

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

А.Н. Могилевский, Ю.И. Фабелинский, В.А. Рябухин, А.П. Новиков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19
mogilevs@mail.ru*

Поступила в редакцию 05 июля 2012 г.,
после исправления – 10 сентября 2012 г.

Установлено, что при люминесцентном определении урана в природных объектах с использованием кристаллофосфоров могут происходить изменения интенсивности люминесценции не только пробы, но и основы кристаллофосфора. Эти изменения обусловлены примесными элементами. Вследствие этого холостой опыт некорректен и возникают значительные погрешности анализа. Разработан способ люминесцентного определения урана в объектах со сложным составом. Способ заключается в измерении интенсивности люминесценции в двух близких спектральных интервалах в пределах полосы люминесценции урана. Приведена формула, позволяющая учесть изменения люминесценции основы кристаллофосфора. Экспериментально показано, что в этом случае практически полностью исключается влияние примесных элементов на результаты измерений и существенно повышается правильность определения малых содержаний урана.

Ключевые слова: люминесценция, кристаллофосфор, уран, природные объекты.

Могилевский Александр Наумович – канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов – научное приборостроение.

Автор 150 публикаций.

Фабелинский Юрий Иммануилович – старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН

Область научных интересов – научное приборостроение.

Автор 50 публикаций.

Рябухин Валентин Алексеевич – канд. хим. наук, старший научный сотрудник ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов – аналитическая химия.

Автор 90 публикаций.

Новиков Александр Павлович – докт. хим. наук, зав. лабораторией ГЕОХИ РАН.

Область научных интересов – радиохимия.

Автор 100 публикаций.

Долгоживущие изотопы актинидных элементов являются опасными загрязнителями окружающей среды. Определение низких содержаний этих элементов весьма сложно и требует много времени. Оптимальным решением, по нашему мнению, представляется разработанный в ГЕОХИ РАН метод, основанный на регистрации люминесценции кристаллофосфоров, активированных актинидными элементами [1]. Метод характеризуется высокой чувствительностью и селективностью. При его применении не требуется предварительное разделение актинидных элементов и очистка пробы от щелочных и щелочноземельных элементов, возможно также определение из одной пробы

нескольких элементов (например – урана и нептуния), кроме того, отсутствует необходимость охлаждения кристаллофосфоров.

Люминесценцию определяемого элемента возбуждают ультрафиолетовым облучением кристаллофосфора и измеряют специализированным фотометром [2, 3]. В качестве основы кристаллофосфора при определении урана во многих случаях используют фторид кальция. Спектр люминесценции такого кристаллофосфора, активированного ураном, расположен видимой области (рис. 1). В этой же области наблюдается и заметный спектральный фон, обусловленный люминесценцией основы кристаллофосфора. Фон учитывают про-

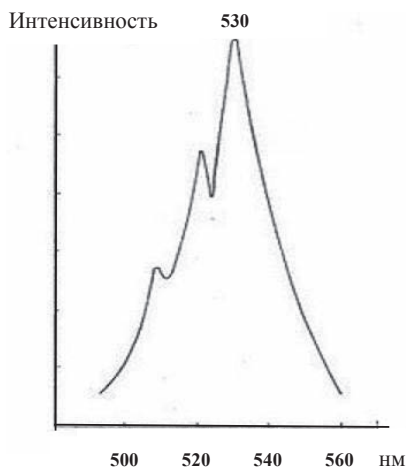


Рис. 1. Спектр люминесценции урана. Кристаллофосфор – фторид кальция

ведением холостого опыта и поэтому массу урана при люминесцентном определении рассчитывают по формуле:

$$m_x = k(I_x - I_o) \quad (1)$$

где m_x – масса урана в оптической кювете, нг; k – калибровочный коэффициент, нг/усл. ед. (единицы отсчета табло фотометра); I_x – интенсивность люминесценции пробы с ураном, усл. ед.; I_o – интенсивность люминесценции основы кристаллофосфора, усл. ед..

