аммониевых оснований, например нитрат тетраалкиламмония (R_4NNO_3).

Экстракция кислот аминами осуществляется благодаря неподеленной паре атома азота электронов. Так, извлечение азотной кислоты триоктиламином можно представить следующим образом:



При различной способности кислот образовывать донорно - акцепторные связи с атомом азота возможно анионообменное разделение кислот:



Анионообменные экстрагенты извлекают d - и f - элементы в виде ацидокомплексов. Например, экстракция катиона диоксоурана из сернокислых растворов описывается уравнением следующей реакции:



Они дают простую возможность отделение этих металлов от ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

На практике широко используется экстракция катионов металлов и их солей растворами смесей реагентов различных классов. При этом часто наблюдается превышение коэффициентов распределения значений, найденных по аддитивности. Этот эффект обусловлен образованием разнолигандных комплексов и имеет название синергизма.

Организация экстракционных процессов

При реализации методов разделения всегда имеет место перенос вещества на всех этапах процесса. Перенос вещества достигается перемещением фаз. При этом транспорт разделяемых компонентов осуществляется с теми или иными фазами. Из общей теории разделительного процесса следует, что большее количество кон-

тактов между фазами обеспечивает достижение более высокой чистоты выделяемых компонентов. Поэтому, как правило, используют многоступенчатые процессы, на каждой ступени которых осуществляется контакт фаз, сопровождающийся межфазным распределением разделяемых веществ.

Допустим, что каждой ступени процесса отвечает отдельная механическая ячейка, в которой происходит и контактирование, и разделение фаз. Эти ячейки на рис.1-5 обозначены четырехугольниками.

Естественно, что в зависимости от метода разделения эти ячейки имеют различное аппаратное оформление. Тем не менее, независимо от метода разделения возможны лишь несколько методов организации перемещения фаз: противоток, полупротивоток и перекрестный ток. Эти методы ниже обсуждаются главным образом на примере экстракционных процессов.

Экстракционный каскад для разделения РЗЭ содержит, как правило, десятки ступеней (ячеек), в которых протекают процессы массообмена. На стадии экстракции используют 30-50 ступеней, а на стадии промывки – 30-40 ступеней. Каждая ступень состоит из камеры смешения и камеры расслаивания. В камере смешения происходит перемешивание органической и водной фаз и образуется эмульсия. Эмульсия перетекает в камеру расслаивания, где происходит расслоение органической и водной фаз. Последние затем поступают на стадию смещения в соседних камерах.

В пределах каждой ступени фазы движутся прямоточно, а по всему каскаду противоточно. Водный раствор, из которого извлекаются элементы, называют исходным раствором. Стадия, на которой происходит обработка исходного раствора органической фазой, называют экстракционной частью каскада. На второй стадии органическую фазу обрабатывают водным раствором для удаления захваченных примесей. Эту стадию обычно называют промывной частью каскада, а соответствующий раствор – промывным раствором. Для извлечения металлов из органической фазы ее обрабатывают водным раствором, который называют реэкстрагирующим раствором.

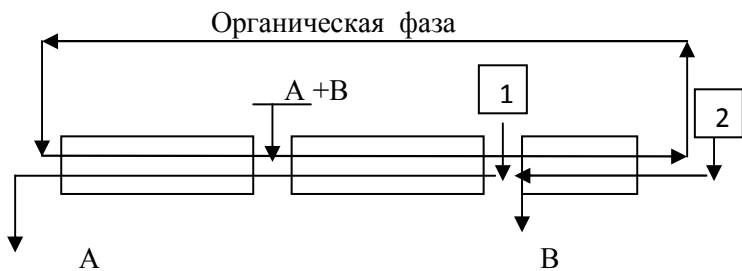


Рис.1. Схема разделения в режиме полного противотока: исходный раствор ($A+B$), 1– промывной раствор, 2– реэкстрагирующий раствор.

Полученный в результате этой обработки водный раствор называют реэкстрактом. Аналогично, органическую фазу, содержащую извлекаемое вещество, называют экстрактом.

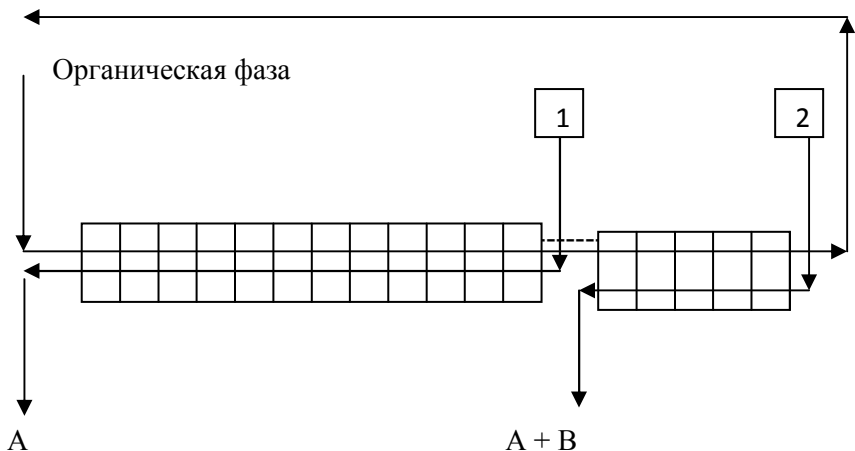


Рис.2. Схема разделения в режиме простого противотока: 1– исходный раствор ($A+B$), 2– реэкстрагирующий раствор.

Водную фазу, полученную после обработки исходного раствора, называют рафинатом. Экстракционные ячейки могут иметь различную конструкцию. Наиболее распространены аппараты типа смеситель-отстойник, пульсационные экстрактора и колонны, а также центробежные аппараты.

Полный противоток обычно используют для получения двух чистых компонентов. Организация процесса иллюстрируется на примере экстракционного каскада схемой, приведенной на рис. 1.

Любой каскад включает стадии экстракции, промывки и реэкстракции. Если в процессе получают только один чистый компонент, а второй не представляет практического интереса, то такой процесс обычно реализуют в режиме простого противотока схема которого приведена на рис.2 .

На практике применяют и другие варианты организации разделительных процессов. Вернемся к механическому опыту, описанному ранее. После получения четырех черных шаров, оставшиеся собирают и снова вбрасывают, вновь выделяя четыре черных и т.д. Процесс продолжают до максимально возможного выделения одних черных шаров. В этом случае говорят, что процесс ведут в режиме исчерпывания, который схематично иллюстрируется рис.3.

Примером рассмотренного процесса является простая дистилляция в системе Г-Ж.

