

# **«Физические и химические методы анализа ядерных материалов»**

**ОПРОБИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ.**

**МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.**

# **ОПРОБИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ**

**I – опробирование материалов:**

✓ отбор проб (пробоотбор) и

✓ подготовка проб к анализу

**(пробоподготовка),**

**включая разложение проб**

## ***Опробирование материалов –***

это процесс отбора и обработки проб, взятых из месторождений, полупродуктов и продуктов производства, с целью определения физических и химических свойств материала.

Опробирование заключается в ***отборе*** и дальнейшей ***подготовке проб***, часто включающей их ***вскрытие (разложение)***.

***Погрешность*** при отборе пробы  
часто определяет общую точность  
определения компонента и делает

***бессмысленным***

использование высокоточных

методов

определения

# 1 Отбор проб (пробоотбор).

## 1.1 Виды

Отбор проб от больших количеств материала

начинают с составления

*генеральной пробы*

(первичной, начальной, общей, суммарной, объединенной, исходной).

***Генеральная проба*** – это небольшая часть анализируемого объекта,  
средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.  
Обычно это 1–60 кг,  
для некоторых объектов (например, руды) -- до 0,6–5 т

**Генеральная проба** характеризует данную партию материала.

Её получают **объединением** необходимого числа **точечных**

(разовых, **частичных**, единичных) проб.

**Точечные (частичные)** пробы — это части партии (сырья или готового продукта), которые отбирают за один прием (за одну операцию) из разных точек партии и из различных по глубине слоев в

Путем **сокращения** генеральной пробы получают ***лабораторную*** (паспортную, сертификатную) пробу, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний и ***контрольную*** (арбитражную, архивную, дубликатную, резервную) пробу, которую хранят на случай проведения повторных, арбитражных или других контрольных испытаний.



***Лабораторная***  
(или *паспортная*) ***проба*** —  
— это конечная промежуточная  
проба, то есть  
***сокращенная генеральная***  
***проба,***  
поступающая в лабораторию  
***для анализа.***

Масса лабораторной пробы  
составляет  
от 25-30 г до 1 кг

Пробы, которые с достаточной степенью  
надежности характеризуют  
исходное вещество, называют

*представительными*

# Схема пробоотбора

Частичные пробы («n» штук)

Генеральная средняя проба

*сокращение, измельчение  
(при необходимости)*

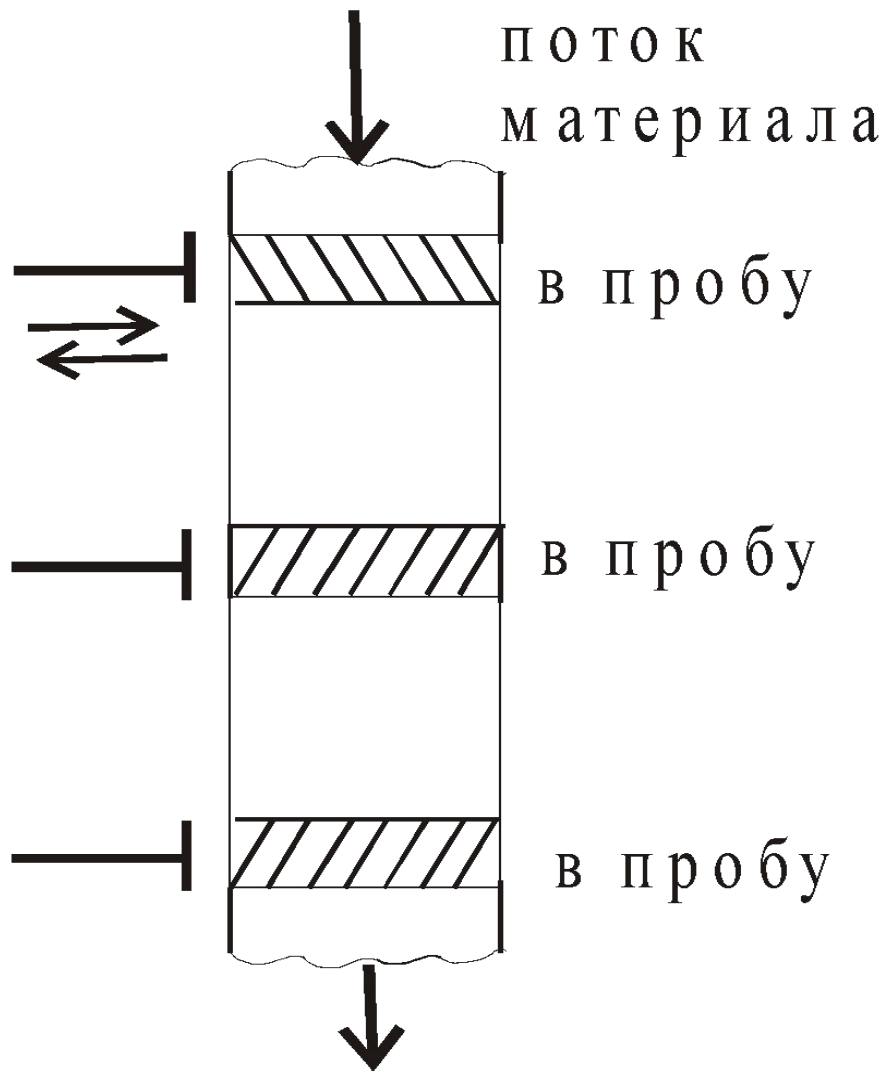
*Лабораторная проба*

*Навеска для анализа*

## 1.2 Отбор проб *твердых веществ*

Различают отбор пробы от неподвижно лежащего материала или из потока его.

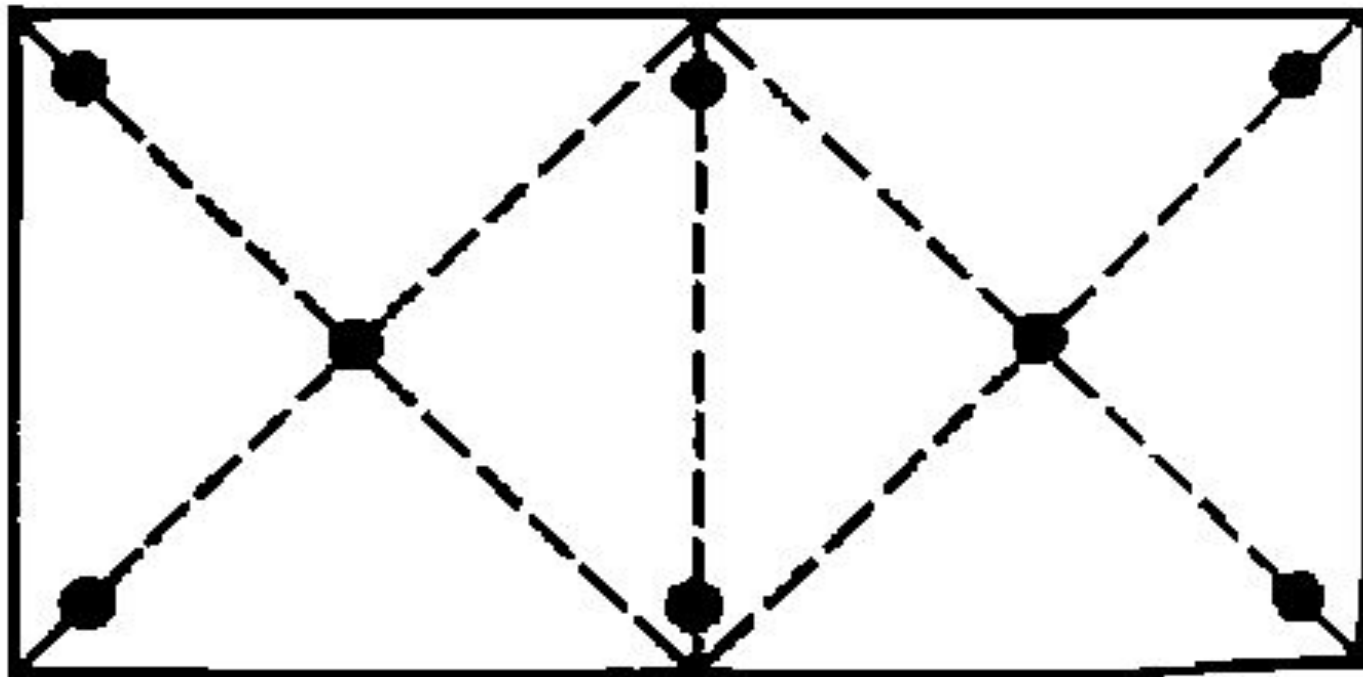
Для отбора проб из потока применяют методы продольных струй или поперечных сечений.