Предел обнаружения урана в чистых безматричных растворах для разработанного люминесцентного фотометра составил 2 нг/мл (0.2 нг урана в оптической кювете) при типовом объеме пробы – 0.1 мл, массе основы кристаллофосфора – 200 мг и времени измерения 45 с. Градуировочный график фотометра (рис. 2) линеен до содержаний, превышающих пределы обнаружения не менее чем в 100 000 раз.

При определении урана в природных объектах, имеющих в большинстве случаев сложный состав, нередко отмечается частичное тушение

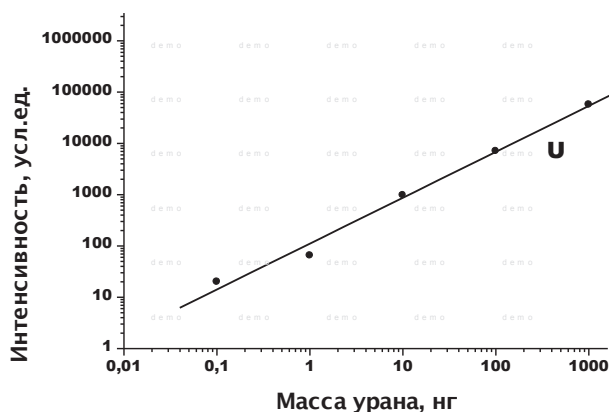


Рис. 2. Градуировочный график люминесцентного фотометра ЛФФ-3М. Определяемый элемент – уран (чистый безматричный раствор), кристаллофосфор – фторид кальция

люминесценции урана примесными элементами – тушителями (железо, кобальт, медь и др.).

Тушение приводит к уменьшению калибровочного коэффициента k в формуле (1). Такое изменение можно учесть, используя метод добавок, что вполне корректно при линейном градуировочном графике. Однако определение урана в природных объектах имеет и еще одну особенность: в наших экспериментах было установлено, что примесные элементы изменяют (уменьшают) также и интенсивность люминесценции основы кристаллофосфора I_o .

Рис. 3 иллюстрирует характерные различия градуировочных графиков для чистых безматричных растворов и растворов природных объектов. В последнем случае уменьшаются и наклон графика, и интенсивность люминесценции основы кристаллофосфора. В результате формулу (1) нужно было бы заменить другой похожей на нее формулой:

$$m_x = {}^*k({}^*I_x - {}^*I_o) \quad (1')$$

где величины *k , *I_x , *I_o имеют тот же смысл, что и k , I_x , I_o соответственно в формуле (1). Однако если интенсивность люминесценции пробы с ураном *I_x можно измерить фотометром, а калибровочный коэффициент *k определяется методом добавок, то измененную величину интенсивности люминесценции основы кристаллофосфора (*I_o) измерить физически невозможно, потому что это изменение происходит не в холостом опыте, а только под воздействием анализируемой пробы. В результате мы имеем неадекватность условий измерений холостого опыта и анализируемой пробы, что приводит при использовании формулы (1) к значительной погрешности определения. Эта погрешность проявляется

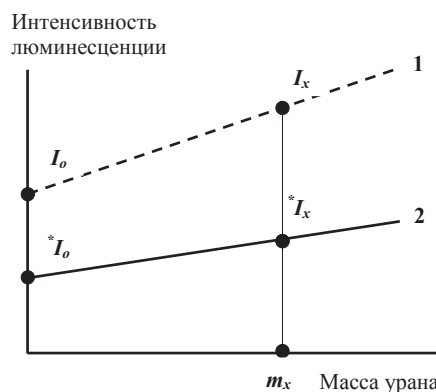


Рис. 3. Зависимости интенсивности люминесценции урана от его массы в оптической кювете для чистого безматричного раствора и раствора природных вод с содержанием примесных элементов (элементов – тушителей люминесценции): 1: чистый безматричный раствор, I_x – интенсивность люминесценции пробы с ураном, I_o – интенсивность люминесценции основы кристаллофосфора (холостой опыт); 2: раствор природных вод, *I_x – интенсивность люминесценции пробы с ураном, *I_o – величина, эквивалентная измененной интенсивности люминесценции основы кристаллофосфора

в заметном занижении результатов определения малых содержаний урана. В некоторых случаях, когда величина люминесценции пробы с ураном I_x оказывается меньше величины люминесценции холостого опыта I_0 , расчеты по формуле (1) вообще не имеют смысла, так как при этом получается, что масса урана $m_x < 0$.