Широко применяют процесс, в котором часть уже чистого компонента возвращают снова в цикл разделения и таким образом искусственно занижают отбор и, соответственно, увеличивают чистоту получаемого продукта. Возвращаемый в систему компонент называют флегмой. Этот процесс отображен на рис.4.

Наконец, для разделения компонентов, обладающих очень близкими химическими свойствами и, соответственно, низкими коэффициентами разделения, применяют полупротивоточный процесс (рис.5). Название указывает на то, что только одна из фаз движется, тогда как вторая фаза остается неподвижной. Исходную водную смесь компонентов загружают в первичную большую емкость, в которую подают несмешивающееся с водой раствором органического соединения (например, трибутилфосфат). Остальные ячейки разделительного каскада заполняют неподвижной водной фазой, не содержащей первого и второго компонента.

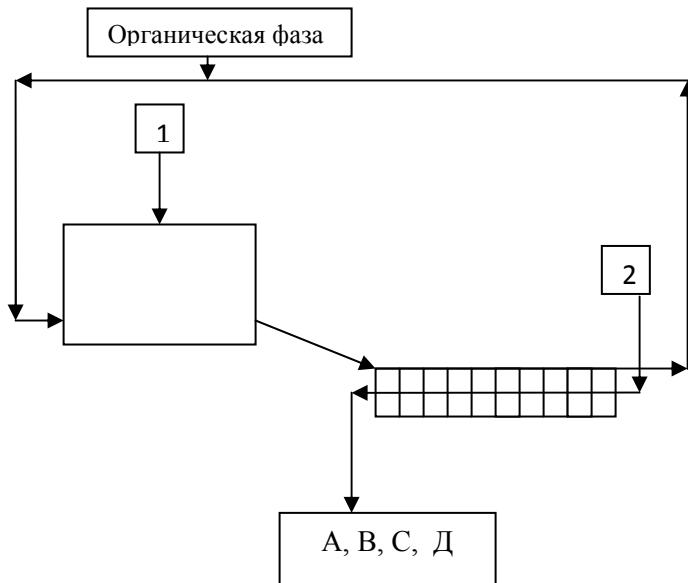


Рис.3. Схема разделения в режиме истощения: 1– исходный раствор (А+В+С), 2– реэкстрагирующий раствор.

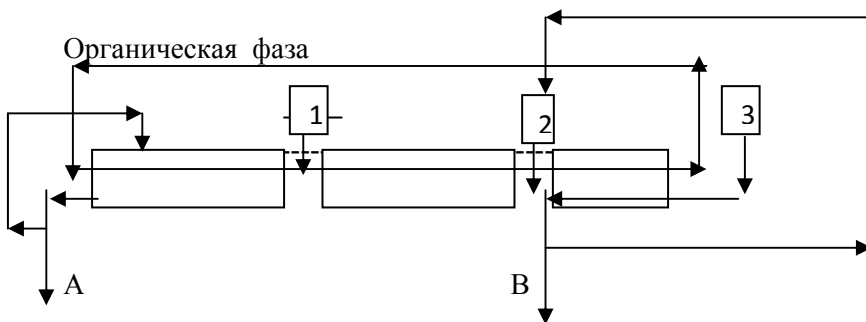


Рис.4. Схема разделительного процесса с флегмой: 1– исходный раствор (А+В), 2– промывной раствор, 3– реэкстрагирующий раствор.

Раствор трибутилфосфата пропускают через указанные емкости. После насыщения трибутилфосфата в емкости разделяемыми компонентами, он перетекает последовательно через остальные ячейки, причем менее экстрагируемые компоненты остаются в неподвижной фазе, а более экстрагируемые продвигаются вдоль ячеек, образуя так называемые зоны разделяемых компонентов (рис.5).

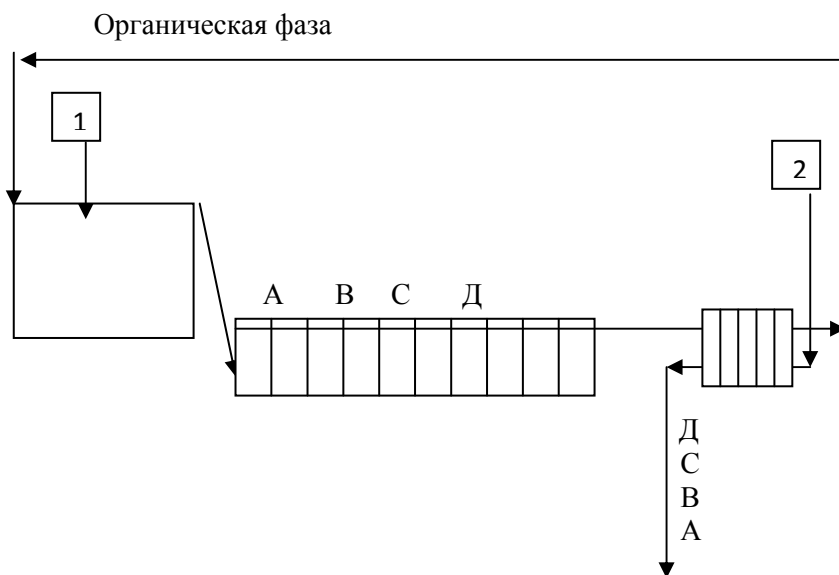


Рис.5. Схема разделения в режиме полупротивотока: 1– исходный раствор (А+В+С+Д), 2– реэкстрагирующий раствор.

Рассмотренный процесс часто применяют для разделения многокомпонентных смесей. Он позволяет одновременно получать десятки чистых компонентов. Однако этот процесс реализуется в периодическом режиме, что существенно ограничивает его производительность.

Для расчета процессов разделения используют математические выражения, полученные из материального баланса. Так, число ячеек (ступеней), необходимых для извлечения компонента с остаточной долей компонента, равной ψ , можно определить по формуле:

$$\psi = \varepsilon - 1 / \varepsilon^{n-1} - 1, \quad (8)$$

где n – число ячеек, ε – произведение коэффициента распределения компонента на соотношение объемов фаз

$$\varepsilon = V_{\text{орг}} / V_{\text{водн}} D. \quad (9)$$

При постоянном коэффициенте распределения максимальный отбор можно рассчитать по значениям коэффициента разделения:

$$\Gamma_{\text{макс.}} = (\beta - 1) / \beta. \quad (10)$$

Следовательно, чем больше коэффициент разделения, тем большее количество чистого компонента можно получить за одну стадию и меньше число ступеней потребуется для достижения требуемого результата.

МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Основные положения.

