

铀的荧光测定法

T.C. 杜勃罗柳波斯卡娅 著



原子能出版社

铀的荧光测定法

T. C. 杜勃罗柳波斯卡娅 著

裴必富 译

黄昌泰 校
夏义敏

原子能出版社

内 容 简 介

本书是一本荧光分析法方面的手册。荧光分析法已广泛用于核燃料生产控制、铀的普查与勘探、地质化学研究,以及水解、络合物形成、吸附等过程的研究。

本书首次分析了铀的荧光性质与其化学特性之间的相互关系,这对解决大量的化学分析课题具有重要意义。同时介绍了荧光法分析铀所使用的设备。

本书可供从事铀化合物研究和分析的化学分析工作者、地质工作者、工程技术人员和物理工作者参考和使用。

原子能出版社出版 发行

社址:北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码:100037

责任编辑:谭 俊

中国文联印刷厂印刷

开本:787×1092 mm 1/32 印张:3.25 字数:80 千字

1999 年 3 月北京第一版 1999 年 3 月北京第一次印刷

统一书号:5022-内 66

定价:10.00 元

译者的话

本专著出版于 60 年代末,时至今日,荧光法已发展到激光荧光法。激光荧光法的检测下限已达到 10^{-12}g ,甚至几个原子的水平。然而在核燃料生产检验、铀矿勘探中大量的分析仍采用普通的固体荧光法,它具有简单、快速、准确的特点,能满足生产的需要。

本专著以大量的篇幅论述了铀的荧光性质与化学特性的关系。这不仅对解决大量的化学分析课题有重要意义,同时对铀的水解过程、络合物形成、铀化合物的沉淀及吸附作用的研究,乃至铀的化工工艺过程的研究都有十分重要的指导作用。至于书中介绍的根据荧光分析测定铀的光电荧光仪早已不用,但由于篇幅不大,为了保持原书的完整性,仍保留在译文中以供参考。

在本专著的翻译出版过程中,原子能出版社的张铎清副总编辑、谭俊编辑,宜宾核燃料元件厂陈宝山厂长、刘芳言总工程师及伍志明处长给予了大力的支持,还有和我一起工作的同志们在打印方面付出了艰辛的劳动,在这里一并表示由衷的感谢!

目 录

导 言	(1)
第一章 各种价态下铀的荧光	(2)
三价铀	(2)
四价铀	(4)
五价铀	(6)
六价铀	(7)
第二章 六价铀溶液的荧光	(9)
水解产物对六价铀荧光性质的影响	(9)
络合物的形成对六价铀荧光性质的影响	(19)
水溶液中六价铀的荧光测定法	(20)
有机相中六价铀的荧光测定法	(34)
铀酰溶液的荧光产率	(38)
第三章 六价铀固熔体的荧光	(43)
NaF-U 熔珠的荧光性质	(45)
杂质对 NaF-U 熔珠的荧光性质的影响及其 分离方法	(48)
熔珠(熔体)的制备	(52)
此方法在分析各种组成样品中的应用	(55)
金属和盐类	(55)
矿石、矿物、岩石和陨石	(57)
空气	(60)
水(天然水和生产用水)	(60)

生物物质	(62)
第四章 铀酰盐和矿物的荧光	(68)
盐类	(68)
矿物	(71)
铀酰化合物的荧光性质	(74)
第五章 六价铀荧光的应用	(76)
第六章 荧光法测定铀的仪器	(81)
参考文献	(87)

导 言

研究铀化合物的荧光已有一个多世纪的历史。在1957年以前,都认为只有以 UO_2^{2+} 离子形式存在的六价铀才具有荧光。在某些专著^[85,117,209,269]里记述了铀酰化合物的荧光性质。

后来发现三价和四价状态的铀同样也能发出荧光^[37,50,205等]。应当指出,在最近几年有关铀的荧光性质的研究工作中更多地注意对荧光性质(首先是辐射光谱)与铀的化学行为(化合价、水解、形成络合物)的依赖关系的研究。正是这个问题在本专著中受到特别重视。