*Схема отбора проб методом  
поперечных сечений*

*Способы отбора* генеральной пробы  
*неподвижного* твердого вещества  
различны

для веществ, находящихся в виде целого  
(слиток, таблетки, стержни и т. д.) или  
сыпучего продукта.



*Отбор пробы сыпучих материалов  
из вагона  
по схеме двойного конверта*

**Для отбора проб порошков**  
**применяют:**

- отборник пробы порошка – закрытая труба, которую помещают в определенную позицию внутри объема материала, а затем открывают;
- **вакуумный** или пневматический пробоотборник – труба с открытым концом, через который втягивают порошок
- **ВИНТ** для взятия пробы – винт в оболочке,

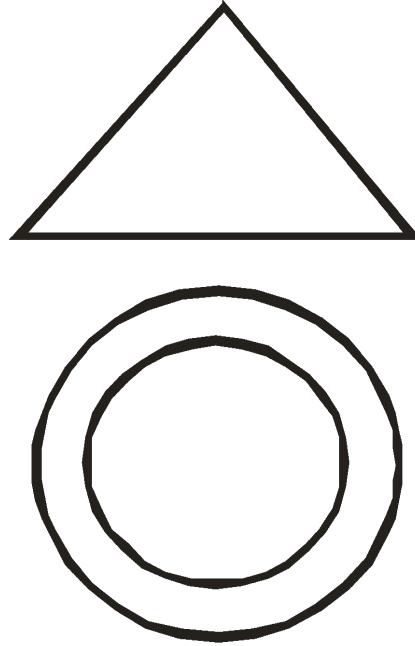


**1.2.1 Обработка проб** твёрдых  
материалов состоит из стадий:

- 1) дробления,
- 2) измельчения,
- 3) перемешивания и
- 4) сокращения.

# 1) Перемешивание проводят:

- механически в емкостях  
(бочка с диагональным валом –  
– «пьяная бочка»),
- \* перекатыванием из угла в угол  
на различных плоскостях  
(брезент, листы бумаги и т. д.),
- \* перемешиванием *методом **кольца***  
***и конуса.***



Перемешивание пробы  
по способу *кольца и конуса*

## 1.2.2 Сокращение пробы.

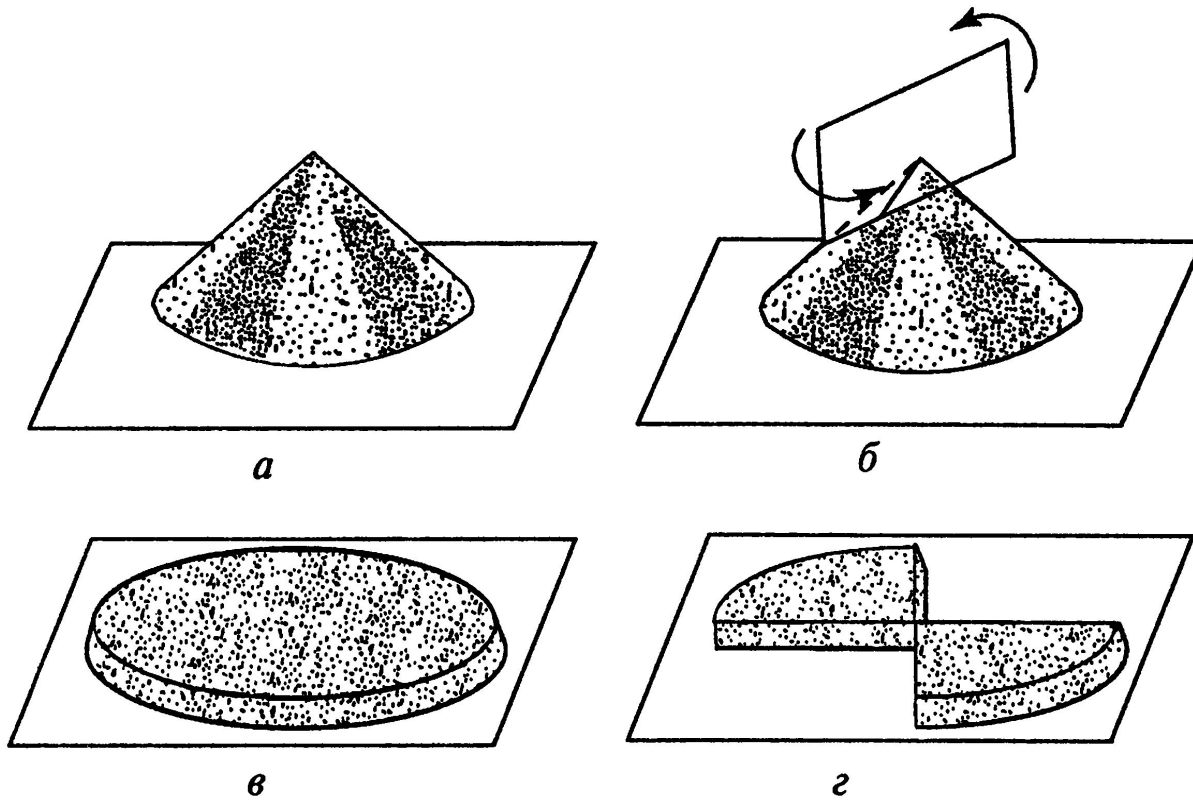


Схема **квартования** первичной средней пробы:

а — перемешанная куча; б — расплющивание кучи; в — расплющенная куча; г — куча,

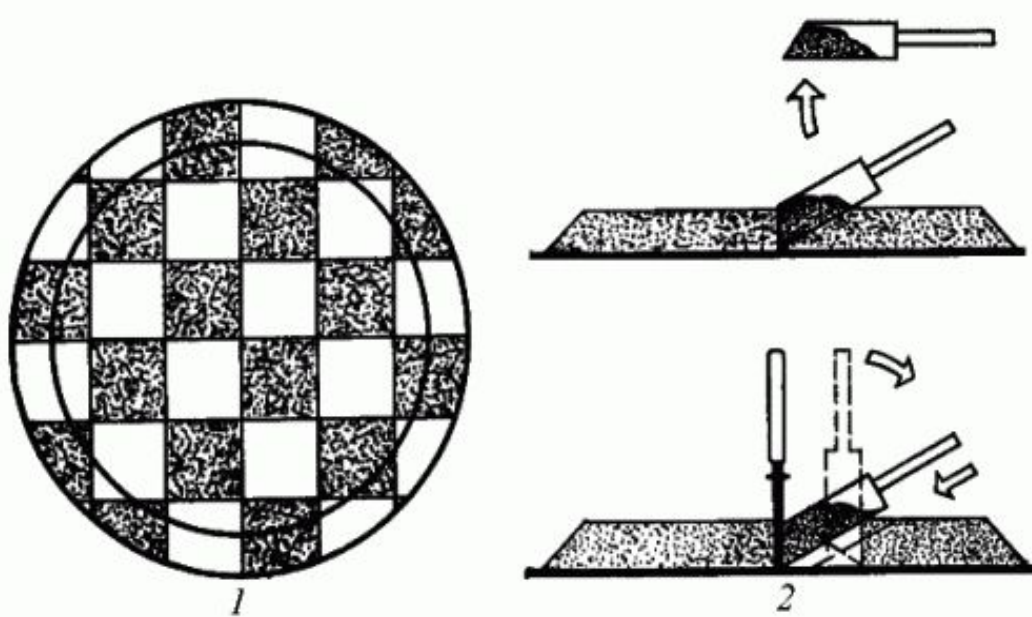
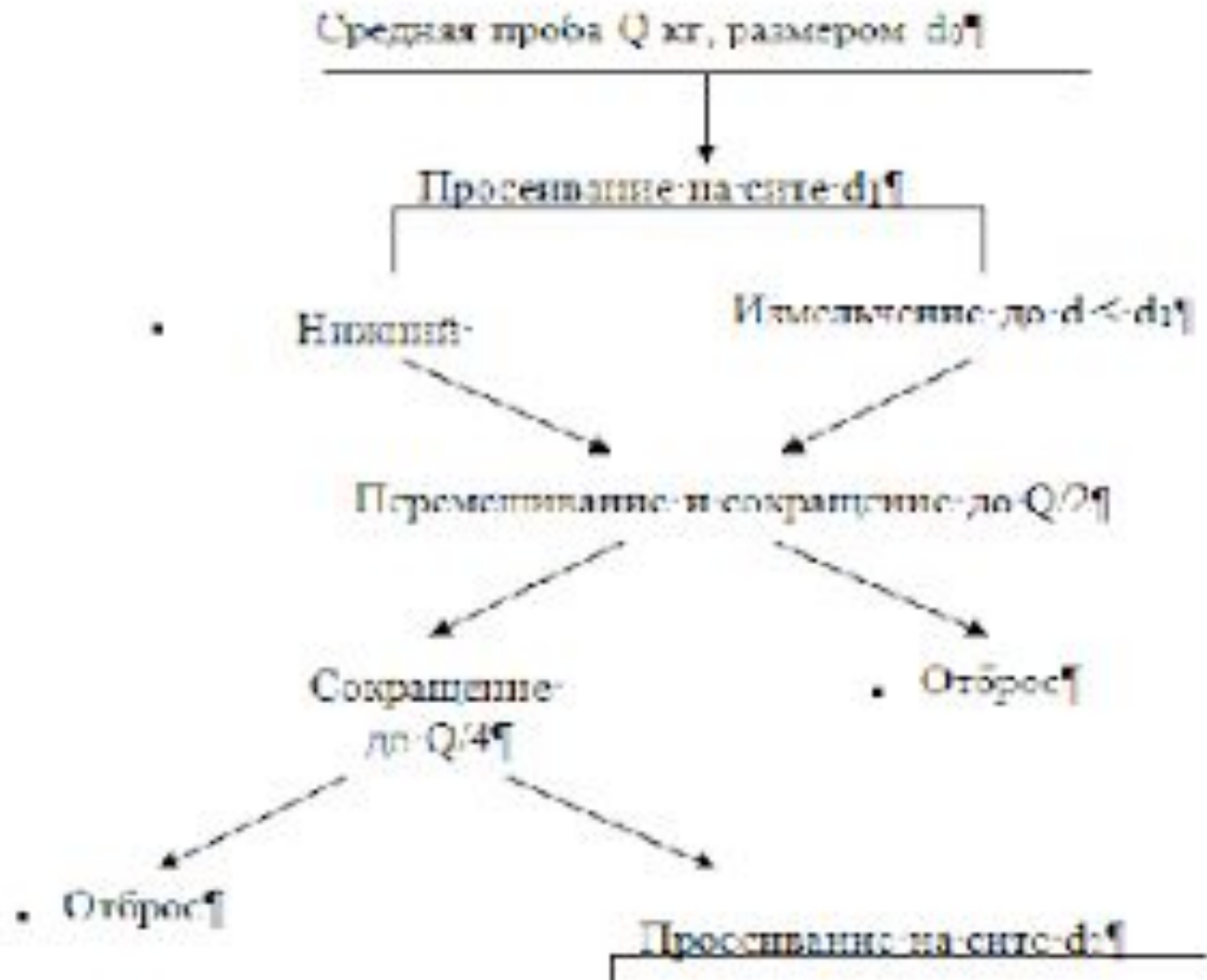