Металлы, используемые в атомной технике: цирконий и гафний, европий, гадолиний, эрбий и др, выделяют из растворов, полученных при обработке кислотами минерального сырья и, естественно, содержат значительное количество компонентов, причем их содержание может колебаться от 100-300 г/л до 1-2 мг/л. Определение содержания этих компонентов-примесей традиционными химическими методами анализа (фотокolorиметрия, кондуктометрия и др.) весьма трудоемко, требует введения дополнительных операций разделения и концентрирования некоторых элементов, что приводит к увеличению ошибок при измерениях. Считается, что метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой лишен отмеченных недостатков.

Атомная спектроскопия, основанная на наблюдении за результатами взаимодействия электромагнитного вещества с ионизированными атомами, дает возможность определить элементный состав пробы без дифференциального определения элемента в различных степенях окисления. Для определения содержания элемен-

тов в пробе исследуют спектры поглощения (абсорбционная спектрометрия) или спектры излучения (эмиссионная спектрометрия).

Определение элементного состава в атомной спектрометрии проводят по спектрам поглощения или по спектрам излучения атомов. В соответствии с этим, атомную спектрометрию подразделяют на абсорбционную и эмиссионную. Спектры излучения возникают при переводе атома в возбужденное состояние, время жизни которого составляет 10^{-8} с при воздействии электронами, обладающими высокой энергией. При этом разрушаются химические связи, а вещество переходит в состояние атомного пара, который можно определить как высокотемпературную плазму. Переход внешних (валентных) электронов атома на более низкие энергетические уровни сопровождается испусканием кванта света в видимой и ультрафиолетовой областях линейчатого спектра, состоящего из набора линий, характерных для атомов любого элемента периодической системы Д.И. Менделеева. По расположению и интенсивности линий в спектре можно определить наличие и содержание того или иного элемента в исследуемом образце.

Реально картина спектров более сложная, т.к. в плазме образуются не только атомы, но ионы, небольшое количество молекул и радикалов, которые дают собственные полосы, затрудняющие анализ спектров. Кроме того, присутствует фон, вызванный свечением, возникающим при торможении электронов, при рекомбинации радикалов, при наличии твердых микрочастиц и др.

Линии в спектре различаются по интенсивности, а переходу с возбужденного уровня на основной соответствует линия максимальной интенсивности. Интенсивность линий возрастает при повышении температуры плазмы. При определении содержания элементов в разбавленных растворах наблюдается линейная зависимость интенсивности линий спектра от концентрации. В области высоких концентраций определяемых атомов линейная зависимость интенсивности линий от концентрации нарушается из-за эффекта самопоглощения. Перевод вещества в состояние атомного пара достигается в плазме пламени, искрового разряда, дугового разряда постоянного или переменного тока в пламени газоразрядных трубок и др. Причем температура плазмы может изменяться в зависимости от используемого источника от 2000 до 10000 К. Для

атомов с невысоким первым потенциалом ионизации можно использовать низкотемпературную плазму. Считают, что оптимальной является температура, при которой ионизационные явления только начинаются. По сути, это означает полную атомизацию исходного вещества. Соответственно, для точного определения содержания в пробе атомов с высоким потенциалом ионизации требуется более высокая температура плазмы.

Устройство (основные узлы) и принцип действия спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП, ICP)

Перевод вещества в состояние атомного пара в ICP-спектрометре достигается за счет индукционного нагрева вещества в плазменной горелке. На рис.6 схематически показано устройство горелки.

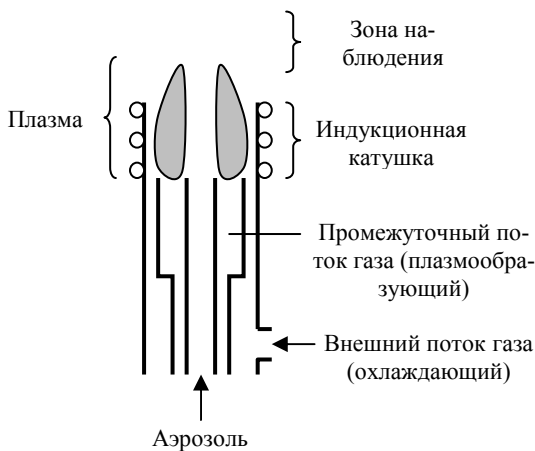


Рис. 6. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы

Расход газа изменяют в пределах 10-20 л/мин для внешнего потока, для внутреннего поддерживают равным 1л/мин, для плазмообразующего – 0-1л/мин.

Взаимодействие пульсирующего магнитного поля (индуктивная связь) с потоком протекающего газа, содержащего аэрозоль опре-

деляемого вещества, возможно только в том случае, если поток электропроводящий. Перевод в электропроводящее состояние достигают кратковременным высокочастотным разрядом, например, от катушки Тесла. В дальнейшем существование плазмы поддерживается за счет индуктивной связи.

Температура образующейся плазмы зависит от частоты тока и параметров высокочастотного генератора, от которого она работает. В общем случае, при более высоких частотах плазма имеет более низкую температуру, а повышение мощности генератора приводит к росту интенсивности, как сигнала, так и шума. Оптимальной считается мощность порядка 1 кВт. Колебания мощности не должны превышать 0,05% для достижения требуемой воспроизводимости результатов измерений.

Таким образом, при работе ИСР-горелки температура в центре канала меньше температуры окружающей плазмы, но она достаточна для осуществления атомизации. При прохождении сквозь горелку, проба разогревается, а самопоглощение уменьшается.

Пробу подают в горелку в форме аэрозоля, который создается в распылителе, изображенном на рис.7. Эффективное распыление достигается при скорости газа, равной скорости звука. Газ подается по капилляру диаметром 0,5 мм, причем скорость подвода раствора с пробой составляет 1л/мин. В распылительной камере удаляются крупные капли (более 10 мкм), а аэрозоль поступает в горелку. Для обеспечения стабильности газового потока и распылителя основную массу пробы приходится сбрасывать в дренаж и только 1-2 % пробы переносится в горелку. При содержании солей в анализируемой пробе более 1-4 г/л возможно нарушение режима вследствие засаливания распылителя.

Для регистрации излучения в ИСР-спектрометрах применяют полихроматоры или сканирующие монохроматоры. Одновременная обработка сигналов происходит в полихроматорах на разных длинах волн, в монохроматорах сигналы обрабатываются последовательно.

