

## 磷酸体系中铀酰发光衰减的研究

周 平 王志麟 许颜正 张 磊 王亚波 郑企克

(复旦大学激光化学研究室, 上海, 200433)

研究了铀酰离子在磷酸体系中的发光现象。在氮分子激光激发下, 铀酰激发态在磷酸体系中呈不同形式的发光衰减。当铀酰浓度或磷酸浓度较低时, 呈现单指数发光衰减。而当铀酰浓度或磷酸浓度较高时, 呈现双指数发光衰减。我们还测定了它们的时间分辨发光光谱。并对发光现象的产生原因作了初步的探讨。

**关键词** 铀酰 发光 磷酸

由于铀在核能应用中的重要地位, 对铀的光化学与光物理性质的研究工作一直受到人们的注意。铀酰离子在一些络合剂存在下, 经紫外光激发可以发出亮绿色荧光。这一现象已为人们所熟知。并已用于微量铀的分析<sup>[1-5]</sup>。同时, 对激发态铀酰离子发光特性的研究也大为活跃。长期来一直认为铀酰离子发光一般呈单一指数衰减。近年来, 随着激光和瞬态信号测量技术的发展, 一些作者已观察到高氯酸溶液中激发态铀酰离子的发光双指数衰减现象<sup>[6-11]</sup>。Marcantonotos 等<sup>[6-8]</sup>把铀的发光双指数衰减的形成归结为溶液中除了激发态铀酰离子 $^* \text{UO}_2^{2+}$ 外, 还存在着另一个发光的激态复合物(exciplex)  $^* \text{UO}_2\text{HO}_2\text{U}^{4+}$ 。Formosinho 等<sup>[9]</sup>认为发光双指数衰减是产生于激发态铀酰离子的两个电子态  $\text{U}^*$  和  $\text{X}^*$  之间的可逆交叉(Reversible Crossing)。郑企克和王志麟等<sup>[10, 11]</sup>通过时间分辨发光谱、激光拉曼光谱以及计算机对所得光谱的分解和拟合, 从实验上证实了高氯酸溶液中铀的发光双指数衰减是由于激发态铀酰 $^* (\text{UO}_2)_2^{2+}$ 和它的水解产物 $^* (\text{UO}_2)(\text{OH})_2^{2+}$ 发光叠加的结果。最近, Park 和 Moriyasu 等<sup>[12, 13]</sup>的工作也得出了这一结论。

值得指出的是, 上述研究都是在高氯酸体系中进行的。磷酸介质中铀酰发光的研究报道则几乎没有。本文对不同铀浓度、不同磷酸浓度下激发态铀的发光衰减以及时间分辨发光光谱进行研究。观察到在一定条件下铀的非单一指数衰减过程, 并对这一过程的形成进行初步的探讨。

收稿日期: 1992-05-11 收到修改稿日期: 1993-02-02

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置与试剂

实验装置示于图1。激发光源为小型脉冲氮分子激光器。输出波长为337nm, 脉冲宽度为5ns, 单脉冲能量为1mJ, 重复频率1—3Hz。激光经石英透镜聚焦于样品池(1cm×1cm×5cm, 四面透光的低荧光石英比色皿)中。在与激光束成90°方向收集铀的发光。经单色仪分光后由GDB-53光电倍增管所接收。激发态铀(VI)的时间分辨发光光谱的测定是由PAR MODEL 162积分均分器(Boxcar Average System)进行的。发光寿命的测定是由与IBM联机的采样速率为20MHz的瞬态波形记录仪完成的, 并直接由计算机对光谱进行分解、拟合。

