

激光荧光法测定超微量铀的研究

II. 磷酸及磷酸盐体系中铀的测定

王志麟 谈富星 郑成法

(复旦大学)

本文利用激光诱导荧光技术,对磷酸及各种磷酸盐体系中铀酰离子的荧光强度与荧光寿命进行了研究;讨论了它们之间的关系;确定了在磷酸盐体系中测定超微量铀的最佳条件;检出极限可达0.01ppb,测定误差小于±10%;并研究了各种杂质离子的干扰情况。

关键词 激光荧光分析, 铀, 荧光强度, 荧光寿命, 磷酸及磷酸盐。

前 言

铀酰离子在某些络合剂存在下,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,且已用于微量铀的分析中。但早期的工作都是以普通光源为激发光的常规荧光分析法,由于其灵敏度低、实验误差大、需经一系列浓集和预分离步骤等缺点,已日益不能满足当前对超微量分析的要求。近年来,利用激光诱导荧光技术测定超微量铀的研究工作有所开展^[1-4],使对铀的检出灵敏度有了很大提高,但是系统地研究尚不多。在我们上次的工作^[5]中,利用自制的激光诱导荧光实验装置,曾对硫酸体系中微量铀的测定进行过系统研究,并使对铀的检出极限达到了0.03ppb的水平。在此基础上,本文对磷酸及各种磷酸盐体系中铀酰离子的荧光强度与荧光寿命进行了系统的研究,探讨了影响荧光强度与荧光寿命的各种因素,确定了在磷酸盐体系中测定超微量铀的最佳实验条件和方法,使对铀的检出极限进一步达到0.01ppb。

仪 器 和 方 法

1. **仪器装置** 实验装置同前文^[5]。激发光源为小型氮分子脉冲激光器,激光波长为3371 Å。样品置于1×1cm四面透光的低荧光石英比色皿中,经激光诱发铀的荧光,通过单色仪分光后由GDB-53光电倍增管接收,并由取样积分器(激光光度计)记录。

2. **样品及试剂** 标准铀溶液采用分析纯的八氧化三铀,用优级纯的磷酸及过氧化氢溶解,除尽过剩的过氧化氢,然后配制成铀浓度为 $1 \times 10^{-2} M$ 和磷酸浓度为1M的标准磷酸铀酰溶液,以后按实验需要逐步稀释使用。小于ppb量级的铀溶液,一般宜新鲜配制,不宜

1982年1月20日收到

贮存过久。

实验所用的试剂除磷酸为优级纯外,其余均为分析纯级,部分磷酸盐例如磷酸二氢钠、磷酸氢二钠及磷酸二氢铵等均经过重结晶纯化步骤,以降低试剂的空白本底。实验所用的蒸馏水均为二次重蒸水。

3. 铀的荧光测定 预先对磷酸体系中铀酰离子的荧光光谱进行了测定,结果表明,其荧光光谱与硫酸体系中的相类似。不同配位体对峰的位置影响不大,但荧光强度和荧光寿命有明显的不同,磷酸体系中铀的荧光强度和寿命都较硫酸体系中的大。

实验选择 5040 \AA 以测定铀的荧光,测定方法同前文^[5],利用波长色散及时间分辨的方法提高测定的灵敏度和选择性,取样积分器的延迟时间为 $35 \mu\text{s}$ 。

铀的荧光寿命是由示波器记录其荧光衰减曲线进行测定的。

结果与讨论

1. 磷酸浓度对铀荧光的影响

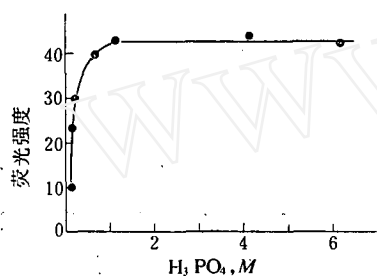


图1 磷酸浓度对铀荧光强度的影响
[U]=1ppb.