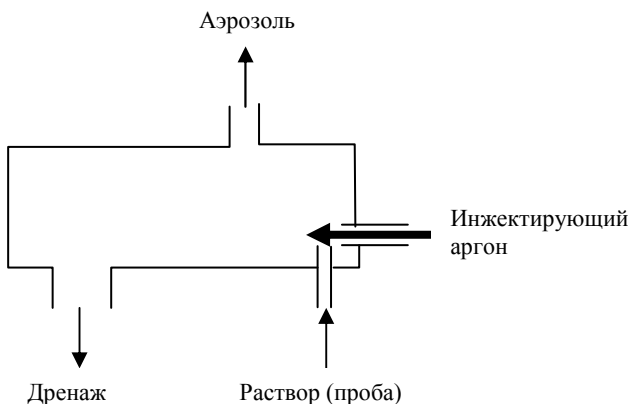


Рис.7. Принципиальное устройство распылителя

Достоинством монохроматоров является гибкость в выборе линий, а так как каждый элемент дает несколько линий в спектре, то для анализа можно выбрать ту линию, которая не перекрывается с линиями других элементов. В целом, при анализе простых проб, лучше использовать полихроматорный прибор, а при определении микроколичеств элементов многокомпонентных системах, целесообразно использовать сканирующие приборы.

Пробоподготовка при выполнении анализа на ИСП-спектрометре

Как правило, проба для проведения анализа на ИСП-спектрометре, должна быть жидкой. Твердые частицы засоряют капилляр, поэтому наличие крупных частиц недопустимо. С целью очистки от твердых микровключений пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Стабилизация проб достигается введением минеральных кислот. Концентрация кислоты в пробе и в стандарте, использованном при градуировке, должна быть примерно одинакова. Кроме

того, необходимо учитывать помехи, которые возникают при наличии в пробе таких элементов, как К, Na, Mg, Са.

При определении содержания микроколичеств элементов целесообразно предварительно их сконцентрировать выпариванием, осаждением или другими методами.

Для перевода в раствор исследуемые образцы растворяют в минеральных кислотах (царской водке, плавиковой, серной, соляной или азотной кислоте), обрабатывают при нагревании щелочами или спеканием с карбонатом натрия.

Основные характеристики ИСР-спектрометров.

1. Метод ИСР-спектрометрии является разрушающим.
2. С помощью ИСР-спектрометрии невозможно определить содержание отдельных форм элемента в разных степенях окисления.
3. Методом ИСР-спектрометрии можно определить большинство элементов (одновременно 30-50), включая легкие (Li, Be, В), РЗЭ, тугоплавкие металлы.
4. Метод ИСР-спектрометрии имеет определенные недостатки. Для определения фтора, хлора, брома требуется использование специальной оптики, прозрачной в ультракоротковолновой области, а чувствительность по азоту и кислороду мала.
5. Сведения о чувствительности по различным элементам для ИСР-спектрометра Profile Plus, используемого в настоящей работе, приведены в табл. 1. Эффективность возбуждения и, соответственно, высокая чувствительность обеспечивается высокой температурой в зоне ИСР-горелки (10000 °К). Пределы обнаружения для большинства элементов лежат в диапазоне 1-100 мкг/л. Имеется возможность одновременного определения элементов, содержание которых отличается на несколько порядков (от 1 до 1000 мкг/л).
6. Самопоглощение практически отсутствует в ИСР-спектрометрах, и интенсивность сигнала сохраняет линейность при увеличении концентрации в пределах 4-5 порядков, а воспроизводимость результатов не превышает 1%.

7. К недостаткам ИСР- спектрометра следует отнести:

7.1. Необходимость поддерживать солевой фон в анализируемой пробе не более 1000мг/л. Применение разбавления ведет к уве-

личению погрешности и связано с возможностью загрязнения пробы.

Таблица 1
Пределы обнаружения для ICP спектрометра Profile Plus

№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л
1	Ag	0.5	25	Hg	1.0	49	Rh	9.0
2	Al	1.0	26	Ho	0.5	50	Ru	1.3
3	As	4.0	27	I	12.0	51	S	7.0
4	Au	5.0	28	In	5.0	52	Sb	2.0
5	B	0.5	29	Ir	6.0	53	Sc	0.07
6	Ba	0.004	30	K	5.0	54	Se	3.0
7	Be	0.08	31	La	0.7	55	Si	1.5
8	Bi	2.0	32	Li	0.4	56	Sm	3.0
9	C	202	33	Lu	1.0	57	Sn	3.0
10	Ca	0.1	34	Mg	0.04	58	Sr	0.1
11	Cd	0.15	35	Mn	0.07	59	Ta	9.0
12	Ce	6.0	36	Mo	0.7	60	Tb	3.0
13	Co	0.3	37	Na	1.0	61	Te	6.0
14	Cr	0.5	38	Nb	2.0	62	Th	7.0
15	Cs	2.0	39	Nd	3.0	63	Ti	0.2
16	Cu	0.7	40	Ni	0.4	64	Ta	3.0
17	Dy	1.0	41	Os	10	65	Tm	1.0
18	Er	1.0	42	P	7.0	66	U	13
18	Eu	1.0	43	Pb	1.4	67	V	0.4

7.2. Большой расход пробы при анализе (до десятков мл на одно измерение).

7.3. Жидкие пробы, вводимые в ICP-спектрометр, необходимо очищать от примесей твердых микрочастиц. Можно подавать в плазменную горелку аэрозоль, но размер микрочастиц не должен превышать 10 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа 1. Проведение количественного анализа с помощью ИСР-спектрометра

1. Включение прибора.

1.1. Включите вытяжную вентиляцию. Эксплуатация прибора при отсутствии вытяжной вентиляции **ЗАПРЕЩЕНА**.

1.2. Включите подачу аргона, для чего откройте вентиль на баллоне с аргоном почти до конца. Убедитесь, что давление на выходе соответствует 6-6,5 бар. При необходимости отрегулируйте давление, вращая муфту, расположенную под манометром на баллоне.

1.3. Переключатель на охладителе «Lytron» установите в положение «I» (включено).

1.4. Включите компьютер, запустите программу WINICP.

1.5. Закрепите капилляры, по которым подводится раствор пробы, в держателе перистальтического насоса, расположенного на передней панели прибора. Для этого, предварительно вручную натянув капилляры, поверните соответствующие ручки держателя до щелчка.

1.6. Убедитесь, что капилляр, по которому осуществляется подача раствора, опущен в дистиллированную воду.

1.7. Включите ИСР-спектрометр нажатием зеленой кнопки на передней панели прибора.

1.8. Проверьте работу насоса. Для этого в приложении «RUNNER» на вкладке «CONTROL» в поле «Pump» нажмите кнопку «On». Убедившись, что жидкость по капиллярам циркулирует, выключите насос нажатием кнопки «Off».

1.9. Обратите внимание на кнопку «STOP». Она используется для экстренной остановки.

1.10. Осуществите зажигание плазмы.