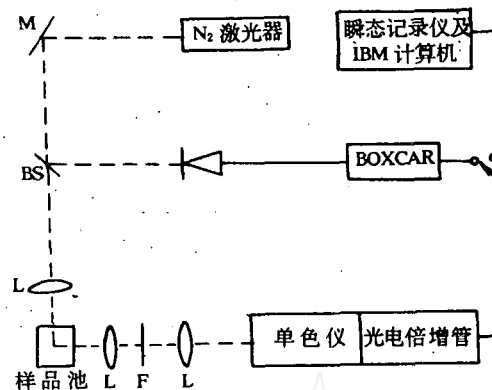


图1 实验装置图

M, 反射镜; BS, 分束片; L, 透镜; F, 滤光片。

铀的工作溶液由纯化过的 $UO_3$ 和与之等当量的 $HClO_4$ 配制成一定铀浓度的高氯酸铀酰溶液, 然后根据实验要求, 加入一定量的浓磷酸后稀释而成。实验所用的试剂均为AR级, 所用的蒸馏水为二次重蒸水。

### 1.2 实验数据处理方法

发光衰减曲线由如下函数进行拟合, 从而得知发光是单指数还是双指数衰减, 并得知发光寿命。

$$\text{单指数衰减函数: } N_t = N^0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

$$\text{双指数衰减函数: } N_t = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (2)$$

其中,  $N_t$  为  $t$  时刻总发光强度;  $N^0$ 、 $N_1^0$ 、 $N_2^0$  为起始时刻各组分发光强度;  $\lambda$ 、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  为发光衰减常数。  $\tau_1 = 1/\lambda_1$ 、 $\tau_2 = 1/\lambda_2$  分别定义为长寿命组分和短寿命组分的发光寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铀酰的发光寿命

我们研究了铀酰在各种磷酸浓度的溶液中的发光衰减寿命。当铀酰浓度为  $1 \times 10^{-3}$  mol/l 时, 发现发光衰减呈单指数衰减。并且, 随着  $H_3PO_4$  浓度的增大, 发光寿命逐渐增长, 最后趋于稳定, 其值约为  $170 \mu s$  (图2)。而当铀酰浓度增至  $5 \times 10^{-3}$  mol/l 时, 在  $H_3PO_4$  浓度小于 1.0 mol/l 时, 发光呈单指数衰减。  $H_3PO_4$  浓度在 1.0—4.0 mol/l 时, 发光呈双指数衰减 (图3)。随着  $H_3PO_4$  浓度从 0.1 变化到 4.0 mol/l, 长寿命组分的寿命从  $80 \mu s$  变化到稳定值  $170 \mu s$ , 短寿