实验测定了不同磷酸浓度时铀的荧光强度的变化情况。结果表明,随着磷酸浓度增加,铀的荧光强度急剧增加,当磷酸浓度由 0.1 M 增加到 0.5 M 时,铀的荧光强度增加了三倍。当磷酸浓度达到 1.0 M 左右时,继续增加磷酸浓度,铀的荧光强度不再增加而趋向饱和(图1)。磷酸对铀荧光的增强作用,可能是由于磷酸能和铀酰离子形成各级稳定的磷酸铀酰络合物,从而有效地减弱了溶液中其它离子特别是水分子对激发的铀酰离子的碰撞猝灭的几率,因而使铀的荧光增强,随着磷酸浓度的增加,络合程度加强,直至饱和,因此曲线渐趋平坦。

2. 正磷酸盐对铀荧光强度的影响

(1) 一定磷酸酸度下磷酸盐浓度的影响 实验分别测定了在 H_3PO_4 浓度为 0.3 M 和 0.5 M 时,分别加入不同浓度的磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢铵对铀的荧光强度的影响,结果如表1。

表1 一定磷酸酸度下磷酸盐对铀荧光强度的影响
[U]=1ppb

荧光强度 溶液组成		磷酸盐浓度, M							
		0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0
0.3M H_3PO_4	NaH_2PO_4	41	35			38	41	42	
	Na_2HPO_4	41	41	42	41				
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	41				46	50	48	50
0.5M H_3PO_4	NaH_2PO_4	41	37			42	42	46	
	Na_2HPO_4	41	41	44	40				
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	41				47	49	51	46

可以看到,在一定的磷酸酸度下,加入磷酸二氢铵可使铀的荧光强度有所增强,这可能是有利于磷酸铀酰络合物的形成,从而增强了铀的荧光。在同样条件下,磷酸二氢钠和磷酸氢二钠基本上不起作用,且两种钠盐的空白荧光都偏高,对测定不利。

(2)不同酸度时,磷酸二氢铵对荧光强度的影响 为进一步研究 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 对铀荧光强度的影响,实验分别测定了不加 H_3PO_4 时, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度对荧光强度的影响,以及固定 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 1M ,溶液酸度对荧光强度的影响。结果见图2和图3。可以看到,随着磷酸二氢铵浓度的增加,铀的荧光强度显著增加,在 2.0M 时达到饱和,且达到饱和时的荧光强度与 $0.3\text{M H}_3\text{PO}_4$ - $1.0\text{M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 时的结果相近,两者都比纯 H_3PO_4 体系中的荧光强度增加20%以上。在磷酸二氢铵体系中,酸度对荧光强度的影响很大。由图3可见,在溶液的pH值小于4时,酸度对荧光强度基本上没有影响,但当溶液的pH值大于5时,荧光强度急剧下降,这可能与该条件下磷酸二氢铵与铀酰离子的络合能力急剧下降有关。

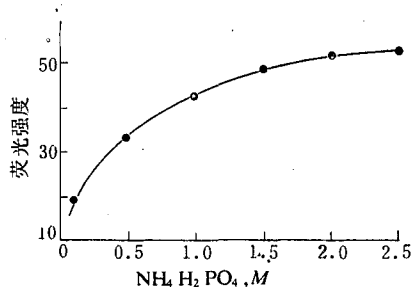


图2 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度对铀荧光强度的影响
[U]=1ppb.

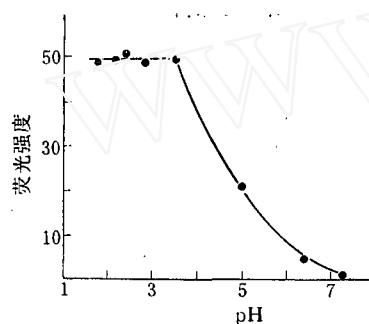


图3 溶液酸度对铀荧光强度的影响
[U]=1ppb; $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]=1\text{M}$.