铀化合物的荧光性质在化学分析中获得非常广泛的应用,有几篇关于荧光测定铀的简短评论文章^[3,99,118等]。与此同时,由于对铀不断增长的兴趣而积累起来的大量的科学资料表明荧光还有其它应用的可能性。

本专著的重点放在铀的溶液和固熔体发光,因为正是利用这些介质来测定铀(VI)。对于铀(VI)的结晶盐的荧光性质,讨论只涉及矿物发光,以及与铀化合物发荧光有关的一般问题。

本专著还提供了有关荧光法测定铀的仪器资料。

第一章 各种价态下铀的荧光

我们知道,铀的光谱是复杂的。在正常状态下铀的原子被描述为 $5f^3 6d 7s^2$ 或 $^5L_6 [140, 170, 254]$ 。

在化合物中,铀可以有二价、三价、四价、五价、六价;铀在水溶液中具有四种氧化态,它们相对应的离子为 U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ 和 UO_2^{2+} 。

吸收光谱与荧光光谱一样,主要由铀的价态决定。

三价铀

在很宽的波长范围内能观察到溶液中 U^{3+} 离子的吸收光谱,见图 1^[23]:

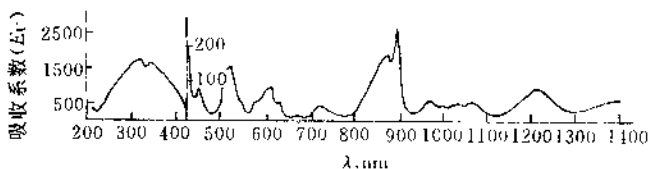


图 1 在盐酸溶液中 U^{3+} 离子的吸收光谱 (室温下)

图 2 给出含有 0.25% U^{3+} 的 CaF_2 单晶的吸收光谱^[37]。这种吸收光谱由一系列谱带组成,它们分布于紫外区、可见光区及红外区。

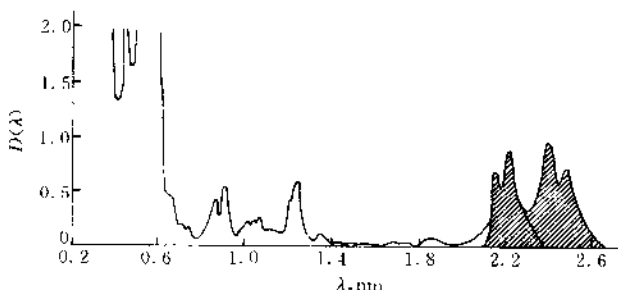


图2 CaF_2 (含有 0.25% U^{3+}) 的吸收光谱和荧光光谱(斜线部分)

三价铀的荧光可在一系列化合物里观察到:用铀作活性剂的碱土金属单晶氟化物^[37]和含有少量以 UCl_3 形式存在的三价铀的无水氯化铯^[205]。

$\text{CaF}_2\text{-U(III)}$ 的单晶是在很强的还原介质中进行制备的。

$\text{CaF}_2\text{-U(III)}$ 的荧光光谱见图 2(斜线部分)。在氟化钙中的 U(III) 不论是在室温下,还是在低温下都具有很强的荧光,其辐射光谱分布在红外区 $2.0\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 之间。在室温下,光谱由四个谱带组成,其峰值为 $2.15, 2.21, 2.42, 2.49\ \mu\text{m}$ 。

测量光谱所用的仪器由带衍射光栅的镜面单色器、硫-铅光敏电阻、交流放大器和记录仪组成。激发光源采用 CBД-250 型灯泡。为了消除灯泡的红外辐射,激发光线首先通过一个盛水的比色皿及隔热玻璃。

其他文献中^[5,63a]也介绍了 $\text{CaF}_2\text{-U(III)}$ 的吸收光谱及荧光光谱的资料。在三价铀和铯的混合晶体中,无论是放射发光(低强度),还是紫外光激发的荧光都可以观察到。根据文献[205]的数据,在室温下, $\text{LaCl}_3\text{-U(III)}$ 的荧光光谱谱带的最大峰值如下:

谱带	$\lambda_{\max}, \text{nm}$	谱带	$\lambda_{\max}, \text{nm}$
1	545.2	6	681.2
2	550.6	7	689.8
3	551.3	8	691.5
4	648.2	9	692.8
5	680.0		

四价铀

在稳定的四价铀的溶液中(低温, 高酸度, 存在少量还原剂)可以观察到铀(IV)溶液的荧光^[3, 59, 140, 141]。

四价铀的溶液可以用光化学还原的方法进行制备^[47, 110a, 285等], 即在加入 1% (体积比) 乙醇的硫酸介质中还原硫酸铀酰盐而制得。为了还原铀(VI)采用 ПРК-4 型汞-石英灯作光源(没有滤光器)来照射石英试管中的溶液。铀(VI)还原到四价状态的完全性可以用吸收光谱来检查^[3]。波长在 220~700 nm 范围内的吸收光谱可借助 СФ-4 分光光度计测得, 图 3 给出了铀(IV)和铀(VI)溶液在紫外光区间的吸收光谱(液层厚度为 0.2 mm); 图 4 给出了同一溶液在可见光范围内的吸收光谱(液层厚度为 5 cm)。

在短波长的紫外区, 铀(IV)和铀(VI)的吸收光谱强度急剧增加, 但是它们的数值较接近。在可见光部分, 在波长为 400~480 nm 区间里可同时观察到铀(IV)和铀(VI)的吸收光谱。

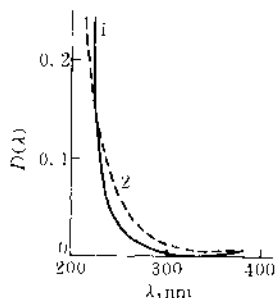


图3 四价铀(1)和六价铀(2)溶液在紫外光范围内的吸收光谱
铀浓度: 10^{-3} g/mL; 30% H_2SO_4 溶液; 1% 乙醇溶液; 20°C

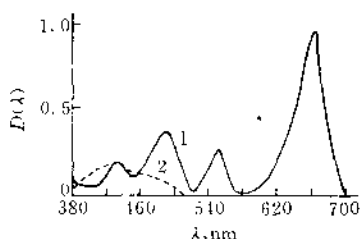


图4 四价铀(1)和六价铀(2)溶液在可见光范围内的吸收光谱
铀浓度: 10^{-3} g/mL; 30% H_2SO_4 溶液; 1% 乙醇溶液; 20°C

荧光的激发光源采用带滤光器 УФС-1 的 ДРШ-250 灯泡。荧光光谱的测定是借助于带 $\Phi\text{ЭП-1}$ 光电插接件的 ИСП-51 摄谱仪; 并且采用了 $\Phi\text{ЭУ-17}$ 光电倍增管。四价铀溶液很弱的荧光可在低温下观察到。图 5 给出了四价铀溶液的辐射光谱, 并已考虑了设备的光谱灵敏度的修正, 纵坐标为用相对单位表示的荧光强度 (I)。

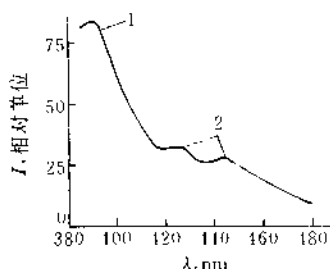
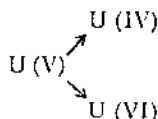


图5 冷冻的铀(IV)的硫酸盐溶液的荧光光谱
铀浓度: 10^{-3} g/mL; 30% H_2SO_4 溶液; 1%乙醇溶液

在这条曲线上谱带(1)对应于含1%乙醇的30%硫酸溶液的辐射线;第二个谱带(峰值在 ~ 424 nm)(2)及第三个谱带(峰值在 ~ 443 nm)(同样为2)极可能对应于四价铀的荧光光谱,而不是乙醇的光化学氧化作用的产物。四价铀的辐射光谱大约从400 nm开始,一直延伸到480 nm。再往后通常得到的是六价铀的荧光光谱(见后面),这些六价铀可能是还原不完全在溶液中残存的,或者是铀(VI)光化学氧化的逆反应^[160]而形成的。