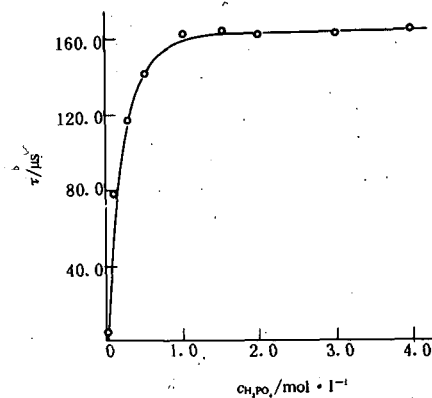


图2 铀酰在磷酸体系中的发光寿命  
 $UO_2^{2+} = 1 \times 10^{-3}$  mol/l。

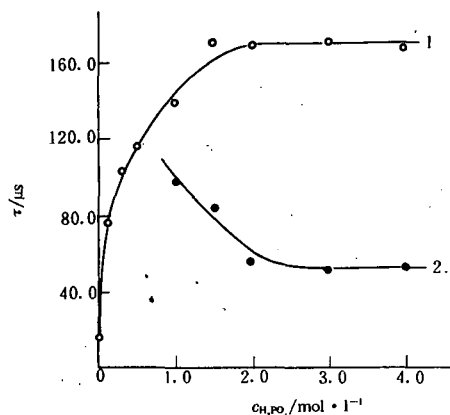


图3 铀酰在磷酸体系中的发光寿命

$$c_{\text{UO}_2^{2+}} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l};$$

1——长寿命; 2——短寿命。

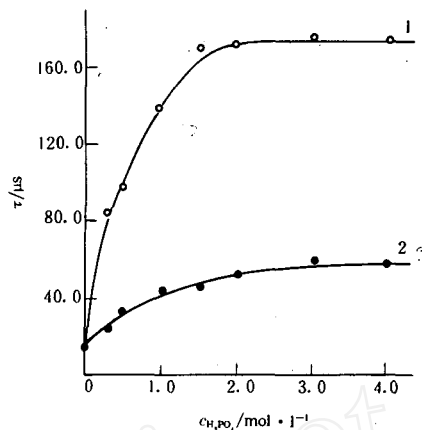


图4 铀酰在磷酸体系中的发光寿命

$$c_{\text{UO}_2^{2+}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l};$$

1——长寿命; 2——短寿命。

命组分的寿命在 $10\mu\text{s}$ 到 $55\mu\text{s}$ 之间。当铀酰浓度再增加至 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时,发光呈典型的双指数衰减(图4)。长寿命组分的寿命从 $20\mu\text{s}$ 到 $170\mu\text{s}$ ,短寿命组分的寿命变化从 $20\mu\text{s}$ 到 $55\mu\text{s}$ 。但均在 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度约为 $2.0 \text{ mol/l}$ 时分别接近了稳定值 $170\mu\text{s}$ 和 $55\mu\text{s}$ 。将 $\text{UO}_2^{2+}$ 浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时的双指数衰减函数(2)中的 $N_1^0$ 和 $N_2^0$ 相比,便得到了长寿命组分的含量与短寿命组分的含量之比,列入表1。由表1可见,随着 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度的增加,短寿命组分的含量增加。

表1  $N_1^0$ 与 $N_2^0$ 之比

$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
$N_1^0/N_2^0$	3.2	2.9	2.3	2.4	1.1	1.2	1.2

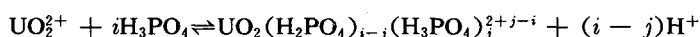
注:  $c_{\text{UO}_2^{2+}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 。

## 2.2 铀酰的时间分辨光谱

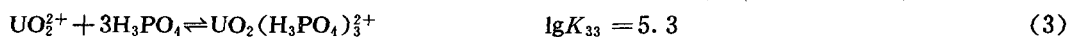
我们还测定了铀酰浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度为 $0, 0.5, 1.5, 2.0, 4.0 \text{ mol/l}$ 时的时间分辨光谱。延迟时间分别为 $0.6, 20$ 和 $350\mu\text{s}$ 。当 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度为 $0$ 时,光谱如同文献[10, 11]中的光谱,并且其中已做了说明。当加入 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 后,将光谱的测量分别延迟 $0.6\mu\text{s}$ 和 $350\mu\text{s}$ 后发现,无论 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的浓度变化与否,无论测量时间延迟与否,光谱均出现三个峰,且峰位均为 $4946 \times 10^{-8}, 5160 \times 10^{-8}, 5394 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。峰的形状也没有明显变化(图5)。

## 2.3 讨论

已知在磷酸体系中,铀酰离子与磷酸存在如下平衡:



其中,反应平衡常数的对数分别为: $\lg K_{10} = 0.9; \lg K_{11} < 1.8; \lg K_{20} = 1.3; \lg K_{21} = 2.4; \lg K_{22} = 3.9; \lg K_{30} = 1.1; \lg K_{31} = 2.5; \lg K_{32} = 4.8; \lg K_{33} = 5.3$ [16]。根据其平衡常数的大小,可以认为溶液中主要有以下几个平衡存在:



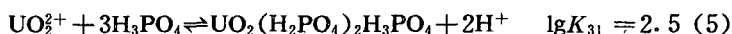


表2列出了  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浓度为 0.1—4.0 mol/l 时, 以上各平衡的主要产物浓度与平衡浓度  $c_{\text{UO}_2^{2+}}$  之比。可以看出, 在实验研究的磷酸体系中, 铀酰离子与磷酸形成的络合物主要是  $\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$  及  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ 。在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浓度为 0 时, 铀主要以水合铀酰离子  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_9^{2+}$  的形式存在。由于水分子对激发态铀酰离子的能量猝灭, 使铀的发光寿命变短。随着磷酸的加入,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  分子或  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子逐步取代了  $\text{H}_2\text{O}$  配位体, 从而使铀的发光寿命逐渐增加<sup>[14]</sup>, 最终形成稳定的发光络合物。当铀酰浓度很低时, 可探测到的发光将主要由百分含量较高的铀酰络合物产生。随着铀酰浓度的增加, 其它低百分含量的铀酰络合物的发光也将被探测到。根据这样的分析, 在  $c_{\text{UO}_2^{2+}}$  为  $1 \times 10^{-3}$  mol/l 时, 我们得到的发光单指数衰减在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浓度大于 1.5 mol/l, 即铀酰被饱和配位后, 其组分可能主要是  $^* \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$ 。当  $c_{\text{UO}_2^{2+}}$  增加 5 倍, 即  $5 \times 10^{-3}$  mol/l 时, 在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  加入量大于 2.0 mol/l 后, 除了饱和配位的  $^* \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  的发光被探测到外, 另一组分的发光体也被探测到。它可能是  $^* \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$  络合物。当  $c_{\text{UO}_2^{2+}}$  增加 10 倍, 即  $1 \times 10^{-2}$  mol/l 时, 二种发光同时被探测到。则双指数的发光衰减可能主要是由长寿命的  $^* \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  和短寿命的  $^* \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$  所产生。并且, 随着  $\text{H}_3\text{PO}_4$  浓度的增加,  $^* \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$  的含量也增加。表1及表2具有相同的变化趋势也说明了上述推测。由于  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  配位于  $\text{UO}_2^{2+}$  的方式及作用能相近<sup>[15]</sup>, 都是金属离子通过氧与正四面体的正磷酸根  $\text{PO}_4^{3-}$  络合。因而, 它们与铀酰的络合物之发光光谱没有明显的不同, 即光谱的峰位及峰形都相似。

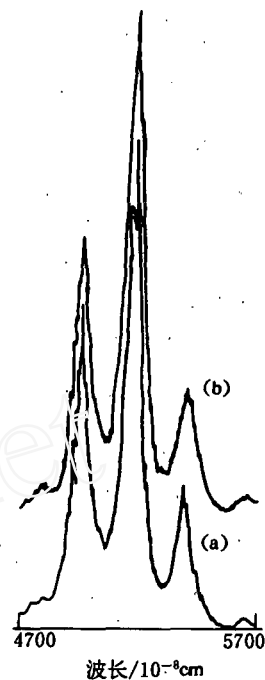


图5 时间分辨发光光谱

$c_{\text{UO}_2^{2+}} = 1 \times 10^{-2}$  mol/l;

$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 2.0$  mol/l;

(a) 延迟时间 0.6  $\mu\text{s}$ ;

(b) 延迟时间 350  $\mu\text{s}$ 。

表2 各平衡络合物浓度与  $c_{\text{UO}_2^{2+}}$  之比(%)

$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
$c_{\text{H}^+} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$2.8 \times 10^{-2}$	$4.8 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-2}$	0.11	0.12	0.15	0.17
$\text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$	6.9	12.1	15.1	20.8	24.2	27.0	31.5	35.1
$\text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$	78.6	79.6	78.5	74.8	72.5	70.3	66.2	63.2
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$	14.5	8.3	6.3	4.4	3.4	2.7	2.2	1.8

### 3 结论

铀酰在磷酸体系中的发光随铀酰浓度或磷酸浓度的不同表现出不同的发光衰减形式。当铀酰浓度较低或磷酸浓度较低时, 呈现单指数的发光衰减, 它可能主要是由络合物  $^* \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  所产生, 发光寿命约 170  $\mu\text{s}$ 。当铀酰浓度较高或磷酸浓度较高时, 呈现双指数的发光衰减, 其中长寿命的组分同上一络合物, 短寿命的组分可能为  $^* \text{UO}_2(\text{H}_3\text{PO}_4)_3^+$ , 其寿命约为 55  $\mu\text{s}$ 。

### 参考文献

- 1 Ray Karminski, Francis J. Uranyl Phosphorescence at the Parts-Per-Trillion Level. Anal Chem, 1981, 53: 1093.