1.10.1. Зажигание плазмы осуществляют путем нажатия кнопок холодного или горячего запуска («Cold Autostart» или «Hot Autostart»), находящихся на вкладке «CONTROL» в поле «Plasma». Если перерыв в работе прибора был менее 1,5-2 ч, то осуществляют горячий запуск, если более – то холодный.

1.10.2. При нажатии кнопки запуска в строке состояния загорается надпись «BUSY», а в информационном окне «action» высвечивается выполняемое действие. Если происходят какие-либо сбои в работе прибора, то информация о них высвечивается в окне «error».

1.10.3. Если попытка запуска неудачна, программа предпринимает повторную попытку самостоятельно. Можно также остановить запуск, нажав на кнопку «Extinguish now», после чего вновь нажать на кнопку запуска.

1.10.4. При зажигании плазмы раздается характерный звук, а спустя некоторое время автоматически включается перистальтический насос.

1.10.5. После запуска прогрейте прибор в течение 10-15 мин, после чего можно приступить к проведению анализа. Если имеются перебои в анализе проб, прибор следует отключать, а подачу аргона прекращать. При последующем включении следует проводить горячий запуск.

2. Анализ образцов.

2.1. Перед выполнением анализа следует проверить градуировку прибора. Эту операцию проводит преподаватель до начала лабораторной работы.

2.2. Пробы, предназначенные для анализа, следует очистить от механических примесей, профильтровав их через мембранный фильтр при помощи подключенной к водоструйному насосу колбы Бюхнера. Пробы с высоким содержанием солей (более 1000 мг/л) следует разбавить дистиллированной водой.

2.3. Методика анализа зависит от того, известен ли предварительно качественный состав пробы.

2.3.1. Если качественный состав пробы известен, то для выполнения анализа проведите следующие операции:

2.3.1.1. Находясь в приложении «ICP RUNNER», выберите вкладку «SAMPLE».

2.3.1.2. В расположенном справа окне списка содержится информация о длинах волн, используемых для определения различных элементов, и о состоянии (вкл или выкл). Выберите определяемые элементы, щелкая на флажке «вкл/выкл».

2.3.1.3. Введите имя образца в поле редактирования «Sample ID».

2.3.1.4. Нажмите кнопку «Run Manual». При этом анализ будет запущен.

2.3.1.5. Во время анализа перейдите на вкладку «Output», чтобы просматривать результаты в реальном времени.

2.3.1.6. После завершения измерений для вывода результатов определения концентрации сделайте следующее:

2.3.1.6.1. Перейдите в приложение «DATABASE» нажатием кнопки «DB». Откройте вкладку «REPORT». В группе «Report Spec», в выпадающем списке будет показано имя «Tutorial», а в окне «Record List» приводится список всех стандартов и образцов, которые были проанализированы к этому моменту. Выделите в списке галочкой запись, относящуюся к последнему анализу.

2.3.1.6.2. Нажмите кнопку «Generate Report».

2.3.1.6.3. В группе «Destination» («Назначение») щелкните на переключатель «viewer only» («только просмотр»). Далее нажмите кнопку «Generate». Прогресс отчета демонстрируется в группе «Status». По окончании процедуры нажмите “x”, чтобы закрыть окно. Вновь появится предыдущее окно. Щелкните в нем на вкладке «Viewer», чтобы увидеть созданный отчет.

2.3.2. Если качественный состав пробы неизвестен, то следует провести сканирование с целью выявления присутствующих в пробе элементов. Для проведения сканирования сделайте следующие операции:

2.3.2.1. Нажмите кнопку базы данных «DB» на панели инструментов в ICP Runner.

2.3.2.2. Просмотрите, какие элементы доступны при сканировании, для чего перейдите на страницу «LINE SELECT». На этой странице можно просмотреть перечень элементов, пользуясь периодической таблицей или списком, составленным в алфавитном порядке («Periodic» или «Alphabetic»).

2.3.2.3. При необходимости можно внести в перечень дополнительные элементы, щелкая на символе выбираемого элемента. При этом появится таблица линий, имеющаяся в библиотеке. Выделите желаемую линию (обычно одна определяется как «best» (лучшая) или имеющая наибольшее отношение «сигнал/фон»). Просмотрите, какие элементы оказывают мешающее влияние при анализе с использованием этой линии, для чего нажмите кнопку «Interferents».

При прочих равных предпочтение следует отдавать линиям, помеченным римской цифрой II, для которых эмиссия имеет ионное, а не атомное происхождение. После того, как выбор линии завершен, нажмите кнопку «Insert». Линия будет добавлена в список на левой стороне страницы. Чтобы просмотреть информацию о параметрах исследования по конкретной линии, нужно щелкнуть на вкладке «LINE INFO».

2.3.2.4. Для запуска процедуры сканирования вернитесь в приложение «RUNNER» и откройте вкладку «SCAN».

2.3.2.5. Введите имя пробы в поле редактирования “Scan ID”. Погрузите капилляр в пробу и нажмите кнопку “Scan”.

2.3.2.6. При сканировании на странице «PROFILES» в просмотром окне для каждого элемента изображаются кривые. Отметьте, для каких элементов на кривых проявляются пики. Эти элементы присутствуют в составе пробы.

2.3.2.7. После завершения сканирования результаты можно посмотреть в «DATABASE» на странице «SCANS». Чтобы посмотреть кривые сканирования, сначала добавьте результаты в базу данных, нажав кнопку «Add scans» («Добавить сканирования»), а затем щелкните на флажке того сканирования, которое вы хотите просмотреть. Чтобы увидеть результаты сканирования каждого элемента, щелкните на выпадающем списке с меткой «Line» и выберите желаемый элемент.

2.3.2.8. Сканирования по длинам волн можно использовать для оценки концентраций в образцах. Для этого:

2.3.2.8.1. Нажмите кнопку с меткой «Calc conc» («Расчет концентраций»). Появится всплывающее окно «Concentrations From Scans» («Концентрации из сканирования»).

2.3.2.8.2. С помощью выпадающих списков выберите сканирования для стандартов, в которых концентрации элементов известны (сканирования стандартов предварительно были проведены преподавателем).

2.3.2.8.3. Щелкните на флажке «Use Bkg Correction» («Использование коррекции фона»).

2.3.2.8.4. Нажмите кнопку «Calculate Concentrations» («Рассчитать концентрации»). Результаты появятся в колонке с меткой «Concentration».

2.3.2.8.5. Нажмите кнопку «Close».