иллюстрация способа **шахматного**  
отбора

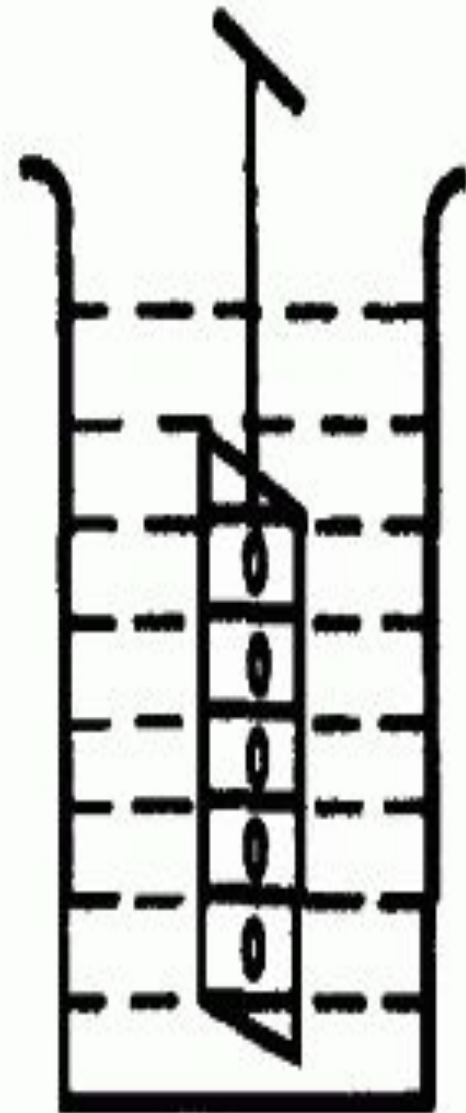


**и т. д.**

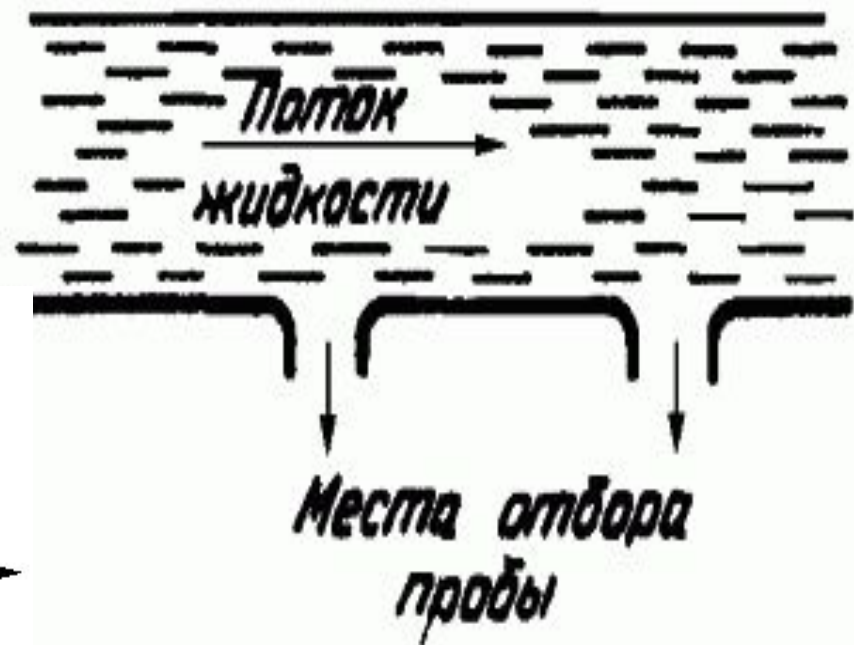
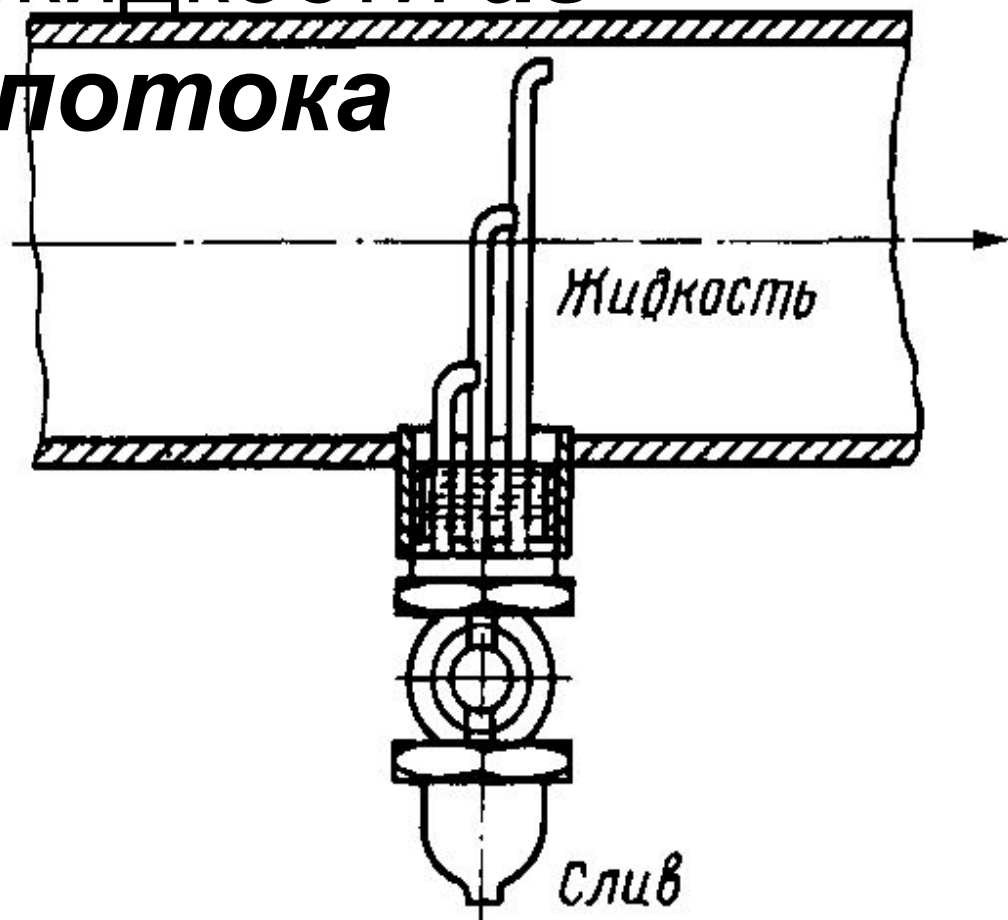
**Типовая схема подготовки пробы  
анализу**

# 1.3 Способы отбора проб жидкостей

Они различны для **гомогенных** и **гетерогенных** систем.



Отбор  
**гомогенной**  
жидкости из  
**потока**





Пробы ***гетерогенных*** жидкостей отбирают по-разному:

- в одних случаях жидкость гомогенизируют,
- в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения.

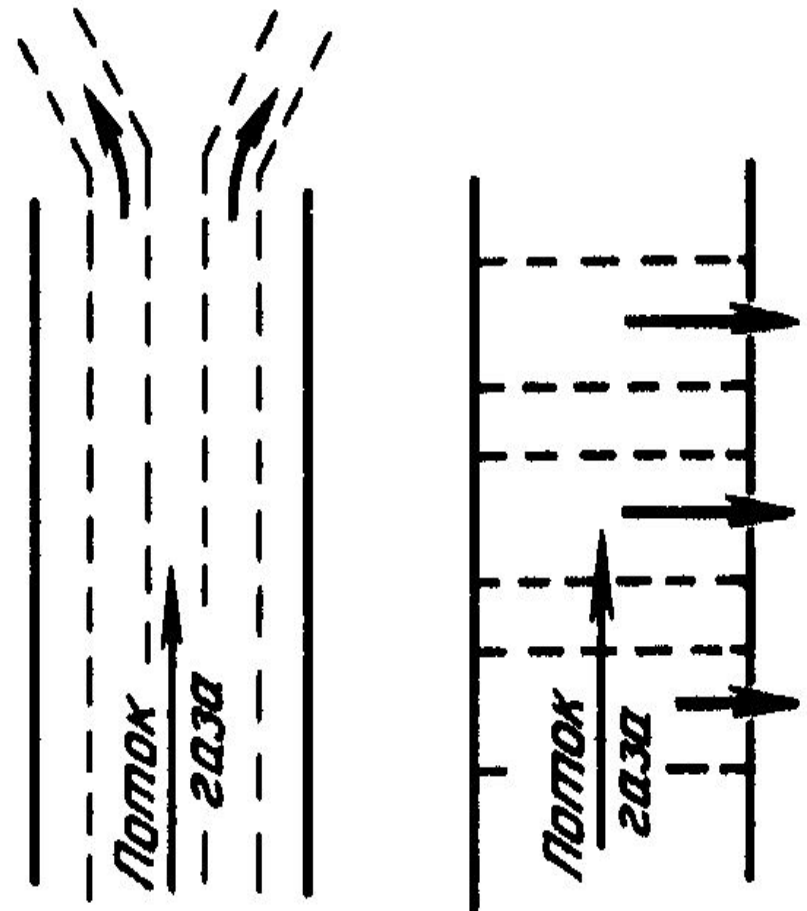
**Гомогенизацию** проводят:

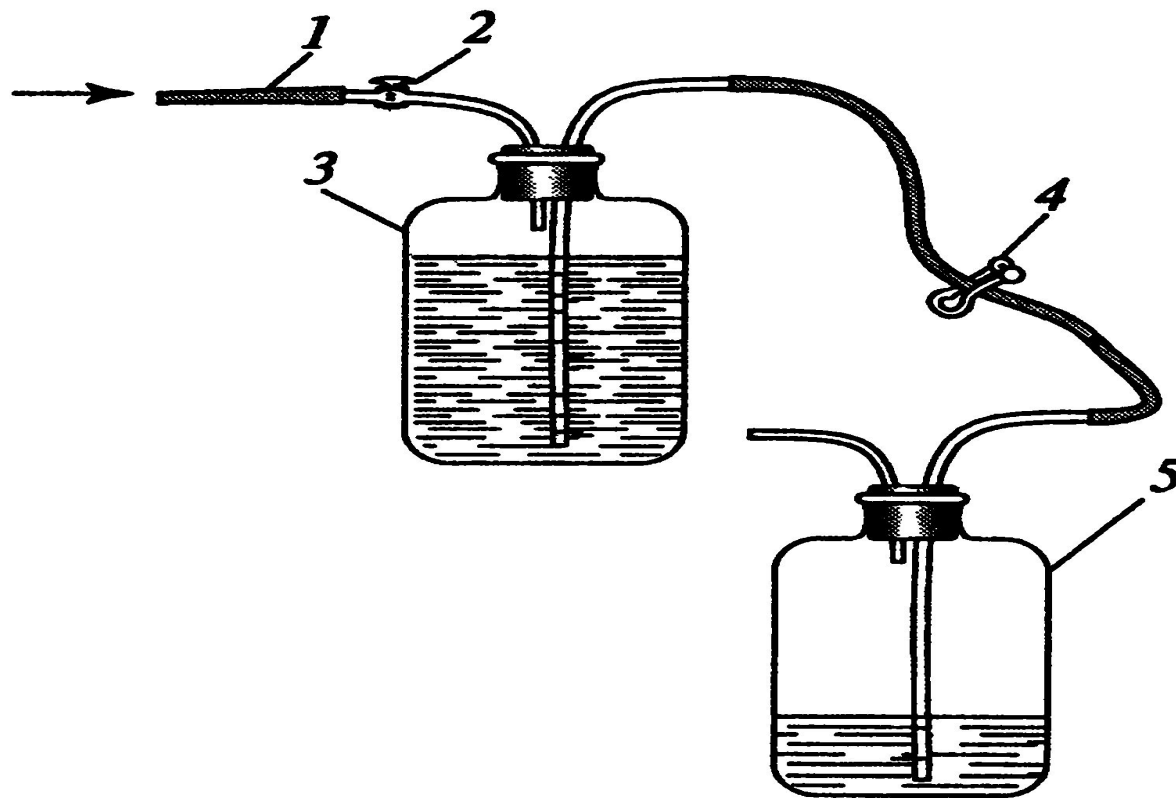
- ✓ изменяя температуру,
- ✓ перемешивая жидкость
- ✓ или подвергая ее вибрации.

## 1.4 Отбор проб газов

При отборе пробы **из потока газа** обычно используют:

- ▶ метод продольных струй
- ▶ метод поперечных сечений.





## Аспиратор:

- 1 — трубка для соединения с газоходом;
- 2 — кран;
- 3 — бутылка для отбора пробы;
- 4 — зажим;
- 5 — бутылка для вытесняемого раствора

## 2 Подготовка проб к анализу (пробоподготовка).

### *Стадии подготовки проб к анализу*

*\* высушивание;*

*\* разложение (чаще с переводением пробы в раствор);*

*\* устранение влияния мешающих компонентов –*

## 2.1 Высушивание образцов.

образцы содержат переменное количество

ВОДЫ: \* химически **не**связанная вода и

\* химически связанная вода.

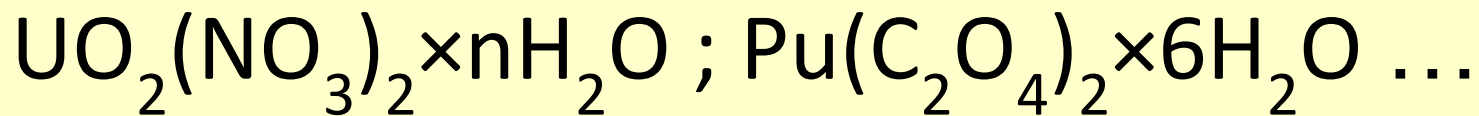
**\* Химически Несвязанная вода –**

**ЭТО**

- адсорбированная на поверхности  
пробы  
твёрдого вещества;

# \* Химически связанная вода

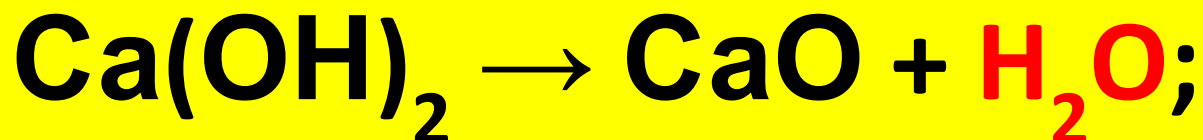
– кристаллизационная вода:



– конституционная вода:

выделяющаяся в результате  
разложения

вещества при нагревании



## 2.2 Разложение образцов. Переведение пробы в раствор.

*матрица* – это вещество,  
в среде которого находятся  
выделяемые компоненты

# *Способы разложения проб*

– *мокрые* – это растворение пробы  
в различных растворителях,  
преимущественно *в кислотах и их смесях*;

– *сухие* – ЭТО  
\* *термическое разложение,*  
\* *сплавление,*  
\* *спекание*

С ОКСИДАМИ, СОЛЯМИ, ЩЕЛОЧАМИ И ИХ СМЕСЯМИ.



## 2.2.1 Растворение (мокрые способы).

Часто лучший растворитель – вода.

При *мокром* способе разложения пробы часто применяют *кислоты* и их **смеси** при нагревании.

При этом в пробу *не вводятся* посторонние **катионы**, а сами кислоты сравнительно легко удаляются из сферы реакции в процессе нагревания.

Кислоты могут проявлять

*окислительные*

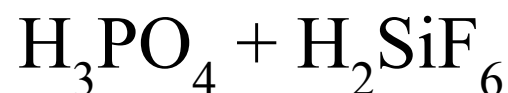
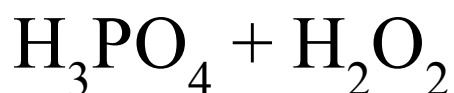
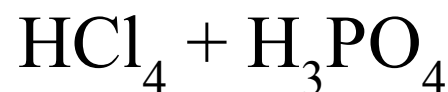
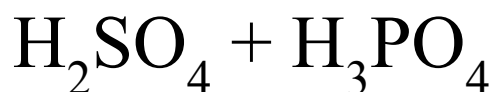
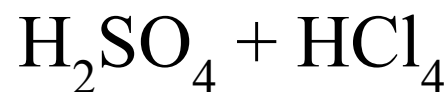
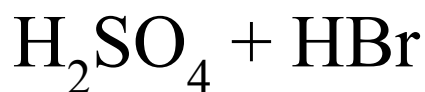
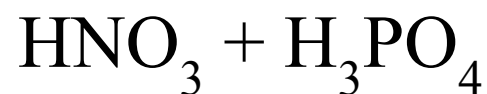
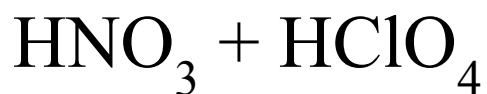
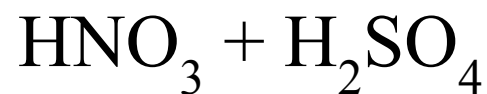
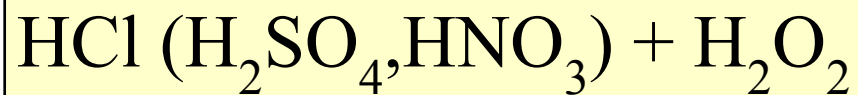
(конц. и разб.  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

или *комплексующие* свойства

( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Иногда к кислотам добавляют пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , органические оксикислоты и т.п.