- 2 Kenny—Wallace G A, Wilsch J P. Direct Determination of Uranyl Ion by Nanosecond Dye—Laser Spectroscopy. *Talanta*, 1981, 28:107.
- 3 郑企克, 王志麟, 谈富星, 等. 激光荧光法测定超微量铀的研究 I. 核化学与放射化学, 1981, 3(1):27.
- 4 王志麟, 谈富星, 刘先年, 等. 激光荧光法测定超微量铀的研究 II. 核化学与放射化学, 1983, 5(1):30.
- 5 Wang Zhilin, Zheng Qike, Pan Xunxi, et al. Determination of Ultratrace Quantities of Uranium by Laser—Induced Fluorescence Spectrometry. *Anal Chim Acta*, 1984, 160:295.
- 6 Marcantonatos M D. Dual Luminescence of Uranyl and Self—Quenching in Aqueous Acidic Solution. *J Inorg Chem Acta*, 1978, 26:41.
- 7 Marcantonatos M D, Pawlowska M M. The Second Emission of the Uranyl Ion in Aqueous Solution. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1, 1989, 85:2481.
- 8 Deschanx M, Marcantonatos M D. *Chem Phys Lett*, 1979, 63:283.
- 9 Formosinho S J, Miguel M G M, Burrows H D. Photophysics of the Excited Uranyl Ion in Aqueous Solutions, Part 1. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1, 1984, 80:1717; Part 2. 1984, 80:1735; Part 4. 1985, 81:49.
- 10 郑企克, 王志麟, 潘循哲, 等. 高氯酸溶液中激发态铀酰离子的发光衰减研究. 化学学报, 1986, 44:933.
- 11 王志麟, 郑企克, 吴节强. 铀酰离子发生双指数衰减的研究. 物理化学学报, 1990, 6(2):139.
- 12 Park Y Y, Sakai Y. Deactivation Mechanism of Excited Uranium(VI) Complexes in Aqueous Solutions. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1, 1990, 86:55.
- 13 Moriyasu M, Yokoyama Y. Anion Coordination to Uranyl Ion and the Luminescence Lifetime of the Uranyl Complex. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39:2199.
- 14 Moriyasu M, Yokoyama Y, Ikeda S. Quenching of Uranyl Luminescence by Water Molecule. *J Inorg Nucl Chem*, 1977, 39:2211.
- 15 А И 莫斯科文. 铀系元素的配位化学. 齐陶译. 北京:原子能出版社, 1984.

## STUDY OF URANYL LUMINESCENCE DECAY IN PHOSPHORIC ACID SOLUTION

ZHOU PING WANG ZHILIN XU YANZHENG  
ZHANG LEI WANG YABO ZHENG QIKE

(Laser Chemistry Laboratory, Nuclear Science Department, Fudan University, Shanghai, 200433)

### ABSTRACT

Uranyl luminescence in phosphoric acid system is studied in this communication. Excited uranyles by nitrogen laser appear single or bi-exponential luminescence decays in phosphoric acid system. when uranyl or phosphoric acid concentrations are lower, single exponential luminescence decays appear. whereas with higher concentration of uranyl or phosphoric acid, biexponential decays are observed. Time-resolved spectra are measured. The reasons of the phenomena might be resulted from the luminescences of the long-lived  ${}^*UO_2H_2PO_4(H_3PO_4)_2^+$  and the short-lived  ${}^*UO_2(H_3PO_4)_3^+$ .

**Key words** Uranyl Luminescence Phosphoric acid