Для решения данной проблемы необходимо найти возможность оценить измененную величину люминесценции основы кристаллофосфора I_0 и, тем самым, устранить отмеченные выше погрешности люминесцентного определения урана в объектах сложного состава. Отметим, что способы учета спектрального фона (сигнала при холостом опыте) известны. Они основаны, в частности, на измерении оптических сигналов на двух и более длинах волн [6]. Однако при таком учете предполагается, что холостой опыт (фон) не изменяет свою величину при наличии аналитического сигнала. К сожалению, в нашем случае это имеет место далеко не всегда.

В статье приводится описание способа, который в сочетании с методом добавок практически полностью устраняет влияние примесных элементов [4, 5]. Суть этого способа, названного нами «двухволновой коррекцией», заключается в измерении интенсивности люминесценции пробы урана и люминесценции основы кристаллофосфора (холостой опыт) в двух близких спектральных интервалах, находящихся в пределах полосы люминесценции урана. Важной особенностью способа является дополнительное измерение в тех же спектральных интервалах люминесценции специально приготовленной в чистом растворе пробы с большим содержанием урана. Масса урана в этой пробе берется с таким расчетом, чтобы величина интенсивности люминесценции значительно (не менее чем в 50-100 раз) превышала интенсивность люминесценции холостого опыта, что позволяет последнюю не учитывать.

Способ базируется на предположении, что формы спектральных полос люминесценции проб, активированных ураном, и проб холостого опыта мало изменяются при значительных вариациях интенсивности люминесценции. Изучение формы спектральных полос люминесценции для значительного количества проб различных природных объектов, содержащих примесные элементы, показало, что это предположение справедливо (исследовались пробы наземных и подземных вод на территориях вблизи ПО «Маяк»).

Алгоритм определения урана предложенным способом двухволновой коррекции иллюстрирует рис. 4, на котором схематично представлены измеряемые величины люминесценции урана и основы кристаллофосфора. Согласно способу последовательность операций следующая:

– измеряются интенсивности (в условных единицах) люминесценции основы кристаллофосфора (холостой опыт) на двух длинах волн: I_{A1} в центре

полосы люминесценции урана на длине волны λ_1 и I_{A2} на длине волны λ_2 (интервал между λ_1 и λ_2 желательнее иметь возможно меньшим, реально он составляет 20-30 нм и определяется параметрами интерференционных светофильтров, используемых в качестве элементов спектральной селекции). Вычисляется коэффициент $\alpha = I_{A2}/I_{A1}$;

– измеряются интенсивности люминесценции пробы с большим содержанием урана I_{B1} и I_{B2} на тех же двух длинах волн (величины I_{B1} и I_{B2} должны превышать I_{A1} и I_{A2} не менее чем в 50 раз). Вычисляется коэффициент $\beta = I_{B2}/I_{B1}$;

– измеряются интенсивности люминесценции пробы с неизвестным содержанием урана I_{C1} и I_{C2} на тех же двух длинах волн;

– вычисляется масса урана в пробе m_x (нг) по соотношению (2). Можно показать, что это соотношение имеет следующий вид:

$$m_x = k[I_{C1} - (\beta \cdot I_{C1} - I_{C2})/(\beta - \alpha)] \quad (2)$$

где k – градуировочный коэффициент (нг/ед.), а значения остальных величин приведены выше.

Экспериментальную проверку предложенного способа определения урана и сравнение его с известным способом проводили в ГЕОХИ РАН на люминесцентном фильтровом фотометре ЛФФ-3М [2]. В качестве основы кристаллофосфора использовали фторид кальция. Были выбраны следующие длины волн, на которых проводили измерения: $\lambda_1 = 529$ нм – центр полосы люминесценции урана, $\lambda_2 = 509$ нм. Люминесценцию на этих длинах волн выделяли в фотометре интерференционными светофильтрами. Результаты измерений величин интенсивностей люминесценции выражали в условных единицах цифровой шкалы (ед.) фотометра. Градуировочный коэффициент для нептуния в чистых растворах, определенный методом добавок, составил для данного экземпляра фотометра $k = 9.0 \cdot 10^{-3}$ нг/ед.