# Примеры смесей кислот



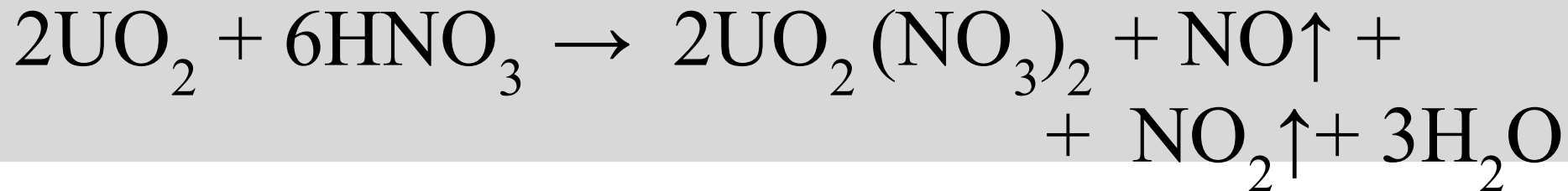
$\text{HNO}_3 + \text{конц. HCl} (1:3)$  } – *царская водка*

конц. { ***HNO<sub>3</sub>*** + конц. ***HCl (3:1)*** } – «лефортова»,  
или **обратная царская водка**

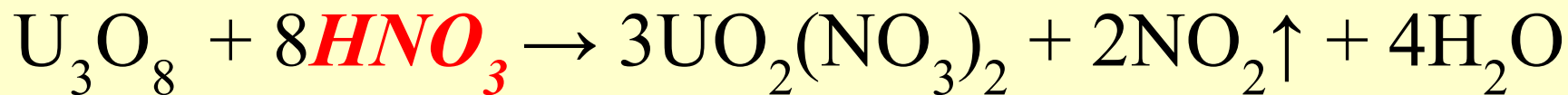
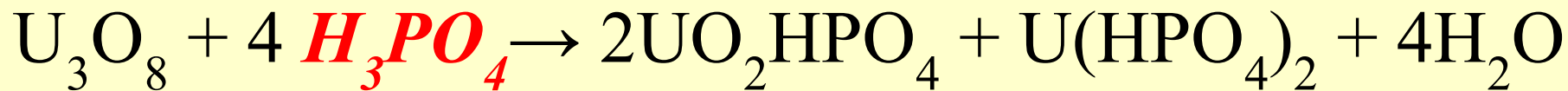
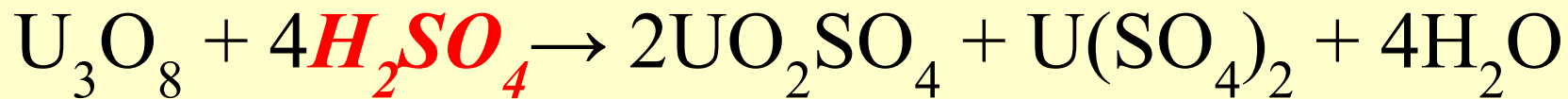
Металлический уран :



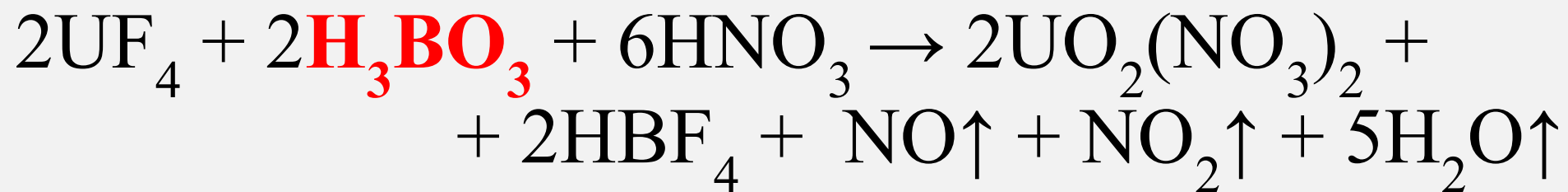
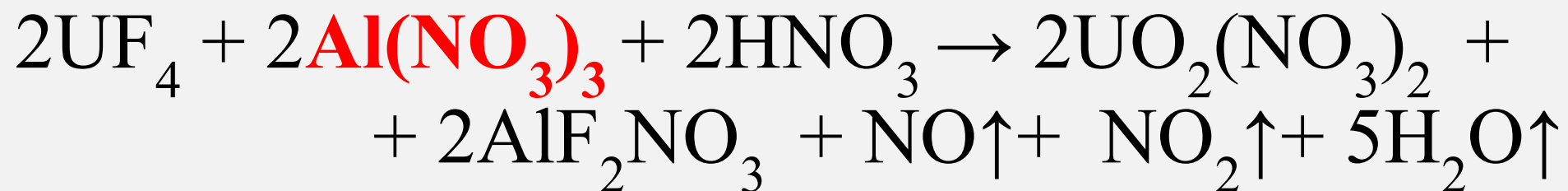
Диоксид урана  $\text{UO}_2$



## закись-окись урана $U_3O_8$



## тетрафторид урана ( $\text{UF}_4$ ):



*Металлический плутоний*

...

*Диоксид плутония ( $PuO_2$ )*

...

*Металлический торий*

...

*Диоксид тория  $ThO_2$*

....

**(См. особое: «Химия U Pu Th» )**

# *ПРИМЕРЫ Растворения ядерных материалов*

**U, UO<sub>3</sub>,  
U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,  
UF<sub>4</sub>**

*Растворение в кипящей  
HNO<sub>3</sub>.*

При необходимости с  
последующим упариванием с  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до выделения белых  
паров



Порошок и  
таблетки  
 $UO_2$ ,  
 $UO_2-ThO_2$ ,  
а также  
отходы

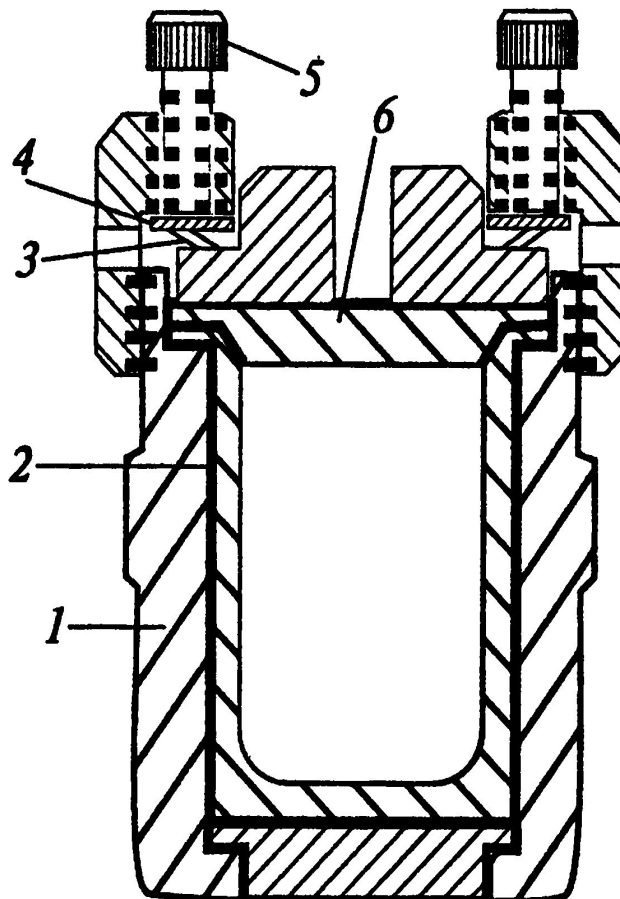
***Растворение в кипящей  $HNO_3$ .***

При необходимости фильтрация с последующим плавлением осадка с  $NaHSO_4$  или  $Na_2CO_3$ .