2.3.2.9. Если калибровка по некоторым из найденных при сканировании элементов отсутствует, можно приблизительно определить их концентрацию при условии, что калибровка по некоторым другим (базовым) элементам имеется. Для этого используют опцию «SEMIQUANT» («ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ»). Полуколичественный анализ основан на допущении, что для данного набора рабочих условий, отношение наклона калибровочной прямой базового элемента к наклону калибровочной прямой анализируемого элемента всегда постоянно. Для проведения полуколичественного анализа сделайте следующее:

2.3.2.9.1. Перейдите на страницу «SEMI-QUANT» вкладки «MAIN» в приложении ICP Runner. Выберите опции «calibrate bases» (при этом будет осуществлена калибровка базового элемента) и «sample concentration» (определение концентрации элемента в образце). Если необходимы данные сканирований по элементам, содержание которых в образце выше заданного концентрационного предела, то нужно выбрать окна «sample concentration» («концентрация образца») и «scan outliers only» («сканировать только сверхпредельные»). Предельные концентрации для одного или более элементов можно установить с помощью окон «upper limit» («верхний предел») и/или «lower limit» («нижний предел») на странице «LINE INFO» в database. На странице «LINE SELECT» в database можно уточнить выбор базовых элементов.

2.3.2.9.2. Анализ образцов в опции «SEMIQUANT» подобен обычному анализу, описанному выше, но он должен запускаться из окна «SEMIQUANT».

3. Выключение прибора.

3.1. Не прерывая горение плазмы, промойте тракт в течение 15-20 мин, опустив капилляр, по которому происходит подача раствора, в дистиллированную воду.

3.2. Закройте программу WINICP.

3.3. Выключите прибор.

3.4. Ослабьте натяжение капилляров, по которым проходит раствор, предварительно повернув ручки держателя.

3.5. Выключите подачу аргона.

3.6. Охладитель можно выключать спустя не менее 20 мин после завершения работы прибора.

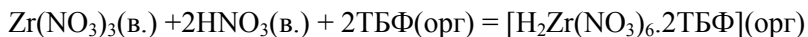
Лабораторная работа 2. Извлечение циркония из концентрированных растворов методом экстракции

Цирконий применяется в атомной технике при изготовлении оболочки ТВЭЛов и ответственных деталей благодаря своим высоким коррозионным свойствам и низкому значению сечения захвата нейтронов. Однако, в природном сырье содержится до 2,5% гафния – электронного аналога циркония, имеющего высокое сечение захвата нейтронов. В связи с этим, возникает необходимость в удалении примеси гафния из циркония.

Цирконий и гафний имеют близкие ионные радиусы, одинаковое строение внешних электронных оболочек и как следствие – одинаковые химические свойства. По этой причине разделение циркония и гафния не является легкой задачей и в значительной степени осложнено процессами полимеризации и гидролиза в водной фазе. Наибольшие успехи достигнуты при использовании метода экстракции для разделения циркония и гафния.

В промышленности нашли применение две технологии: экстракция в системе трибутилфосфат – нитраты циркония и гафния – азотная кислота и система: метилизобутилкетон – хлориды циркония и гафния– роданид аммония.

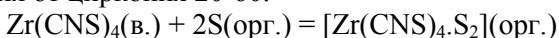
Для нитратной схемы в качестве экстрагента применяют 70% раствор ТБФ в керосине. Водный раствор – нитраты циркония гафния концентрацией 50-60г/л по цирконию и 5-6моль/л по азотной кислоте. В органическую фазу преимущественно извлекается цирконий с коэффициентом разделения от гафния 10-18.



Полученную органическую фазу промывают 2моль/л раствором азотной кислоты для удаления заэкстрагированного циркония (10-15% от общего количества), оставшийся цирконий реэкстраги-

руют водой с получением в водном растворе нитрата циркония, содержащего 0,01% гафния.

При использовании роданидных растворов в качестве экстрагента применяют метилизобутилкетон, а исходный раствор готовят смешивая хлорид циркония(гафния) с роданидом аммония. В органическую фазу переходит преимущественно гафний с коэффициентом разделения от циркония 20-60.



Выполнение работы

1. В качестве исходного используют раствор, содержащий (в расчете на металл): циркония-60-70г/л, гафния-2-3г/л, азотной кислоты 5-6моль/л. Экстрагент – 100% трибутилфосфат (ТБФ). Экстрагент предварительно насыщают азотной кислотой. Для насыщения ТБФ перемешивают с азотной кислотой концентрацией 6 моль/л при соотношении фаз 1:1, дают эмульсии расслоиться и отделяют органическую фазу, которую используют для экстракции циркония и гафния.

2. Экстракцию проводят в четырех делительных стеклянных воронках последовательно или одновременно. В первую воронку заливают 5мл экстрагента и 10 мл исходного раствора, во вторую, соответственно, 10 и 10 мл, в третью –20 и 10, а в четвертую –30 и 10мл.

3. Водные и органические фазы перемешивают в течение 3-5мин, затем дают возможность фазам расслоиться. После расслоения, водную фазу сливают и определяют в ней содержание циркония и гафния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

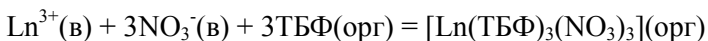
4. Содержание циркония и гафния в органической фазе находят по разнице между содержанием в исходном растворе и в растворе после экстракции. Для определения содержания суммы циркония и гафния аликвоту органического раствора (10 мл) помещают в коническую колбу, добавляют 10-15 мл раствора аммиака (1:1), интенсивно встряхивают 1-2мин, переносят всю эмульсию на бумажный фильтр и промывают ацетоном до полного удаления трибутилфосфата. Осадок гидроксидов циркония и гафния промывают водой и после подсушивания прокаливают до оксидов циркония и

гафния в муфельной печи при температуре 800-900 °С в течение 2-3ч. После охлаждения тигля определяют массу осадка диоксидов циркония и гафния взвешиванием на аналитических весах.

5. Оформление работы. На основании полученных результатов рассчитывают значение коэффициентов распределения циркония и гафния и величину коэффициентов разделения между этими элементами. Рассчитывают число ступеней, необходимых для разделения циркония и гафния, и соотношение фаз. Строят технологическую схему разделения циркония и гафния экстракцией трибутилфосфатом с указанием технологических параметров на каждой операции.