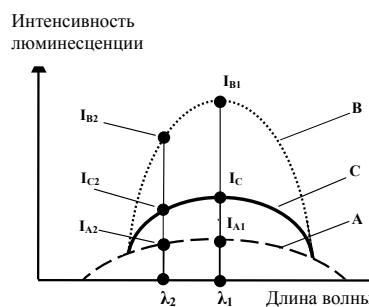


Рис. 4. Схематическое изображение измеряемых величин при определении урана способом двухволновой коррекции: А – полоса люминесценции основы кристаллофосфора, I_{A1} и I_{A2} – интенсивности люминесценции на длинах волн λ_1 и λ_2 ; В – полоса люминесценции пробы с большим содержанием урана, I_{B1} и I_{B2} – интенсивности люминесценции на длинах волн λ_1 и λ_2 ; С – полоса люминесценции определяемой пробы урана, I_{C1} и I_{C2} – интенсивности люминесценции на длинах волн λ_1 и λ_2

Ниже приведен пример определения урана предложенным и известным способами с расчетом по формулам (2) и (1). Анализируемая проба отобрана из одной из наблюдательных скважин Карачаевского ореола загрязнения (ФГУП ПО «Маяк»). Проба холостого опыта и проба с большим содержанием урана приготовлялись в чистом растворе.

Измеренные в эксперименте величины интенсивностей люминесценции основы кристаллофосфора составили:

$I_{A1} = 611$ ед. (эквивалентно массе урана в оптической кювете $m_x = k \cdot I_{A1} = 611 \cdot 9.0 \cdot 10^{-3} = 5.5$ нг, что соответствует содержанию 55 нг/мл);

$I_{A2} = 403$ ед.; $\alpha = I_{A2}/I_{A1} = 0.66$.

Масса урана для пробы с большим содержанием урана выбрана порядка 275 нг (эта масса превышает эквивалентную массу урана при люминесценции основы кристаллофосфора в 50 раз). После измерений пробы с большим содержанием урана получили:

$I_{B1} = 30550$ ед., $I_{B2} = 6410$ ед. и $\beta = I_{B2}/I_{B1} = 0.21$.

Для анализируемой пробы измерили: $I_{C1} = 645$ ед. и $I_{C2} = 232$ ед., отсюда по формуле (2) масса урана:

$m_x = k \cdot [I_{C1} - (\beta \cdot I_{C1} - I_{C2}) / (\beta - \alpha)] = 9.0 \cdot 10^{-3} \cdot [645 - (0.21 \cdot 645 - 232) / (0.21 - 0.66)] \approx 3.9$ нг.

Расчет массы урана по известной формуле (1) дает значение массы $m_x = k \cdot (I_{C1} - I_{A1}) = 9.0 \cdot 10^{-3} \cdot (645 - 611) \approx 0.3$ нг, то есть использование известного метода расчета приводит к существенному (в 13 раз) занижению результатов определения урана.

Описанный выше способ определения урана («двухволновая коррекция») был использован при анализе образцов природных объектов (растворы почв, природные и подземные воды) на территориях, примыкающих к некоторым предприятиям радиохимической промышленности.

В таблице приведены результаты определений урана в отдельных наблюдательных скважинах Карачаевского ореола загрязнения ФГУП ПО «Маяк» (Озерск). Анализ данных таблицы показывает, что если в пробах, взятых из разных скважин, содержится небольшое количество примесных элементов, которые могут влиять на интенсивность люминесценции, то различие между результатами расчетов по известному и предложенному методам невелико и соизмеримо с погрешностью определений (пробы №№ 1-4). Если же количество примесных элементов таково, что оно заметно изменяет интенсивности люминесценций пробы и (особенно!) холостого опыта, то расчет по формуле (1) заметно занижает содержание урана (пробы №№ 5-8). В некоторых наблюдательных скважинах количество различных примесных элементов оказалось столь велико, что интенсивность люминесценции кристаллофосфора, активированного ураном, становится меньше интенсивности люминесценции холостого опыта. В этих случаях расчет по формуле (1) приводит к отрицательной величине для массы урана (пробы №№ 9-12).