***Плав растворяют в  $HNO_3$ ,***  
растворы объединяют.

При необходимости – с последующим упариванием с  $H_2SO_4$  до выделения белых паров

<p><b>Pu</b> или <b>Pu-Al</b></p>	<p><i>Растворение</i> в 6 N HCl или 18 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p>
<p><b>PuO<sub>2</sub></b> или <b>PuO<sub>2</sub>-UO<sub>2</sub></b></p>	<p><i>Растворение</i> в 8 N HNO<sub>3</sub> – 0,1 N HF, плавление с NaHSO<sub>4</sub></p>
<p><b>PuO<sub>2</sub>,</b> сожженный при 800°C</p>	<p><i>Сплавление</i> с NaHSO<sub>4</sub></p>



**Схема автоклава для разложения веществ кислотами:**

- 1 — корпус;                      2 — тефлоновая камера;  
3 — пружина;                    4 — кольцо;  
5 — винт для регулировки давления;  
6 — крышка

## 2.2.2 Сухие способы разложения

К ним относятся *сплавление, спекание и термическое разложение*;

они применяются в тех случаях, когда мокрые способы не позволяют обеспечить вскрытие.

При ***сплавлении*** тонко измельченный образец перемешивают с (8-10)-кратным избытком *реагента* (**плавня**) и нагревают (300-1000 °С) до получения прозрачного **плава**.

После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах.

При сплавлении используют щелочные, кислые и окислительные плавни.

**PuO<sub>2</sub>**, прокаленный выше 500 °С, вскрывают сплавлением его с **NaHSO<sub>4</sub>** или **K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** при 600°С:



При сплавлении **со щелочами** при 500–600 °С образуются плутонаты :



**МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЯМ  
(УРАНА, ПЛУТОНИЯ И ТОРИЯ)  
ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**(методы разделения и концентрирования)**

## *Мешающее действие*

сопутствующих элементов проявляется  
не только в том,

что они дают аналитический сигнал,  
*аналогичный* определяемому элементу,

но и в том, что они часто  
*изменяют поведение* определяемого  
*элемента.*



***Разделение*** – это операция,  
в результате которой компоненты  
исходной смеси **отделяются** один от  
другого, причем их концентрации  
могут не отличаться, либо мало  
отличаться друг от друга,  
то есть разделяются ***компоненты с  
соизмеримыми концентрациями.***

***Концентрирование*** — это операция, в результате которой ***повышается отношение*** концентрации компонентов, содержащихся на уровне примесей (микрокомпоненты), ***к*** концентрации основного компонента (макрокомпонента).

В радиохимии применяются две  
основные группы

методов разделения и концентрирования:

1) методы разделения, основанные на  
равновесии

*между твёрдой и жидкой фазами:*

- \* осаждение и
- \* соосаждение,
- \* *ионообменная* хроматография,
- \* электролиз на тв. электродах.

## 2) методы разделения, основанные на равновесии

*между двумя жидкими фазами:*

- \* экстракция органическими растворителями,
- \* распределительная хроматография
  - электролиз на ртутном катоде

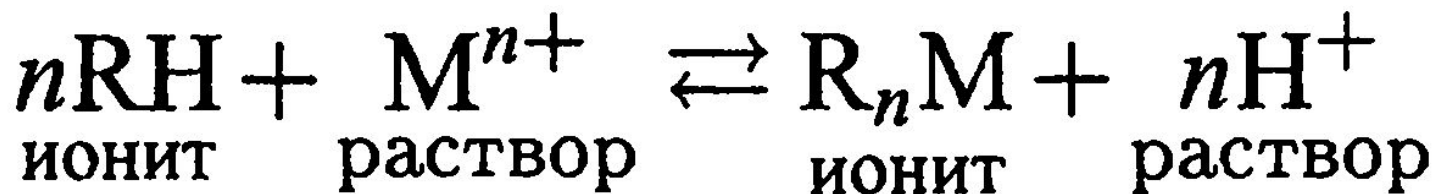
**Из них в как в технологической,  
так и в аналитической практике  
применяются**

**ионный обмен и экстракция**

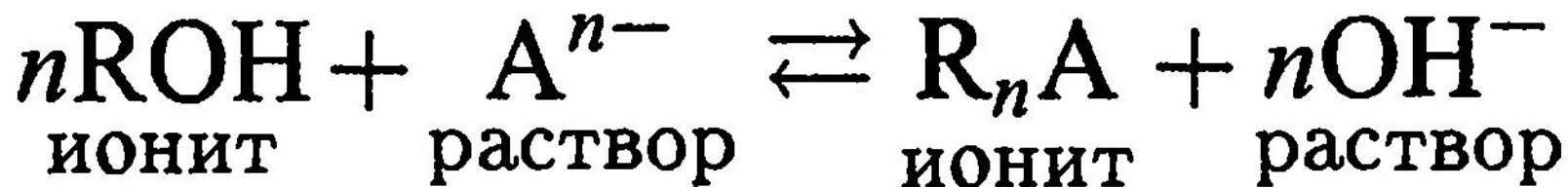
***Ионный обмен*** – это процесс стехиометрического обмена ионов одного знака между ионитом и раствором.

***Ионитами*** (ионообменными смолами) называют органические или неорганические вещества, практически нерастворимые в воде и других растворителях, содержащие активные (ионогенные) группы с ***подвижными ионами*** и способными ***обменивать*** эти ионы в эквивалентном количестве на ионы других электролитов (поглощаемые ионы).

***катиониты*** – сорбенты, содержащие в своей структуре кислотные группы, т.е. сорбенты, обладающие свойствами кислот и способные к обмену катионов;



***аниониты*** – сорбенты, содержащие в своей структуре основные группы,  
т. е. сорбенты, обладающие свойствами оснований  
и способные к обмену анионов;



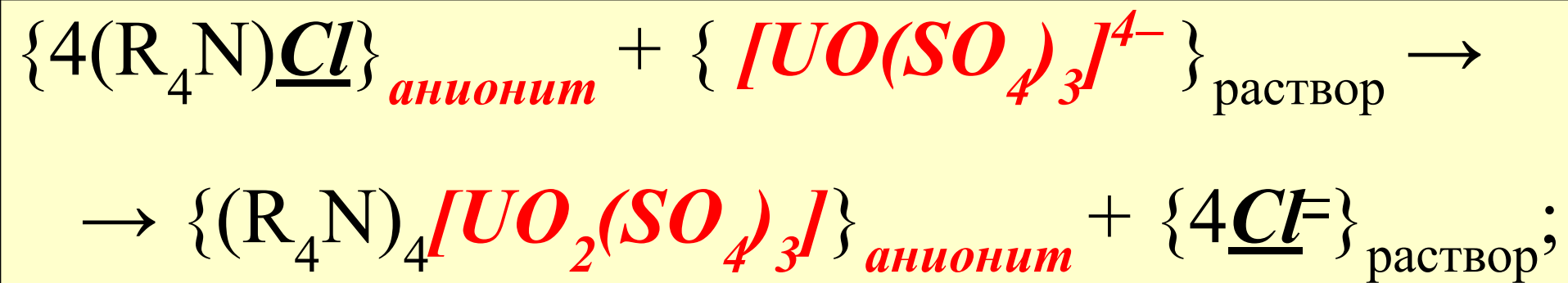
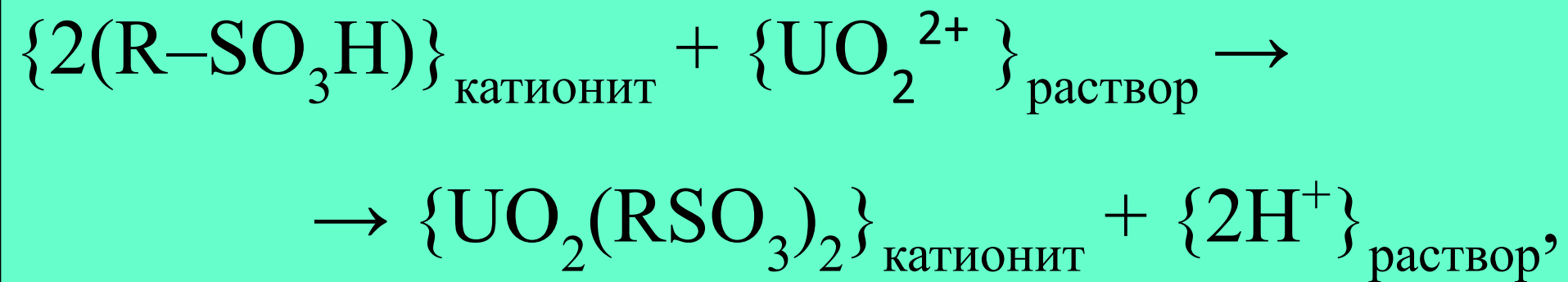


*амфотерные иониты (амфолиты) –*

В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИСЛОТНОСТИ

(рН раствора) диссоциируют как

КИСЛОТНЫЕ ИЛИ ОСНОВНЫЕ ИОНИТЫ.