3. 六聚偏磷酸盐对铀荧光强度的影响 早期的工作中曾有人以三聚偏磷酸盐代替磷酸以提高铀的荧光强度,但三聚偏磷酸盐的溶解度甚小。我们研究了六聚偏磷酸钠对荧光强度的影响,实验表明,加入 $(\text{NaPO}_3)_6$ 虽可使整个溶液荧光强度增加,但由于其本身的空白荧光很大,因此,相应地使铀的荧光反而有些减弱,且随着六聚偏磷酸钠浓度的增加影响更为显著(表2)。

表2 $(\text{NaPO}_3)_6$ 对铀荧光强度的影响
[U]=1ppb

$(\text{NaPO}_3)_6, \text{M}$	0.01	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
荧光强度*	28	32	37	34	31	22	8

* 已扣除空白溶液本底。

4. 焦磷酸盐对铀荧光强度的影响 实验分别研究了在一定焦磷酸钠浓度下,溶液的酸度对铀荧光强度的影响,以及一定酸度时,焦磷酸钠浓度对荧光强度的影响。前者是在一定浓度的焦磷酸钠溶液中加入不同pH值的 KH_2PO_4 - NaOH 缓冲液进行的,而后者则是在 $\text{pH}=7.2$ 的 $0.1\text{M KH}_2\text{PO}_4$ - Na_2HPO_4 缓冲溶液中加入不同浓度的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 来实现的,结果见图4和图5。

可以看到，焦磷酸钠对铀的荧光有强烈的增强作用。焦磷酸钠的溶解度虽小，但少量的焦磷酸盐即有强烈的增强效应，这可能和焦磷酸盐对铀酰离子有较强的络合作用有关。在焦磷酸盐体系中，溶液的酸度对荧光强度影响很大，pH 为 7—8 时，荧光强度最大；当溶液的 pH 值小于 7 或大于 8 时，铀的荧光强度即开始急剧下降。碱性过强影响了铀络合物的稳定性，而酸性溶液中焦磷酸盐较不稳定，从而使铀的荧光强度减弱。因此，在焦磷酸钠溶液中必需用缓冲液使溶液 pH 值保持在 7—8 之间。

5. 磷酸及各磷酸盐体系中铀的荧光寿命 为进一步研究在各种条件下铀酰离子的荧光特性，实验测定了磷酸及磷酸盐体系中，酸度或盐浓度变化时铀的荧光寿命的变化情况，结果见表 3。

表 3 磷酸及磷酸盐体系中铀酰离子的荧光寿命 τ

H_3PO_4, M	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	4.0	
$\tau, \mu s$	55	94	160	187	216	216	
$NH_4H_2PO_4, M$	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	
$\tau, \mu s$	16	29	39	43	50	50	
$0.01M Na_4P_2O_7, pH$	5.7	6.3	7.0	7.4	7.8	8.2	8.7
$\tau, \mu s$	31	42	50	52	49	46	29

可以看出，铀酰离子在 H_3PO_4 中的荧光寿命最长，达 $216\mu s$ ，而在其它体系中一般都在

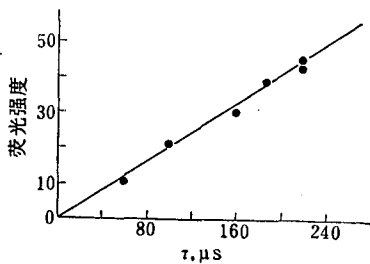


图 6 不同 H_3PO_4 浓度时铀的荧光强度与荧光寿命的关系

子。最简的情况是；

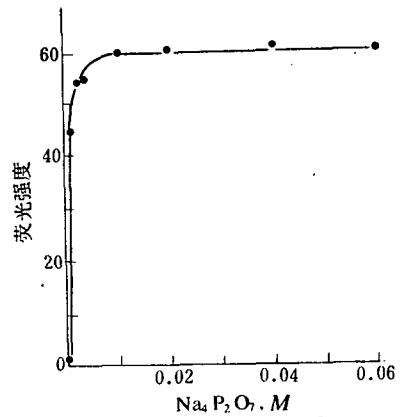


图 4 $Na_4P_2O_7$ 浓度对铀荧光强度的影响
[U]=0.5ppb; pH7.2的 0.1M 磷酸盐缓冲液。

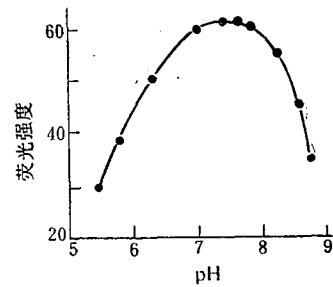
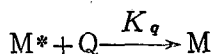
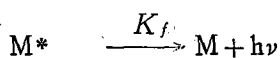