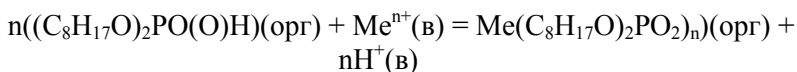
Лабораторная работа 3. Выделение гадолиния и эрбия методом экстракции

К редкоземельным элементам относят скандий, иттрий и лантаниды. В связи с близостью свойств лантанидов (заполнение 4f оболочки), разделение этих элементов крайне сложно. Наибольшие успехи достигнуты при применении метода экстракции. В качестве экстрагентов наибольшее применение нашли трибутилфосфат $(C_4H_9)_3PO_4$ (ТБФ) и ди-2-этилгексил фосфорная кислота $(C_8H_{17}O)_2 P(O)OH$ (Д2ЭГФК). Первый экстрагент извлекает РЗЭ из водных нитратных растворов по механизму присоединения с образованием комплексных соединений в органической фазе.



Коэффициент разделения индивидуальных элементов РЗ изменяется в пределах 1,5-3,5. Для увеличения коэффициентов распределения и разделения в водную фазу вводят высаливатели: $LiNO_3$, $Al(NO_3)_3$, которые подавляют гидратацию и повышают извлечение РЗЭ в органическую фазу. При этом коэффициенты разделения элементов цериевой подгруппы увеличиваются от 1,7 до 2-2,5.

Более высокие коэффициенты разделения соседних РЗЭ наблюдаются при использовании Д2ЭГФК, которая извлекает РЗЭ по катионообменному механизму с образованием фосфорорганических солей в органической фазе.



Образующийся органический фосфат металла удовлетворительно растворяется в разбавителях и в избытке экстрагента. В органическую фазу преимущественно переходят элементы иттриевой группы. Коэффициенты разделения соседних редкоземельных элементов при экстракции ДЭГФК достигают значений 2,5-3,0. Из органической фазы металлы извлекают экстракцией концентрированной минеральной кислотой с получением в водной фазе неорганической соли соответствующего металла, а экстрагент возвращают в процесс.

Выполнение работы

1. В качестве исходного продукта используют концентрат РЗЭ (в виде оксидов), содержащий самарий, гадолиний, тербий, итрий. К навеске концентрата массой 10 г добавляют 30-50 мл воды и репульпируют при перемешивании. Затем к пульпе постепенно прибавляют концентрированный раствор азотной кислоты до полного растворения. Полученный раствор отфильтровывают на бумажном фильтре и корректируют по содержанию избыточной азотной кислоты так, чтобы величина рН раствора не превышала 2. Концентрация РЗЭ в растворе (в расчете на оксиды) –140-150г/л. Для определения содержания суммы РЗЭ аликвоту водного раствора (5мл) помещают в коническую колбу добавляют раствор аммиака (1:1) до рН=2-3, вводят 15-20 мл 10% раствора щавелевой кислоты и перемешивают. Суспензию переносят на бумажный фильтр и промывают водой для удаления избыточной щавелевой кислоты. Осадок оксалатов РЗЭ после подсушивания на фильтре прокаливают до оксидов в муфельной печи при температуре 800-900 С в течение 2-3 ч. После охлаждения тигля определяют массу осадка оксидов РЗЭ взвешиванием на аналитических весах.

2. В качестве экстрагента используется 30% раствор алкилфосфиновой кислоты в уайт-спирите. Для этого 30 мл экстрагента смешивают с 70 мл уайт-спирита. Экстракцию проводят в делительных стеклянных воронках последовательно или одновременно. В каждую воронку заливают 10 мл раствора 30% экстрагента и

10 мл водного раствора с различным содержанием РЗЭ и азотной кислоты.

3. Водные растворы готовят перемешиванием исходного раствора, приготовленного согласно п.1 (140-150 г/л), 2моль/л азотной кислоты и воды. В стеклянные стаканы заливают отмеренные, согласно табл.2, объемы указанных растворов и перемешивают содержимое.

4. Водные и органические фазы перемешивают в течение 3-5мин, затем дают возможность фазам расслоиться. После расслоения, водную фазу сливают и определяют в ней содержание индивидуальных РЗЭ методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание индивидуальных элементов в органической фазе определяют по разнице содержания в исходном растворе и растворе после экстракции (в рафинате).

Таблица 2
Состав водных растворов

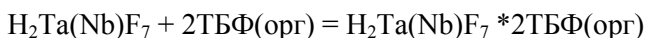
№пп	Объем растворов, в мл		
	Раствор РЗЭ (140-150г/л)	2моль/л азотная кислота	Вода
1	2	-	8
2	4	-	6
3	6	-	4
4	8	-	2
5	4	0,6	5,9
6	4	1,2	5,8
7	4	3,6	5,7

5. Оформление работы. На основании полученных результатов рассчитывают значение коэффициентов распределения самария, европия, гадолиния, тербия и диспрозия и величину коэффициентов разделения между соседними элементами. Рассчитывают число ступеней, необходимых для разделения, и соотношение фаз. Строят технологическую схему разделения РЗЭ экстракцией алкилфосфиновой кислотой с указанием технологических параметров на каждой операции.

Лабораторная работа 4. Разделение тантала и ниобия экстракцией октанолом

Тантал и ниобий расположены в пятой группе побочной подгруппы Периодической системы, имеют однотипное электронное строение внешних оболочек, обладают близкими ионными радиусами и с трудом подвергаются разделению обычными химическими методами. И только применение экстракционных методов позволило решить эту проблему и организовать промышленное широкомасштабное производство чистых соединений тантала и ниобия.

В качестве экстрагентов применяют трибутилфосфат или октанол. Из водных растворов извлекают фторидные комплексы тантала и ниобия, которые образуют достаточно устойчивую координационную связь с молекулой экстрагента. Координационная связь возникает вследствие того, что имеется избыточная электронная плотность на атоме кислорода при фосфоре (фосфорильном кислороде), а у тантала и ниобия имеются свободные орбитали.



Образующиеся комплексы гидрофобны и хорошо растворяются в органическом разбавителе. В органическую фазу преимущественно извлекается тантал. Коэффициент разделения тантала и ниобия достигает значений 10-20. Исходный раствор готовят смешением сульфатов тантала(ниобия) и плавиковой кислоты. Перевод тантала и ниобия в водную фазу достигается обработкой органической фазы водой или слабым раствором серной кислоты.

Выполнение работы

1. В качестве исходного раствора используют раствор, содержащий (в расчете на металл): тантала 5-10 г/л, ниобия 50-70 г/л, серной кислоты 2,0 моль/л, плавиковой кислоты 1,5 моль/л. Экстрагент – 100% октанол.

2. Экстракцию проводят в четырех делительных стеклянных воронках последовательно или одновременно. В первую воронку

заливают 5 мл экстрагента и 10 мл исходного раствора, во вторую, соответственно, 10 и 10 мл, в третью 20 и 10, а в четвертую 30 и 10.