# Экстракция

*Экстракция* – это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении растворенного вещества *между двумя несмешивающимися жидкими фазами* (растворителями).

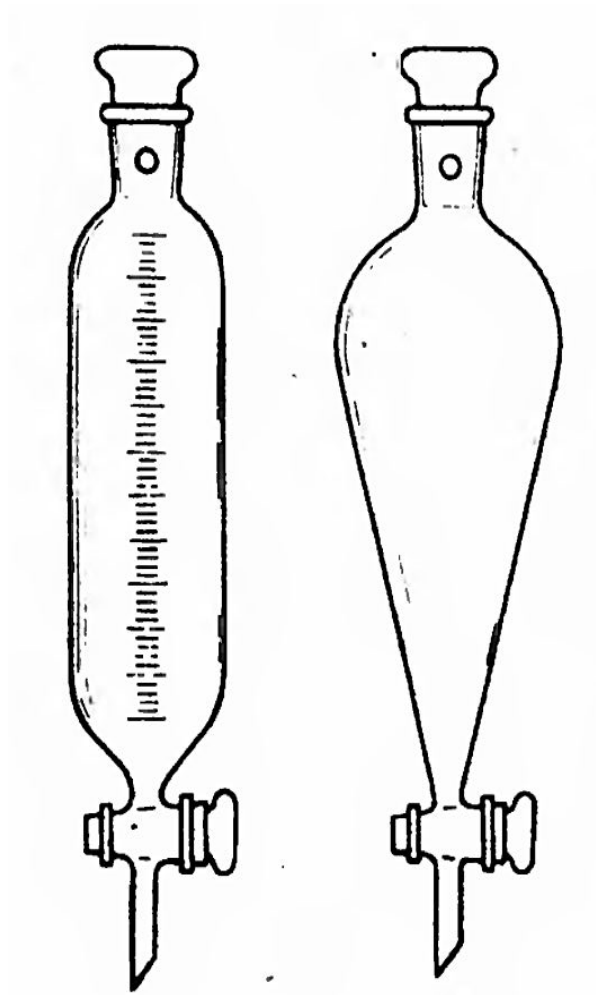
Наиболее часто используют системы *водный* раствор – несмешивающийся с ним *органический* растворитель, называемый *экстрагентом*.

При контакте фаз вещество распределяется  
между ними таким образом,  
что концентрация его в одной фазе  
увеличивается,  
а в другой – уменьшается

.

Экстракция позволяет осуществлять:

- \*\* как *абсолютное*,  
так и *относительное* концентрирование,
- \*\* как *индивидуальное*, так и *групповое* выделение  
микрокомпонентов;
- \*\* как сброс матрицы,  
так и отделение микрокомпонентов.



*Делительные воронки для проведения  
экстракции*

*Экстргент* – это органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом соединение, способное раствориться в органической фазе;

*экстракт и рафинат* – соответственно органическая и водная фазы после экстракции;

*реэкстракт* – водная фаза, полученная после реэкстракции, т. е. после извлечения металла из экстракта в новый водный раствор, **но** уже в концентрированном состоянии.

***нейтральные*** (спирты, эфиры, кетоны и фосфор-органические соединения);

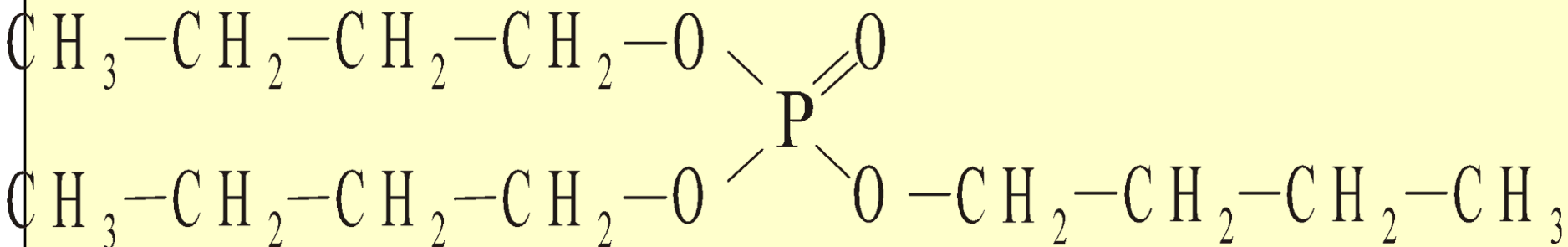
***кислые*** (органические кислоты и их соли),

***основные*** (органические основания и их соли).



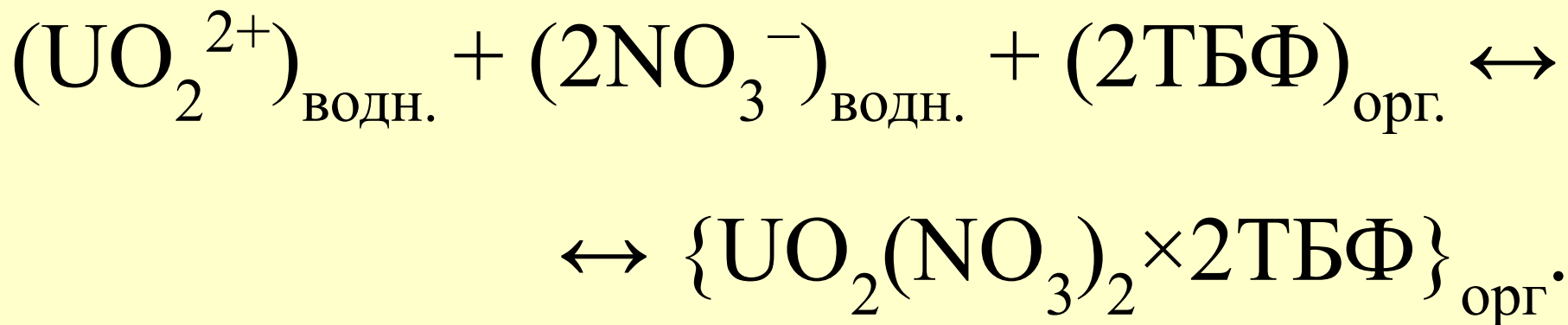
ПРИМЕР:

трибутиловый эфир фосфорной  
кислоты  $(C_4H_9O)_3PO$   
(трибутилфосфат, ТБФ):



образование сольватов по *механизму*  
*присоединения*

*(образование донорно-акцепторной  
связи за счёт неподелённой пары  
электронов  
фосфорильного кислорода)*



## *Ряды экстракционной способности*

