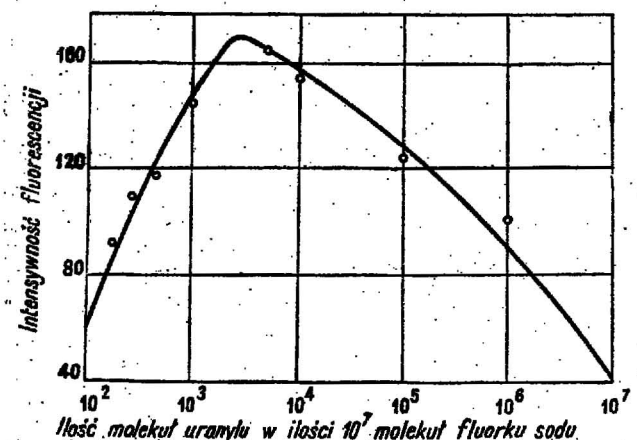
JERZY BUREK
Instytut Geologiczny

FLUORESCENCYJNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI URANU

W CZASIE BADAŃ NAD FLUORESCENCJĄ stopów fluorku sodu Nichols ustalił, że doskonałym mikroaktywatorem dla takiego stopu jest grupa uranylowa. Stwierdził on, że w przypadku, kiedy stosunek ilości aktywatora do ilości stopu (UO_2F_2/NaF) jest mniejszy od 1/2000, zachodzi wprost proporcjonalna zależność między zawartością aktywatora (pośrednio ilością uranu w stopie NaF) a intensywnością fluorescencji. Inaczej mówiąc, intensywność fluorescencji stopu fluorkowego wzrasta wraz ze wzrostem ilości aktywatora. Zależność ustaloną przez Nicholsa ilustruje krzywa zaczerpnięta z podręcznika DeMenta (2), ryc. 1.



Ryc. 1 — Zależność między intensywnością fluorescencji a stosunkiem UO_2F_2/NaF.

Zjawisko fluorescencji stopów wykorzystali Papish i Hoag w roku 1927 do wykazania śladów soli uranylowych nieoznaczalnych innymi metodami. Badacze ci stapiali sole uranylowe z metafosforanem potasu, boraksem, fluorkiem sodu lub wapnia i otrzymywali perły o intensywnej cytrynowożółtej fluorescencji. Stwierdzili oni, że niob wywołuje efekt analogiczny, a także iż użycie fluorku potasu eliminuje większość interferencji, jednak fluorescencja tego stopu jest słabsza.

W tych samych latach H. Eitel oznaczał zawartość uranu w nerkach przy zatruciu solami tego pierwiastka. Stwierdził on możliwości oznaczenia uranu w popiołach przy zawartości jednej części U na 500 000 części popiołu.

W roku 1935 F. Hernegger i współpracownicy dokonali pomiaru intensywności luminescencji stopu fluorku sodu z zawartością śladów uranu. Do pomiarów zastosowano metodę spektrograficzną i mikrofotometryczną. Badacze ci stwierdzili że dolną granicą dokładnego oznaczenia uranu metodą fluorescencyjną jest jego zawartość 10^{-10} g. Metodę fluorescencyjną zastosowano do oznaczenia zawartości uranu w wodzie morskiej.

Prace H. Goto dotyczące analizy fluorescencyjnej wykazały, że metoda perły fluorescencyjnej w przy-

padku użycia perły fluorku sodu zezwala na oznaczenie 0,02γ U *.

Obecnie w analityce używa się najczęściej stopu fluorku sodu lub mieszanin fluorku sodu z węglanem sodu i potasu.

Wysoka temperatura topnienia fluorku sodu (992°C) czyni go dość niewygodnym w użyciu. Gdy stapianie następuje przy dostępie tlenu, stop fluorkowy atakuje naczynia platynowe, a wprowadzona do stopu platyna intensywnie tłumi fluorescencję. W celu zapobiegnięcia utlenianiu platyny wykonywano stapianie w atmosferze helu. Metoda ta jest jednak kłopotliwa i nie daje dobrych wyników. Nieco lepsza jest metoda stapiania fluorku sodu w gazowym płomieniu redukcyjnym. W tym przypadku płomień redukujący powinien obejmować całe naczynie ze stopem. Prócz tego skraca się czas stapiania, co również ma zapobiec utlenianiu się platyny. Właściwy czas stapiania dla fluorku sodu wynosi najwyżej 30 sek., a w praktyce skraca się go nawet do 5 sek. (11).