五价铀

五价铀的荧光到目前为止还没有被发现,其原因之一可能是五价铀离子在溶液中不稳定,易发生歧化反应:



六价铀

在硝酸溶液中,六价铀的吸收光谱的特性如图 6 所示^[3]。铀酰盐及其溶液的吸收光谱发生在 500~550 nm 波长范围内,并延伸到紫外光区^[85,194,209等];大约从 330~350 nm 开始观察到连续的吸收光谱,在可见光范围内吸收光谱的特征是带状结构的,吸收谱带最大峰值之间的平均距离相应约为 780 cm^{-1} ^[85]。

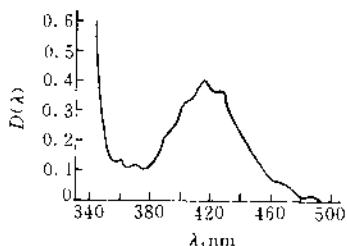


图 6 硝酸溶液中铀(VI)的吸收光谱

铀浓度: 0.0398 mol/L; 室温

铀酰化合物及其溶液的荧光显示出很高的强度,吸收光谱和辐射光谱属于同一类型,并且,发光性质对介质有强烈的依赖性。

铀(VI)的荧光光谱全部在可见光的范围内,并且是峰值之间的平均间隔为 $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ 的谱带总和。图 7 为 30% 硫酸溶液中的硫酸铀酰在液氮低温下的荧光光谱。在辐射光谱中观察到 4 个谱带;对于较浓的溶液谱带数目增加到 6~7 个。

各种铀酰盐的辐射光谱可以从单个谱带的形状、位置及

相对强度来区别^[85]。

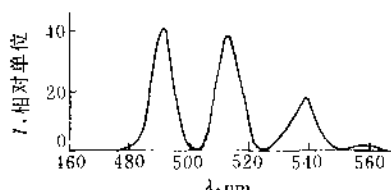


图7 30% H_2SO_4 溶液中硫酸铈酰的荧光光谱
铈浓度: 10^{-3} g/mL; 液氮低温

铈酰盐的晶体与溶液一样,其特征为吸收光谱和荧光光谱部分重叠^[85,117,209]。

除了铈酰化合物以外,还研究过 $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[209,310] (在文献中有关于 UO_3 和它的水合物结构的资料^[314]) 及 UF_6 的荧光^[117]。Т. Д. Шереметьев 还对 UF_6 的光化学性质作过研究^[176]。

铈在溶液中最稳定的状态是六价,因此大多数测定铈的分析方法都是在这个状态进行的。

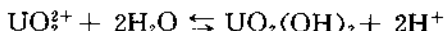
第二章 六价铀溶液的荧光

根据 С. И. Павидов^[18]的理论,溶液的发光特性是指下列性质:辐射光谱和吸收光谱,产率,偏振及发光时间。在溶液浓度大大提高时,这些性质将会发生变化:光谱变形,产率下降,偏振和发光时间减少。

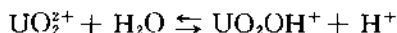
对铀酰溶液的发光强度影响最大的是铀离子的状态。这种依赖关系将以对工艺及分析都具有很大意义的硝酸铀酰溶液的荧光为例进行研究^[100,175等]。

水解产物对六价铀荧光性质的影响

对于六价铀的水解性质曾作过较多的研究(例如文献[13,14,42,52,77,80,92,93,112a,116,181~183,187,190,199,206,210,213,214,225,235,242,246,248,249,251,252,280,283,288,293,294,302~305,309,313等])。文献[13]设想,六价铀的水解是按下列方程进行的:



有些研究^[14,42,77,181,246,249]指出水解过程是阶段性的,在第一阶段,水解按下列方程进行:



形成单体化合物 UO_2OH^+ 。

Ahrland^[181]指出: UO_2OH^+ 化合物是在 $\text{pH} \sim 1.55$ 时形

成的;在 pH 为 0.1~1.55 时,在溶液中主要是 UO_2^{2+} 离子。文献[80]提出形成单体化合物的最有利条件是在较低的浓度范围内及高于室温的温度条件下。

而在另一些文献^[42,182]中则恰恰相反,否定了存在组成为 UO_2OH^+ 的水解产物的可能性。一些研究工作证明六价铀水解时形成聚合物^[140,141,213,280,302],它们的组成形式很可能是 $\text{UO}_2[(\text{OH})_2 \cdot \text{UO}_2]_n^{2+}$,并且 $n > 2$ 的聚合物不起主要作用。另一些资料表明聚合物的形式为 $[\text{UO}_2 \cdot (\text{UO}_3)]_n^{2+}$,第一阶段水解形成了成分为 $[\text{UO}_2\text{OH}]_n^{2+}$ 的聚合物是可能的^[249]。

由于聚合物的形成,溶液的颜色发生了变化^[93],从 UO_2^{2+} 离子的特征颜色——黄绿色变成橙黄色(溶液的光密度增加)。

在溶液稀释及温度升高时铀酰离子的水解作用增强。

在有关水解作用的研究工作中,大多数都是对铀(VI)溶液在各种沉淀条件下与碱溶液作用形成沉淀产物的组成(氢氧化物,碱式盐,铀酸盐)的研究。

在阐明硝酸铀酸溶液(铀浓度均为 1×10^{-6} g/mL)的发光强度与 pH 值的关系时,证实最大发光强度的 pH 值为 5.8 左右^[51](图 8),这些实验均采用加几小滴氢氧化钠稀溶液的方法使溶液达到一定的 pH 值;曾采用 ЛНТ-5 型电位计测定 pH 值,以及借助 ЭФ-3 电子荧光计测定发光强度。

同样,对硝酸铀酰溶液在两种 pH 值时铀浓度与发光强度的关系也作过研究,一种是 pH~0.7(当没有水解时);另一种是 pH~5(明显水解)。

图 9 为六价铀溶液发光强度的对数与其浓度(浓度同样以对数刻度表示)的关系曲线;激发光波长为 253.7 nm

(YΦC-1 型滤光片)及 365 nm(YΦC-3 型滤光片)。

在铀浓度相同的情况下, pH~5 时的稀溶液的发光强度明显高于酸性溶液的(pH~0.7)发光强度。这样,在上述 pH 变化情况下,铀浓度为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ g/mL 的溶液的发光强度增加了两个数量级。

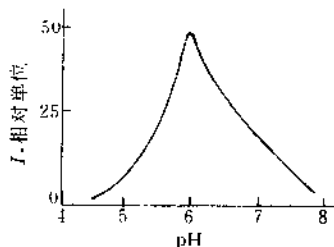


图 8 氢离子浓度对硝酸铀酸溶液的发光强度的影响

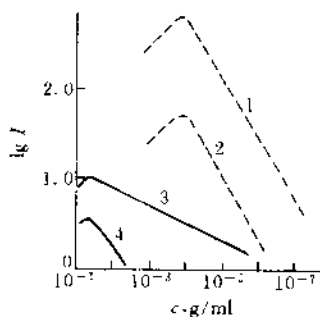


图 9 硫酸铀酰溶液的发光强度与六价铀浓度的关系

1. pH~5, $\lambda_{\text{激发}} = 253.7 \text{ nm}$; 2. pH~5, $\lambda_{\text{激发}} = 365 \text{ nm}$;
3. pH~0.7, $\lambda_{\text{激发}} = 253.7 \text{ nm}$; 4. pH~0.7, $\lambda_{\text{激发}} = 365 \text{ nm}$

在 pH~5 时, 六价铀溶液浓度与发光强度之间的线性