

光纤激光荧光法测定硝酸体系中微量铀

何阿弟 郑伟杰 朱纪章 王志麟 秦启宗

(复旦大学原子核科学系, 上海)

关键词 激光诱导, 光导纤维, 荧光, 铀。

一、引言

微量铀的测量方法已有大量报道^[1-5], 但绝大部分的方法, 一般需经化学分离, 因此不适用于远距离的在线分析。近年来, 随着光纤传感器的出现及激光荧光技术的发展, 远距离在线分析Purex流程中铀和钚的方法引起了人们的兴趣。J. R. mer等^[6]报道了以染料激光器为光源的光纤分光光度法, 用以测定Purex流程中U(IV), U(VI), Pu(III), Pu(IV)及Pu(III)/Pu(IV)的混合物。R. A. Malstrom等^[7]研究了用416nm激光为激发光源的光纤荧光光度计, 并讨论了用于Savannah河后处理厂铀的在线分析问题。

为探索一种比较经济、简单, 又能实现铀的远距离在线分析的测量方法, 我们研制了一种以小型脉冲氮分子激光器为激发光源的光纤激光荧光法。我们考虑到Purex流程的实际情况, 还研究了硝酸体系中各种因素对铀的荧光强度测量的影响。

二、实验部分

1. 光极的制备

光极结构示意图示于图1, 它是由四根纤芯为500 μm 、长约4m的熔融石英光纤组成, 其中1根为激发光纤, 用于传输激光; 其余3根为收集光纤, 用以收集并传输铀酰离子的荧光。根据文献[8]研究结果, 激发光纤与收集光纤之间的夹角对荧光收集效率有很大影响。因此在本实验中, 固定夹角为25°。

2. 仪器装置

激光光纤荧光光度计的实验装置示于图2。激发光源为自制的小型氮分子激光器, 能量为 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$, 激光波长为3371 $\text{\AA}$, 峰脉冲宽度5ns, 激光频率为2Hz。

激光经聚焦后耦合到光极的激发光纤, 光极的另一端插入样品池, 产生的荧光被收集光

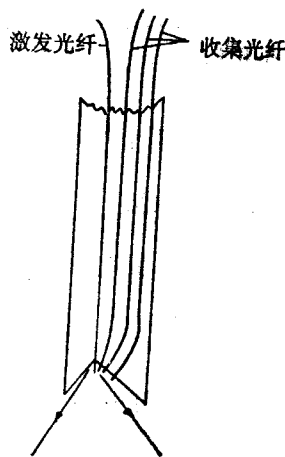


图1 光极结构示意图

1988年8月29日收到, 1988年10月20日收到修改稿。

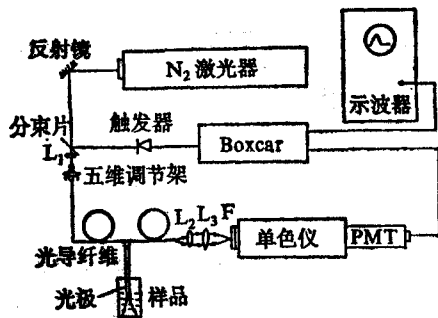


图2 激光光纤荧光光度计的实验装置

纤收集并输出后经透镜聚焦进入光栅单色仪，经分光后由GDB-53L光电倍增管接收，并由自制的Boxcar（积分平均器）测量记录，此Boxcar由PIN光敏二极管触发并按一定的延迟时间使Boxcar开门，以记录和平均由光电倍增管输出的信号脉冲。

3. 样品制备

标准铀溶液采用分析纯的八氧化三铀，用A.R.级的硝酸及几滴30%的 H_2O_2 溶解，煮沸除去多余的 H_2O_2 ，配制成铀浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ，硝酸浓度为 1.0 mol/l 的铀标准溶液。然后根据实验需要，配成不同铀浓度的溶液或含有干扰离子的铀溶液。

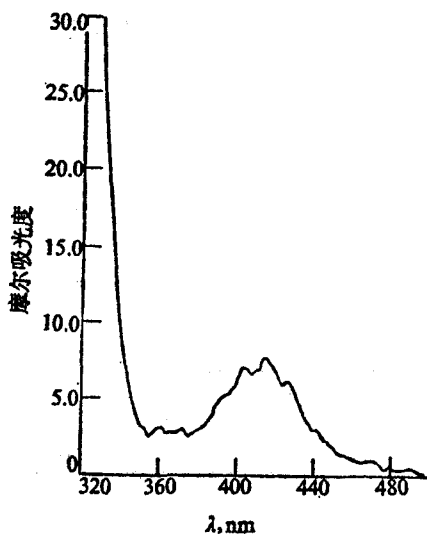
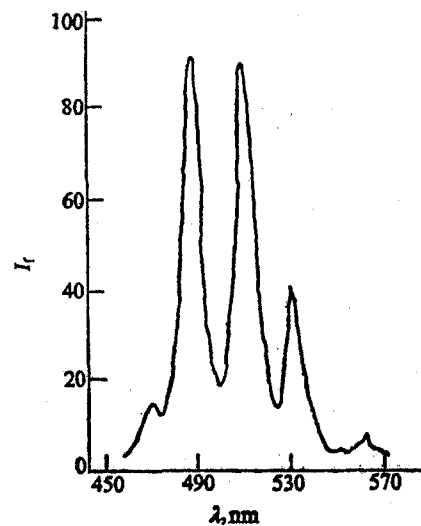
4. 荧光强度的测定