Jeden ze stopów mieszaniny fluorkowo-węglanowej opisuje Fletcher (3). Stop ten ma skład następujący:

fluorek sodu	9,0	części wagowych
węglan sodu	45,5	„ „
węglan potasu	45,5	„ „

Temperatura topnienia tej mieszaniny jest o wiele niższa niż dla fluorku sodu i wynosi ok. 630°C. Jeżeli stapia się ją w temperaturze niższej od 650°C i w czasie nie przekraczającym kilkunastu minut, nie atakuje ona naczyń platynowych nawet przy dostępie tlenu. Czas stapiania może wynosić bez szkody dla stopu i naczyń kilka minut (uzyskane w ten sposób stopy są bardziej jednorodne). Przy tej samej zawartości uranu fluorescencja stopu węglanowego jest prawie dwukrotnie silniejsza niż fluorescencja stopu czystego fluorku sodu. Ujemnymi stronami stopu węglanowego są: silna higroskopijność oraz niekiedy niejednorodność mieszaniny.

Stapianie fluorku sodu lub jego mieszanin węglanowych przeprowadza się najczęściej w płytkich miseczkach platynowych dostosowanych wymiarami do używanego fluorymetru. Niektórzy autorzy zalecają stosowanie miseczek złotych (1). Stapianie w uszku platynowym i uzyskiwanie tą drogą pereł fluoryzujących jest niewygodne.

Badaną substancję wprowadza się do naczynia przed wprowadzeniem stopu. Odmierzoną ilość roztworu badanej substancji odparowuje się w miseczce do sucha, po czym wprowadza się odmierzoną lub odważoną ilość substancji do stopienia.

Stapianie próbek pojedynczych najlepiej przeprowadzać w płomieniu palnika gazowego, a stapianie serii próbek — w specjalnych piecach gazowych lub elektrycznych. Czas stapiania liczy się od momentu przejścia całej zawartości naczynia w stan ciekły.

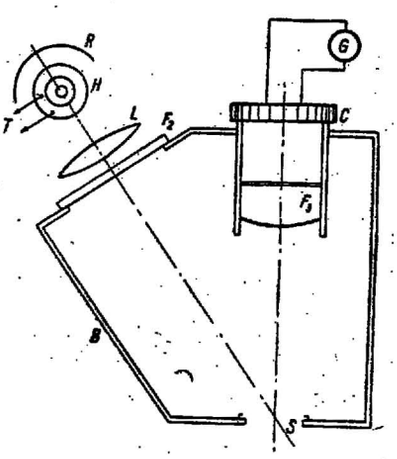
Duże znaczenie ma szybkość studzenia stopu. Zbyt wolne studzenie doprowadza do rekrystalizacji stopu i do niezgodnych wyników przy powtarzaniu oznaczeń. Natomiast zbyt szybkie studzenie powoduje przyczepianie się stopu do ścian naczynia i wyjęcie stopu bez uszkodzeń może okazać się niemożliwe.

Na intensywność fluorescencji zasadniczy wpływ wywiera temperatura i czas stapiania jak również czas studzenia. Różnice intensywności fluorescencji wynikłe wskutek stapiania w niezupełnie jednakowych warunkach mogą dochodzić do 200 i więcej procent. Dla uzyskania dobrej zgodności wyników przy powtarzanych oznaczeniach stosuje się ścisłą normalizację czasu i warunków stapiania oraz czasu studzenia.

* Dane historyczne zaczerpnięte z podręcznika DeMenta (3), który podaje odnośne pozycje bibliograficzne.

Innym sposobem uzyskania zgodnych wyników przy powtarzanych oznaczeniach jest metoda zastosowana przez Price'a i współpracowników (11). Wyróżnia się ona tym, że specjalnie skonstruowany piec gazowy zezwala na jednoczesne stapianie kilkudziesięciu próbek. W piecu tym wraz z próbkami o nieznanej zawartości uranu umieszcza się również kilka stopów wzorcowych o znanych zawartościach tego pierwiastka. Dla każdej serii stopów sporządza się odrębną krzywą analityczną na podstawie pomiarów tych stopów. W tym przypadku normalizacja warunków stapiania nie musi być tak ścisła jak przy metodzie stapiania pojedynczych próbek.

Do pomiaru intensywności fluorescencji stosuje się fluorymetry. Schemat konstrukcji takiego fluorymetru przedstawia ryc. 2.