图 5 一定 $Na_4P_2O_7$ 浓度时缓冲液酸度对荧光强度的影响
[U]=0.5ppb; [Na₄P₂O₇]=0.01M。

50 μs 左右。特别值得注意的是，不论在 H_3PO_4 、 $NH_4H_2PO_4$ 或 $Na_4P_2O_7$ 溶液中，荧光寿命的变化和荧光强度的变化完全一致，在同一体系中，荧光寿命越长，荧光强度也越大。将表 3 内各体系中的荧光寿命分别与对应的荧光强度作图，得到图 6、图 7 和图 8。可以看到，它们都是一系列通过原点的直线。在同一体系中，荧光强度与荧光寿命的这一关系也可由 Stern-Volmer 方程式得到：

设：M* 为受激的铀分子，Q 为溶液中存在的猝灭剂分子。



没有猝灭剂时的荧光强度 (I_0) 与有猝灭剂时的荧光强度 (I_f) 之比为:

$$\frac{I_0}{I_f} = 1 + \frac{K_q}{K_f}[Q] \quad (1)$$

在无猝灭剂时

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = K_f[M^*]$$

$$\tau_0 = \frac{1}{K_f} \quad (2)$$

在有猝灭剂时

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = \{K_f + K_q[Q]\}[M^*]$$

$$\tau_f = \frac{1}{K_f + K_q[Q]} \quad (3)$$

由(2)(3)得

$$\frac{\tau_0}{\tau_f} = 1 + \frac{K_q}{K_f}[Q]$$

∴

$$\frac{I_0}{I_f} = \frac{\tau_0}{\tau_f}$$

在同一体系中, 荧光强度与荧光寿命成正比。但在不同体系时, 这一关系就不一定存在。由表 3 也可看到, 在 H_3PO_4 体系中, 铀的荧光寿命可长达 $216\mu s$, 但它的荧光强度却远比焦磷酸溶液中小。

6. 工作曲线及检出极限
综合上述结果可以看到, 在磷酸及磷酸盐体系中, 测定超微量铀的最适宜条件是 $0.3M H_3PO_4-1M NH_4H_2PO_4$ 或 $0.01M Na_4P_2O_7-pH7.2$ 磷酸盐缓冲液体系。实验分别在上述两种体系中测定了铀浓度为 $0.05ppb-1.0ppb$ 时, 荧光