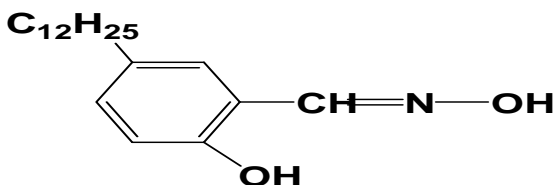
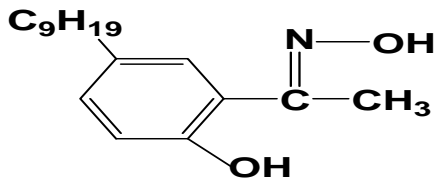
3. Водные и органические фазы перемешивают в течение 3-5 мин, затем дают возможность фазам расслоиться. После расслоения водную фазу сливают и определяют в ней содержание тантала и ниобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание тантала и ниобия в органической фазе находят по разнице между содержанием в исходном растворе и в растворе после экстракции.

4. Для определения содержания суммы тантала и ниобия аликвоту органического раствора (10 мл) помещают в коническую колбу, добавляют 10-15 мл раствора аммиака (1:1), интенсивно встряхивают 1-2 мин, переносят всю эмульсию на бумажный фильтр и промывают ацетоном до полного удаления октанола. Осадок гидроксидов тантала и ниобия промывают водой и после подсушивания прокаливают до оксидов тантала и ниобия в муфельной печи при температуре 800-900 °С в течение 2-3 ч. После охлаждения тигля определяют массу осадка диоксидов тантала и ниобия взвешиванием на аналитических весах.

5. Оформление работы. На основании полученных результатов рассчитывают значение коэффициентов распределения тантала и ниобия и величину коэффициентов разделения между этими элементами. Рассчитывают число ступеней, необходимых для разделения тантала и ниобия, и соотношение фаз. Строят технологическую схему разделения тантала и ниобия экстракцией октанолом с указанием технологических параметров на каждой операции.

Лабораторная работа 5. Извлечение меди из растворов под-земного выщелачивания методом экстракции

Достижения в области разделительных процессов позволили внедрить экстракционные процессы в такую крупномасштабную отрасль, как производство меди. В качестве экстрагентов для извлечения меди из рудных растворов, получаемых серноокислым выщелачиванием меди из окисленных руд, хорошо зарекомендовали себя α - и β -гидроксимы.



Извлечение меди происходит за счет образования внутрик-
 плексных соединений. Производительность только одного завода в
 Замбези по руде составляет 20 тыс. тонн в сутки. Руду измельчают,
 вскрывают серной кислотой. При этом медь переходит в водный
 раствор, который после фильтрации содержит 2,0-2,2 г/л меди и
 1,5-3 г/л серной кислоты. Далее проводят 3-ступенчатую экстрак-
 цию меди 10% раствором гидроксима в керосине. Извлечение меди
 достигает 90%. Реэкстракцию осуществляют на двух ступенях рас-
 твором серной кислоты и получают в качестве готового продукта
 сульфат меди, пригодный для электролитического выделения ме-
 талла.

Из руды в исходный раствор наряду с медью переходит значи-
 тельное количество примесей, которые в процессе экстракции не
 извлекаются в органическую фазу, остаются в рафинате и отделя-
 ются от меди.

Выполнение работы

1. Готовят модельный раствор, содержащий сульфаты (в расче-
 те на металл): меди 1-2г/л, железа 0,5-0,9г/л, алюминия 0,2-0,5г/л с
 рН=1,2-1,5.

2. В качестве экстрагента используют 10% раствор LIX в уайт-
 спирите. Для этого 10 мл экстрагента смешивают с 90 мл уайт-
 спирита. Экстракцию проводят в четырех делительных стеклянных

воронках последовательно или одновременно. В первую воронку заливают 5 мл экстрагента и 10 мл исходного раствора меди, во вторую, соответственно, 10 и 10 мл, в третью 10 и 10 мл, а в четвертую 30 и 10 мл.

3. Водные и органические фазы перемешивают в течение 3-5 мин, затем дают возможность фазам расслоиться. После расслоения водную фазу сливают и определяют в ней содержание меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и содержание избыточных ионов водорода титриметрически.

4. Оформление работы. На основании полученных результатов рассчитывают значение коэффициентов распределения меди. Рассчитывают число ступеней, необходимых для извлечения меди и соотношение фаз. Строят технологическую схему выделения меди из растворов подземного выщелачивания с указанием технологических параметров на каждой операции. Рассчитывают степень извлечения меди и удельный расход серной кислоты (как наиболее дорогого реагента) на 1 кг выделенной меди.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные гетерогенные системы, пригодные для разделения веществ.
2. Какие процессы разделения можно реализовать в системе твердое–жидкость и жидкость–жидкость?
3. Экстрагируемые соединения каких типов образуются при использовании органических реагентов различных классов?
4. Какие требования предъявляют к экстрагентам?
5. Поясните различия в организации процесса разделения методами простого и полного противотока.
6. Каковы особенности полупротивоточного метода разделения?
7. В каких целях используют флегму при реализации процесса в режиме полного орошения?
8. Рассчитайте, какая доля вещества останется в водной фазе, если соотношение фаз $V_{орг} / V_{водн} = 2$, коэффициент распределения равен 0,7, а число ступеней равно 5?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия. Изд. 2-е, 1987.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Н.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990 .
3. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З. Общая химия. Биофизическая химия. М.: Высшая школа, 1993 .
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.
5. Фридрихсберг Д. Курс коллоидной химии. Л., 1984.
6. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М., 1989.
7. Риман В., Уотсон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973.
8. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.:Химия, 1970.
9. Основы аналитической химии: Практическое руководство. Под ред. Ю.А Золотова. М. : Высшая школа, 2001.
10. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М. : Химия. 1976.
11. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Наука, 1989.
12. Хроматографический анализ окружающей среды. Под ред. Р.Гроба. М.: Мир, 1979.
13. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа. М. Изд-во МГУ, 1990.
- 14.Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М. ИИЛ. 1962, 258.
15. Последние достижения в области жидкостной экстракции. Под ред. К. Хансона. М.: Химия, 1974.
16. Зеликман Ф.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Metallurgia, 1975.
17. Чекмарев А.М. Сольвометаллургия – перспективное направление металлургии редких и цветных металлов. М.: Атомэнергоиздат, 2004.

Александр Васильевич Вальков

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ
В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

Лабораторный практикум

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 15.12. 2008. Формат 60×84 1/16
Уч.-изд.л. 2,5. Печ.л. 2,5. Тираж 120 экз.
Изд. № 3/21. Заказ № 2-2425

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет).
115409, Москва, Каширское ш., 31.

Типография издательства «ТРОВАНТ».
г. Троицк Московской области