Ryc. 2 — Schematyczny przekrój fluorymetru fotoelektrycznego do światła odbitego. H — lampa rtęciowa, R — reflektor, T — wyjście do transformatora, L — soczewka, F_2 — filtr pierwotny, B — obudowa fluorometru, S — próbka, F_3 — filtr wtórny, C — fotokomórka, G — galwanometr.

Literą H oznaczano źródło światła wzbudzającego, którym najczęściej jest lampa rtęciowa. R oznacza reflektor, a T — wyjście do transformatora. Światło lampy rtęciowej (H) biegnie przez soczewkę (L) oraz przez filtr pierwotny (F_2). Filtr pierwotny zatrzymuje promieniowanie części widzialnej, a przepuszcza jedynie ultrafioletową część widma. Jako filtrów pierwotnych używa się najczęściej szkieł niklowych, które w połączeniu z lampą rtęciową jako źródłem światła dają układy monochromatyczne. Do wzbudzenia fluorescencji najczęściej stosowana jest fala o długości 3650 Å, fale innej długości są stosowane rzadziej. Monochromatyczne światło ultrafioletowe pada na powierzchnię stopu umieszczonego w punkcie (S) i wzbudza jego fluorescencję. Fosfor (stop fluorkowy) jest źródłem światła o wyższej długości fali (światło widzialne). Intensywność fluorescencji stopu mierzy fotokomórka (C) połączona z galwanometrem (G). Filtr wtórny (F_3) zatrzymuje promienie ultrafioletowe, a przepuszcza jedynie promienie widzialne. Ma on za zadanie nie dopuścić do fotokomórki promieniowania pierwotnego (ultrafioletowego) odbitego od próbki i ścian fluorymetru.

Ze względu na sposób rejestracji intensywności fluorescencji fluorymetry dzielą się na optyczne umożliwiające wizualny pomiar intensywności przez porównanie ze wzorcem, oraz fotoelektryczne zaopatrzone w urządzenie do bezwzględnego pomiaru intensywności (fotokomórka). Fluorymetry optyczne odznaczają się prostotą konstrukcji i łatwością obsługi, zaś fluorymetry o rejestracji fotoelektrycznej odznaczają się dużo wyższą czułością, szczególnie w zakresie niskich natężeń światła.

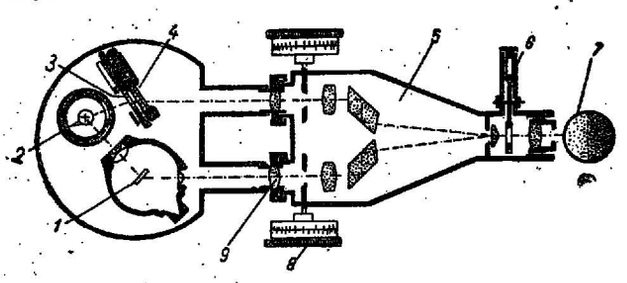
Fluorymetry mogą być dostosowane (bez względu na sposób rejestracji) do światła przechodzącego lub do światła odbitego.

Konstrukcja fluorymetrów do światła przechodzącego zezwala na maksymalne skrócenie odleg-

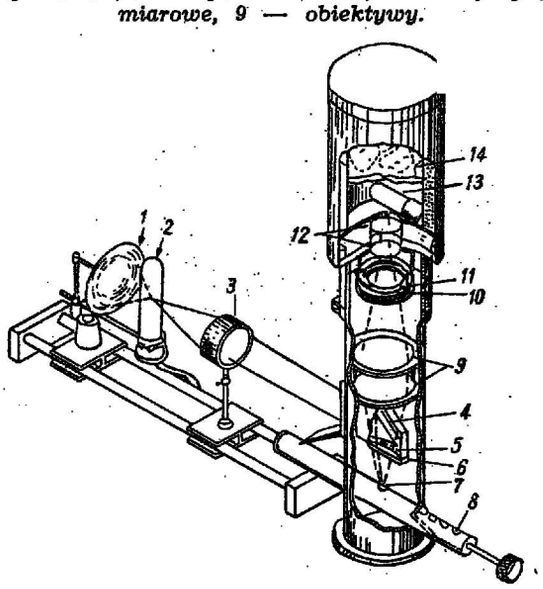
łości między źródłem światła a próbką i urządzeniem rejestracyjnym. Przez skrócenie drogi promieni wzbudzających uzyskuje się większe natężenie fluorescencji, zaś przez skrócenie drogi promieni wzbudzonych — lepsze oświetlenie fotokomórki. Jednocześnie wymiary fluorymetru mogą być znacznie zredukowane.