根据铀的荧光光谱，我们测量509nm的荧光峰，测量时间为1min，约120个激光脉冲所产生的荧光。为提高测量的信噪比，采用了时间分辨技术。我们采用的延迟时间为 $6\mu\text{s}$ 。

三、结果和讨论

1. 铀酰离子的吸收光谱和发射光谱

硝酸体系中铀酰离子的吸收光谱示于图3。由于铀酰离子在337nm处的摩尔吸光度比较大，因此氮分子激光器激发铀酰离子的荧光效率是比较高的。图4给出氮分子激光器激发

图3 铀酰离子的吸收光谱
(HNO_3 体系)图4 $0.5 \text{ mol/l } HNO_3$ 中铀酰离子在337nm激光激发下的发射光谱

铀酰离子所得发射光谱。结果表明,硝酸体系中铀酰离子的吸收光谱和发射光谱与磷酸体系^[9]的基本相同。在0.5mol/l硝酸体系中发射光谱的3个主峰位置分别在486, 509和529nm处。

2. 荧光强度与铀酰离子浓度的关系

在509nm处测得荧光强度与铀酰离子浓度的关系示于图5。在0—120ppm ($[UO_2^{2+}]$ 为 $4.75 \times 10^{-5} - 5.01 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) 浓度范围内, 荧光强度与铀酰离子的浓度之间有良好的线性关系。测量下限 $\leq 10 \text{ ppm}$ 。

3. 温度对荧光强度的影响

温度对荧光强度的影响示于图6。由图可知, 随着温度的上升, 荧光强度呈指数衰减。

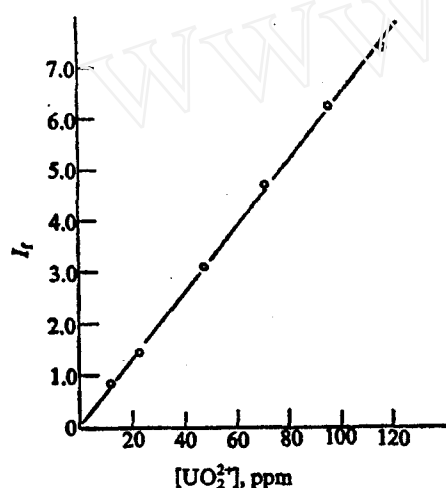


图5 荧光强度 (I_f)与铀酰离子浓度的关系
[HNO₃] = 0.50mol/l.

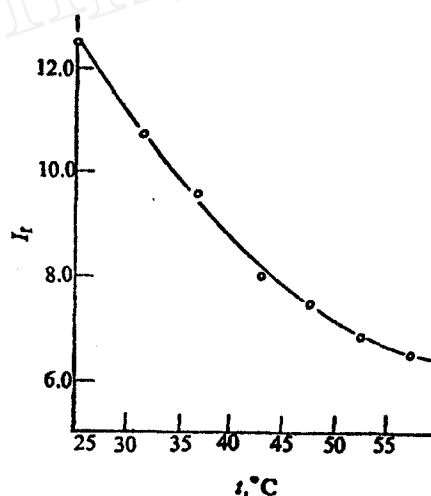


图6 荧光强度与温度的关系

4. 硝酸浓度对荧光强度的影响

在后处理流程中, 硝酸浓度在萃取和反萃取体系中变化很大, 因此研究硝酸浓度对荧光强度的影响具有实际意义。我们在固定温度为30℃, $[UO_2^{2+}] = 1.56 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 的条件下, 测得硝酸浓度与荧光强度的关系如图7所示。由图可见, 硝酸浓度在0.1—0.8mol/l范围内, 荧光强度随硝酸浓度的增加而增加; 在0.8—2.0mol/l范围内, 荧光强度随硝酸浓度增加逐渐减小, 而在2.0—3.0mol/l范围内, 荧光强度基本不随硝酸浓度变化。

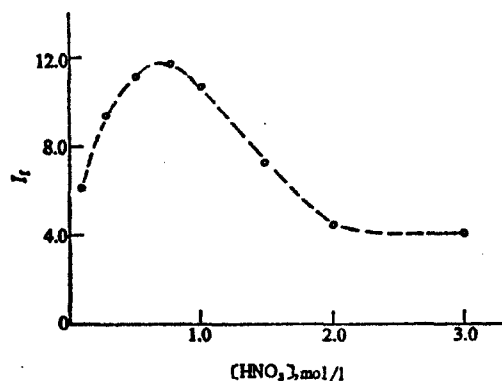


图7 硝酸浓度对荧光强度的影响

5. 干扰离子对荧光强度的影响

某些杂质离子对铀酰离子的荧光是十分敏感的。在核燃料后处理流程中,不可避免地会有某些裂变元素和腐蚀产物与铀共存。G.M.Hieftje等^[10]曾提出,通过监测荧光寿命进行荧光强度校正的方法。