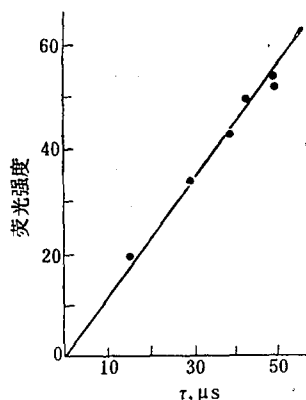


图 7 不同 $NH_4H_2PO_4$ 浓度时铀的荧光强度与荧光寿命的关系

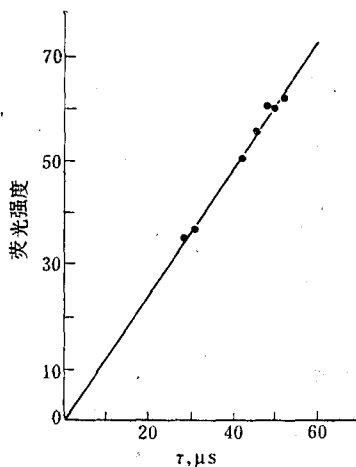


图 8 不同酸度的 $Na_4P_2O_7$ 溶液中荧光强度与荧光寿命的关系

强度与铀浓度关系的工作曲线, 并同时测定了 $6M H_2SO_4$ 体系时的工作曲线以资比较。

结果见图9。可以看到,在磷酸和磷酸盐体系中对铀的检测灵敏度明显地比在6M H₂SO₄时

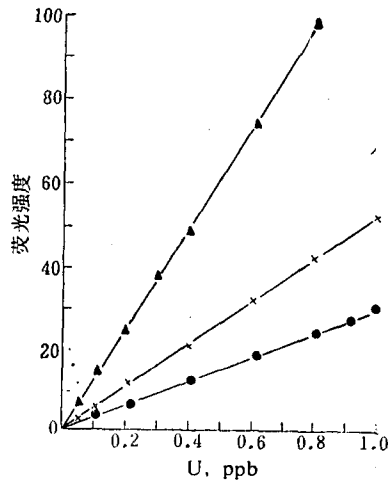


图9 铀荧光强度与铀浓度的关系

●—6M H₂SO₄体系; ×—0.3M H₃PO₄-0.1M NH₄H₂PO₄体系; ▲—0.01M Na₄P₂O₇-pH 7.2磷酸盐缓冲液。

高,特别是在0.01M Na₄P₂O₇-pH 7.2缓冲液体系中尤为显著。以三倍的空白样品荧光读数的标准偏差为检出极限,则它们对铀的检出极限分别为:6M H₂SO₄体系,0.03ppb;0.3M H₃PO₄-1M NH₄H₂PO₄体系,0.02ppb;0.01M Na₄P₂O₇-pH 7.2缓冲液体系,0.01ppb。测定精密度优于±10%。

7. 杂质离子的影响 测定了19种常见的杂质离子对铀荧光强度的影响,结果见表4。在0.01M Na₄P₂O₇-pH 7.2缓冲液中,K⁺、Na⁺、NH₄⁺和NO₃⁻等即使以毫克量存在也无影响;Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Ni²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cr³⁺、Th⁴⁺和Cl⁻等离子基本上不影响或影响较小;Pb²⁺、Mn²⁺和Fe³⁺等在小于1000倍铀浓度时基本上无影响;Ag⁺的存在对铀的荧光强度影响较大,100倍于铀浓度时即有明显影响,和硫酸体系^[5]相比,本体系的抗干扰能力更好,特别对Cl⁻离子尤为明显。

表4 杂质离子对铀的荧光强度的影响

(每份溶液含铀1ppb,原始荧光强度为100)

离子	含量, ppm	相对荧光强度	离子	含量, ppm	相对荧光强度
K ⁺	4800	98	Ni ²⁺	10	103
	8000	100		50	93
Na ⁺	1800	98	Cu ²⁺	5	100
	9000	102		10	100
NH ₄ ⁺	4800	100	40	90	
	11200	98	Cr ³⁺	10	100
NO ₃ ⁻	500	99		100	102
	1250	103	Th ⁴⁺	10	100
	1750	99		50	102
100	100	100		98	
Ca ²⁺	10	100	Cl ⁻	400	100
	40	104		600	103
	80	98		1000	84
Mg ²⁺	40	100		Fe ³⁺	4
	100	100	6		95
	300	100	8		88
Fe ²⁺	10	102	Pb ²⁺	0.1	102
	100	100		0.5	98
	200	96		1.0	89
Al ³⁺	20	100		1.5	85
	40	98	Mn ²⁺	1.0	100
	120	98		2.0	84
100	100	3.0		72	
Cd ²⁺	100	100	Ag ⁺	0.04	100
	500	100		0.06	97
	1000	100		0.1	94
Zn ²⁺	80	100		0.2	74
	120	94			
	180	88			

结 论

本文利用激光诱导荧光技术对磷酸及各磷酸盐体系中铀酰离子的荧光强度与荧光寿命以及它们间的关系,进行了较为系统的研究。

磷酸及磷酸盐对铀酰离子的荧光的增强作用比硫酸及硫酸盐尤为明显,特别是焦磷酸盐能强烈地增强铀的荧光强度。在 $0.3M$ H_3PO_4 - $1.0M$ $NH_4H_2PO_4$ 体系中,对铀的检出极限为 $0.02ppb$; 在 $0.01M$ $Na_4P_2O_7$ - pH 7.2 缓冲液体系中,检出极限达 $0.01ppb$ 。

在 H_3PO_4 溶液中,铀的荧光寿命可长达 $216\mu s$,而在 $NH_4H_2PO_4$ 或 $Na_4P_2O_7$ 溶液中则为 $50\mu s$ 左右。在同一体系中,铀的荧光强度与荧光寿命呈良好的线性关系。