We fluorymetrach do światła odbitego przebieg promieni jest bardziej skomplikowany. Odznaczają się one nieco większymi wymiarami, natomiast natężenie rejestrowanego światła jest mniejsze. Zaletą tych fluorymetrów jest to, że można w nich mierzyć intensywność fluorescencji badanego stopu bez wyjmowania go z naczynia, w którym nastąpiło stopienie. Wyjmowanie stopów z naczyń jest czynnością dość trudną, zwłaszcza przy małych wymiarach stopu.

Przykłady dwóch różnych typów fluorymetrów używanych do pomiarów intensywności fluorescencji stopów fluorkowych przedstawiają ryc. 3 i 4. Fluorymetr „Pulfrich" (ryc. 3) jest w zasadzie przystosowany do pomiaru intensywności fluorescencji cieczy, można go jednak bardzo łatwo przystosować również do pomiaru intensywności fluorescencji ciał stałych.



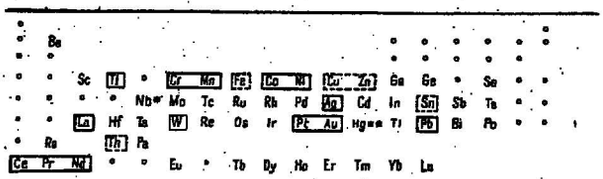
Ryc. 3 — Przekrój fluorymetru „Pulfrich" dostosowanego do pomiarów fluorescencji ciał stałych. 1 — próbka, 2 — lampa rtęciowa, 3 — filtr pierwotny, 4 — wzorce fluoryzujące, 5 — fotometr, 6 — filtry wtórne, 7 — pole widzenia, 8 — bębny pomiarowe, 9 — obiektywy.



Ryc. 4 — Fluorofotometr model XI. 1 — reflektor, 2 — lampa rtęciowa, 3 — kolimator, 4 — lusterko 5 — kondensor, 6 — filtr pierwotny, 7 — próbka, 8 — suwak z uchwytami na próbki, 9 — kondensor, 10 i 11 — filtry wtórne, 12 — kondensor, 13 — powielacz elektroniczny, 14 — chłodnica.

W przypadku, kiedy wymagane są mniej precyzyjne oznaczenia jedynie zawartości uranu, wystarczy pod lampą kwarcową porównać intensywność fluorescencji badanego stopu i serii wzorców o znacznej zawartości uranu.

Pierwiastki interesujące przy oznaczaniu uranu metodą fluorescencyjną podane są w tabeli zaczerpniętej z pracy Grimaldiego i współpracowników (5).



Pierwiastki tłumiące dla stopu 2-gramowego: pierwiastki wewnątrz pól zakreślonych grubymi ciągłymi liniami tłumią fluorescencję mocno (1 — 10 γ tłumi fluorescencję o 10 lub więcej procent); pierwiastki wewnątrz pól zakreślonych grubymi przerywanymi liniami tłumią fluorescencję średnio (10 — 50 γ tłumi fluorescencję o 10 lub więcej procent); pierwiastki wewnątrz pól zakreślonych cienkimi ciągłymi liniami tłumią fluorescencję słabo (50 — 1000 γ tłumi fluorescencję o 10 lub więcej procent), odnośnie pozostałych pierwiastków uwzględnionych w tabeli brak danych. Pierwiastki w tabeli nieuwzględnione nie tłumią fluorescencji.

* Niob fluoryzuje tylko przy wzbudzaniu falą krótszą (2536 A).