由于荧光强度与荧光寿命是密切相关的,考虑到主要裂变元素在Purex流程中的行为及浓度,我们选择了几个有代表性的元素作了干扰试验,以期找出对荧光强度没有干扰的杂质离子的最高浓度,结果示于图8。由图可知,在浓度 $\leq 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 时,Cs(I), Sr(II), Ce(III)对荧光强度基本没有影响。RuNO₂⁺及Fe(III)的浓度 $< 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 时,对荧光强度影响不大。由于实际体系中干扰离子的浓度一般远低于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,因此可预料在上述实验条件下,这些离子将不会干扰荧光强度的测定。

综上所述,光纤激光荧光法可用于硝酸体系中微量铀的测定。由于光纤探头可以做得较长,这为远距离在线分析Purex流程中的铀提供了一种潜在的简便方法。

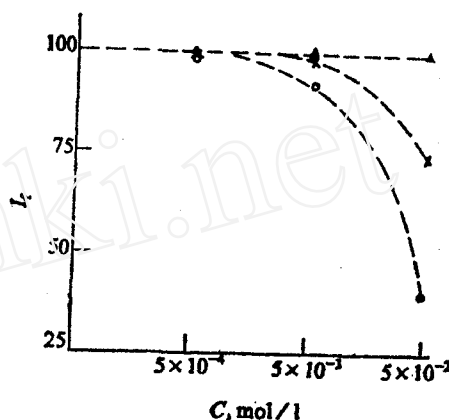


图8 杂质离子浓度对荧光强度的影响

$t=30^\circ\text{C}$; $[\text{HNO}_3]=0.5 \text{ mol/l}$;

$[\text{UO}_2^{2+}]=0.928 \text{ mg/ml}$.

$\triangle$ —Cs (I) ; Sr (II) ; Ce (III) ;

$\times$ —RuNO₂⁺; $\circ$ —Fe (III) .

参 考 文 献

- [1] Reinhardt, K.H.et al., *Anal.Chem.*, **292**, 359 (1978) .
- [2] Danielsson, A.et al., *Talanta*, **20**, 182 (1973) .
- [3] Burba, P.et al., *Anal.Chem.*, **289**, 28 (1978) .
- [4] Owens, J.W., U.S.Atomic Energy Comm., LA-6338-MS, (1976) .
- [5] Wang Z.L.et al., *Anal.Chim.Acta*, **160**, 295 (1984) .
- [6] Römer, J.et al., KfK-3844, PWA82/84.
- [7] Malstrom, R.A., Hirschfeld, T., *Analytical Spectroscopy*, W.S.Lyon (Ed.) , Amsterdam, 1984.
- [8] 郑伟杰, 何阿弟, 核化学与放射化学, **11** (2) , 113 (1989) .
- [9] Jia W.J.et al., *J.Rad.Oanal. Nucl.Chem.*, **108** (1) , 33 (1986) .
- [10] Hieftje, G.M., Haugen, G.R., *Analytica Chimica Acta*, **123**, 255 (1981) .

(下转第252页, Continued on p.252)

DETERMINATION OF ^{13}C IN $^{13}\text{CO}_2$ BREATH SAMPLES BY NUCLEAR ANALYSIS

ZHANG WEICHENG

(*Institute of Modern Physics, Academia Sinica, Lanzhou*)

ABSTRACT

The feasibility study, the characterization, and the applicability and prospects of the nuclear reaction $^{12}\text{C}(\text{p}, \gamma)^{13}\text{N}$ and $^{13}\text{C}(\text{p}, \gamma)^{14}\text{N}$ for estimating ^{13}C in $^{13}\text{CO}_2$ breath samples are reviewed. Ease and speed are advantages of this technique over mass spectrometry and nuclear magnetic resonance.

Key words Nuclear analysis, Breath sample.

(上接第247页, Continued from p.247)

LASER-INDUCED OPTICAL FIBER FLUORIMETRY FOR DETERMINATION OF TRACE URANIUM IN NITRIC ACID SOLUTION

HE ADI JIA WEIJIE ZHU JIZHANG WANG ZHILIN QIN QIZONG

(*Nuclear Science Department, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

A laser-induced optical fiber fluorimetry is reported for the determination of trace uranium in nitric acid solution. A compact pulsed nitrogen laser ($\lambda = 337\text{nm}$) is used to excite the fluorescence of uranyl ions. Effects of temperature, concentrations of nitric acid and uranium, as well as the interference ions on the fluorescence intensity are studied. The fluorescence intensity is linear with respect to the concentration of uranium. The detection limits is 10ppm.

Key words Laser-induced, Optical fiber, Fluorescence, Uranium.