Правильность люминесцентного определения содержания урана в природных водах для всех данных таблицы подтверждена методом добавок (в сложных случаях использовали по две добавки), поэтому не вызывает сомнения, что предложенный способ практически полностью исключает влияние примесных элементов на результаты определения малых содержаний урана и, тем самым, существенно повышает достоверность определений.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы». Этап 2009 – 2013 гг.

Таблица

Результаты люминесцентного определения урана в пробах природных вод известным и предложенным способами (расчеты соответственно по формулам (1) и (2)). Погрешность измерений для малых содержаний урана составляет $\pm 10\%$

№№ проб	Содержание урана в пробе, нг/мл		
	Формула (1)	Формула (2)	Примечания
1	9.7	8.8	В пробах №№ 1-4 примесные элементы практически отсутствуют и результаты расчетов по обеим формулам совпадают в пределах погрешности измерений.
2	12	12	
3	66	67	
4	260	280	
5	7.6	16	Примесные элементы в пробах №№ 5-8 изменили (уменьшили) люминесценцию пробы и холостого опыта и формула (1) занижает содержание урана до 4 раз.
6	21	47	
7	16	40	
8	67	290	
9	$m < 0$	5.0	Примесные элементы в пробах №№ 9-12 настолько уменьшили люминесценцию пробы и холостого опыта, что расчет по формуле (1) приводит к бессмысленному результату: $m < 0$.
10	$m < 0$	10	
11	$m < 0$	23	
12	$m < 0$	46	

ЛИТЕРАТУРА

1. Люминесценция кристаллофосфоров для определения актиноидных элементов / Б.Ф. Мясоедов и [др.] // Радиохимия. 1984. Т. 25, № 4. С. 536–540.
2. Люминесцентный фотометр / Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И.; ГЕОХИ РАН: Пат. 2080568 Рос. Федерация; заявл. 16.12.1993; опубл. 27.05.1997. Бюл. № 15. 5 с.
3. Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И. Фотометры для определения актиноидных элементов по спектрам люминесценции кристаллофосфоров // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России», Краснодар, 2009. С. 472.
4. Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И. Особенности люминесцентного определения урана в природных объектах. // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России», Краснодар, 2009. С. 251.
5. Способ определения содержания урана по спектрам люминесценции кристаллофосфоров. / Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И., ГЕОХИ РАН: Пат. 2413203 Рос. Федерация; заявл. 24.02.2010; опубл. 27.02.2011. Бюл. № 6. 4 с.
6. Спектроскопические методы определения следов элементов / [Под ред. Дж. Вайнфорднер]. М.: Мир, 1979. 494 с.

PECULIARITIES OF LUMINESCENCE DETERMINATION OF URANIUM IN ENVIROMENTAL SAMPLES

A.N. Mogilevsky, Yu.I. Fabelinsky, V.A. Ryabukhin, A.P. Novikov

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)
Kosygin Street, 19, 119991, Moscow, Russian Federation
mogilevs@mail.ru*

It has been found that change of luminescence intensity may arise due to not only the sample but to the cristallophosphor base as well in luminescence determination of uranium in enviromental samples. These changes are conditioned by impurity elements. Therefore the blank experiment may be incorrect and the analytical results can be significantly erroneous. A method has been developed for luminescence determination of uranium in samples of complex composition. The method consists in measurement of the intensities of luminescence in two close spectral ranges within the uranium luminescence band. The changes in cristallophosphor base luminescence are estimated by a special formula. It has been shown experimentally that in this case the effect of impurity elements on the results are almost completely avoided, and the accuraty of the determination of low uranium contents inrease significantly.

Key words: luminescence, cristallophosphor, uranium, enviromental samples.