** Rtęć tłumi fluorescencję silnie, ale ulatnia się przy stapianiu.

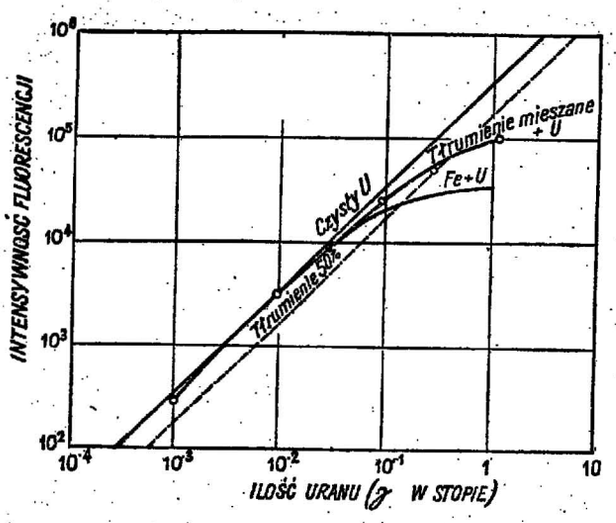
W celu usunięcia pierwiastków interferujących w praktyce analitycznej stosuje się najczęściej metodę rozdziału chromatograficznego lub metodę ekstrakcji, rzadziej metodę rozdziału przez wytrącenie.

Przy metodzie rozdziału chromatograficznego jako adsorbenta używa się kolumny celulozowej (10) lub kombinowanej kolumny tlenku glinu i celulozy (13 i 16). Roztwór azotanów o ustalonej kwasowości ekstrahuje się eterem. Metodę tę stosuje się zarówno do małych, jak i do dużych zawartości uranu Przy zastosowaniu jej przez kilkakrotną ekstrakcję przy różnych pH można rozdzielić również ilościowo inne kationy i aniony. Nadaje się ona do prób o skomplikowanym składzie chemicznym. Ujemną stroną tej metody jest konieczność zużycia dużej ilości adsorbentów oraz długotrwałość procesu rozdzielania..

Szeroko stosowanym sposobem jest również metoda ekstrakcji uranu z roztworu azotanów za pomocą octanu etylu. W tym przypadku uran przechodzi do warstwy etylowej. Jako substancji wysalających używa się mieszaniny azotanowej (roztwór azotanu magnezu i azotanu wapnia —12) lub azotanu glinu (6, 15 i 1). Metoda ta jest szybka, wygodna i daje dobre wyniki ilościowe. Substancje wysalające są dobrane w ten sposób, aby nie interferowały przy oznaczeniach fluorescencyjnych. Trudna i niewygodna ekstrakcja eterem (14) jest stosowana raczej wyjątkowo.

Trzecim sposobem rozdzielenia uranu od pierwiastków interferujących jest metoda strącenia węglanem sodu (uran pozostaje w roztworze). Metoda ta, opracowana w zasadzie dla kolorymetrycznych oznaczeń uranu (4), została zastosowana również do rozdzielenia uranu dla oznaczeń fluorescencyjnych (9).

Prostą metodę eliminowania interferencji opracowali Price, Ferretti, Schwartz (11). Spostrzegli oni, że siła tłumienia fluorescencji zależy od bezwzględnej zawartości pierwiastka interferującego i nie zależy od stosunku ilości pierwiastka interferującego do ilości uranu w stopie (ryc. 5).



Ryc. 5 — Zależność intensywności fluorescencji od rozcieńczenia

Wykorzystując wyniki tych obserwacji opracowali oni oryginalną metodę rozcieńczenia. Jak wynika z wykresu (ryc. 5) zaczerpniętego z podanej pracy, przy dostatecznym rozcieńczeniu badanej próbki tłumienie fluorescencji spada gwałtownie: intensywność fluorescencji próbki zbliża się do intensywności fluorescencji fosforu nie zawierającego substancji tłumiących. Do analizy należy wziąć małą odważkę próbki. Po przeprowadzeniu jej do roztworu należy odparować w naczyniu do stapiań tylko małą część tego roztworu. Uzyskane w ten sposób rozcieńczenie zezwala na bezpośrednie oznaczenie uranu, nie uwzględniając wpływu substancji interferujących. Metoda rozcieńczeń jest metodą szybką i dającą dobre wyniki. Warunkiem koniecznym przy jej zastosowaniu jest używanie do pomiarów fluorescencji fluorymetru o wysokiej czułości. Rozcieńczanie jest stosowane jako szybka metoda polowa (7), a także jako metoda do analizy masowej, np. fosforytów (8).

W cytowanej poprzednio pracy Price'a i współpracowników (11) została również przedstawiona metoda wzorca wewnętrznego (spiking). Pomiarów intensywności fluorescencji próbki wykonuje się dwukrotnie: pierwszy raz dla próbki naturalnej, a drugi — po dodaniu do pierwszego stopu pewnej określonej ilości uranu. Zawartość uranu w próbce oblicza się ze wzoru:

$$\text{Ilość } \gamma \text{ uranu} = \frac{AS}{(D-A) - \frac{B}{C}}$$

A — pierwotna intensywność fluorescencji próbki;
D — intensywność fluorescencji próbki po dodaniu określonej zawartości uranu;
B — średnia intensywność fluorescencji ślepej próby;
C — średnia intensywność fluorescencji wypadająca na 1 γ uranu przy braku substancji tłumiących;
S — ilość γ uranu we wzorcu wewnętrznym.