多数杂质离子不干扰,为直接测定溶液中超微量铀提供了一个高灵敏度、快速的分析方法。

郭虹同志参加了部分实验工作,戴自国、孙久宽同志在仪器测试工作方面给予了支持与帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. C. Robbins, *CIM (Can. Min. Metall.) Bull.*, 71, 61 (1978).
- [2] W. Campen et al., *Mikrochimica Acta* 11, 159 (1979).
- [3] В. И. Погодин и др., *ЖАХ*, 34, 1779 (1979).
- [4] G. A. Kenney-Wallace et al., *Talanta*, 28, 107, (1981).
- [5] 郑企克等, *核化学与放射化学* 3, 27 (1981).

STUDIES ON TRACE ANALYSIS OF URANIUM BY LASER INDUCED FLUORESCENCE SPECTROMETRY

II. THE DETERMINATION OF TRACE URANIUM IN PHOSPHORIC ACID AND PHOSPHATE SOLUTIONS

WANG ZHILIN TAN FUXING ZHENG CHENGFA

(Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The determination of trace uranium in phosphoric acid and phosphate solutions by means of the laser induced fluorescence method is investigated, with detailed study on the intensity and lifetime of uranium fluorescence in ortho-phosphoric acid, ortho-phosphate, meta-phosphate and pyro-phosphate media.

Ortho-phosphoric acid enhances the fluorescence intensity more strongly than sulfuric acid or sulphate. The intensity of uranium fluorescence increases with an increase of phosphoric acid concentration, and a saturation value of intensity is reached when the concentration exceeds $1 M$. The fluorescence intensity of uranium in phosphoric acid solu-

(下转第17页, Continued on p.17)

through. The adsorption takes place in <3 seconds, permitting a flow rate of up to 90 ml/cm²·min, while in elution, the flow rate should not exceed 10ml/cm²·min to avoid longer tailing.

The elution efficiency depends greatly on two factors: the amount of I⁻ adsorbed and the concentration of NaOH in the eluant. Through the 1.5cm³ column, for >80μg I⁻ and with 10—15 V_c of ≥0.3 N NaOH, the recovery is nearly quantitative.

Na⁺, K⁺, Cs⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Sb(III), and SO₃²⁻, PO₄³⁻, TeO₄²⁻, citrate, tartarate etc., and NO₃⁻, Cl⁻ as well (in the pH range of 4—5.5 and with enough Na₂SO₃ present), exhibit no apparent effect on either adsorption or desorption of I⁻. The presence of large quantity of Br⁻ interferes both processes. The separation (or decontamination) factors for Al, Te(VI), Sb(III) are >10³—10⁵.

In 0.1 N NaOH eluate, the contents of absorbent material (Cu and Pt) and other impurities are all <1 ppm, and the radiochemical purity of radioiodine in the product is ≥99.9%, with no reducing agent in it.

The column can be used repeatedly. A dose of 1×10⁸ rads of ⁶⁰Co γ-rays has no effect on the effectiveness of the CBPA.

This inorganic selective adsorption method might find applications in many fields.

Key words Inorganic chromatography, Selective adsorption, Radioiodine, Separation and production, Copper, Platinum.

(上接第37页, Continued from p.37)

tion can be enhanced with the addition of ammonium phosphate which is best suited for fluorescence enhancement.

The detection limit of uranium is 0.02 ppb in 0.3 M H₃PO₄—1.0M NH₄H₂PO₄ medium, and better than 0.01 ppb in 0.01 M Na₄P₂O₇—pH 7.2 phosphate buffer medium.

The lifetime of uranium fluorescence is 216 μs in orthophosphoric acid medium and about 50 μs in ammonium phosphate or sodium pyro-phosphate medium. When the medium is fixed, the fluorescence intensity is directly proportional to the fluorescence lifetime.

The effects of the interference of nineteen ions on the determination of uranium are measured, and it is found that most of the ions have no interference. However, Fe, Pb, Mn interfere moderately, whereas Ag interferes strongly.

Key words Laser induced fluorescence spectrometry, Uranium, fluorescence intensity, fluorescence lifetime, phosphoric acid and phosphate.