Metoda fluorescencyjnego oznaczania zawartości uranu jest metodą dość uniwersalną w stosunku do małych koncentracji tego pierwiastka. Stosując uprzednie oddzielenie substancji interferujących można uzyskać tą metodą stosunkowo wysoką dokładność oznaczenia, posługując się zaś metodą rozcieńczeń lub wzorca wewnętrznego można ją dostosować do szybkiej analizy masowej. Oznaczanie uranu metodą fluorescencyjną jest możliwe nawet dla skrajnie niskich zawartości tego pierwiastka (10^{-10}g). Należy podkreślić, że inne metody analityczne stosowane do oznaczenia zawartości śladowych różnych pierwiastków (spektrografia, polarografia, kolorymetria itp.) w stosunku do uranu mają czułość o wiele niższą lub też w ogóle zawodzą. Jedyną metodą, która pod względem czułości przy oznaczaniu uranu konkuruje z metodą fluorescencyjną, jest metoda pomiaru promieniotwórczości. Dzięki tym zaletom metoda fluorescencyjna jest szeroko stosowana przez służby geologiczne wielu krajów.

LITERATURA

1. Adams J.A.S., Maeck W.J. — Fluorimetric and colorimetric microdetermination of uranium in rocks and minerals. "Anal. Chem." 1954. Vol 26, nr 10, str. 1635.
2. De Ment J., Dake H.C. — Uranium and atomic pover. Brooklyn N.Y. 1945.
3. Fletcher M.H. — A study of critical factors in the "direct" fluorimetric determination of uranium. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 51.
4. Foster M.D., Stevens R.E. — The geological survey carbonate-phosphate-peroxide method for the determination of very smoll amounts of uranium in naturally occuring materials. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 29.
5. Grimaldi F.S., May I., Fletcher M.H. Titcomb J. — Summary of methods of analysis for the determination of uranium and thorium. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 1.
6. Grimaldi F.S., Levin H. — The visual fluorimetric determination of uranium in low-grade ores. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 43.
7. Grimaldi F.S., Ward F.N., Fuyat R.K. — A direct fluorimetric method for the determination of smoll amounts of uranium in the field and laboratory. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 69.
8. Grimaldi F.S., Guttag N.S. — Short routine direct method for fluorimetric determination of uranium in phosphate rocks. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str 105.
9. Guttag N.S., Grimaldi F.S. — Fluorimetric determination of uranium in shales, lignites, and monazites after alkali carbonate separation. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 111.
10. Kember N.F. — Inorganic chromatography on cellulose, part VII, the determination of thorium in monazite and of thorium and uranium in uranothorianit. "The Analyst" 1952, vol. 77 str. 78.
11. Price G.R., Ferreti R.J., Schwartz S. — Fluorophotometric determination of uranium. "Anal. Chem." 1953, vol. 25, str. 322.
12. Rodden C.J. — Analytical chemistry of uranium. Advences in the analytical chemistry of uranium from 1949 to the present ave reviewed. In addition to papers on gravimetric volumetric, colorimetric, fluorimetric, and radiochemical methods, x-ray absorption and colorimetric procedures have been described for the first time. "Anal. Chem." 1953, vol. 25, str. 1598.
13. Ryan W., Williams A. F. — Inorganic chromatography on cellulose, part VIII. The use of a "Compoud" column of alumina and cellulose for the determination of uranium in minerals and ores containing arsenic and molybdenum. "The Analyst" 1952, vol. 77, str. 293.

14. Scott T.R. — The use of ether extraction in the determination of uranium. "The Analyst' 1949, vol. 74, str. 486.

15. Smith A.P., Grimaldi F.S. — The fluorimetric determination of uranium in nonsaline and saline waters. "Geol. Surv. Bull." 1006, Washington 1954, str. 125.

16. William A.F. — Inorganic chromatography on cellulose, part IX. The use of alumina and cellulose adsorbents for the determination of thorium and simultaneous determination of thorium and uranium in minerals and ores. "The Analyst" 1952, vol. 77, str. 297.