

CNIC-00243

CN9000639

IAE-0055

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

激光-时间分辨荧光法测定 U_3O_8 中痕量硼

LASER-TIME RESOLVED FLUORIMETRIC

DETERMINATION OF TRACE OF BORON IN U_3O_8

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre

NCIC-00243

AIE-0055

激光—时间分辨荧光法测定

U₃O₈中痕量硼

LASER-TIME RESOLVED FLUORIMETRIC

DETERMINATION OF TRACE OF BORON IN U₃O₈

(In Chinese)

徐永源 王玉龙 汪 勤

(中国原子能科学研究院, 北京)

中国核情报中心

原子能出版社

北京·1988

本文提出了一种测定 U_3O_8 中痕量硼的激光-时间分辨荧光法。在乙酸乙酯介质中，用小型氦分子激光器激发硼与二苯甲酰基甲烷络合物的荧光，发现此络合物的荧光寿命为2ms，它比铀的荧光寿命长得多，从而可将荧光的时间分辨技术应用于铀中硼的测定。不经分离基体铀即可进行测定，方法简单而快速。检测下限达到0.02ngB/ml。当取样10mgU时，能测定0.01ppm的硼。用本法分析了含量在0.04~0.5ppm几个 U_3O_8 样品，结果与其它方法符合得很好。

关键词 硼 八氧化三铀 激光 时间分辨荧光

LASER-TIME RESOLVED FLUORIMETRIC DETERMINATION OF TRACE OF BORON IN U_3O_8

Xu Yongyuan Wang Yulong Wang Qin

(Institute of Atomic Energy, Beijing)

ABSTRACT

In this work, a laser-time resolved fluorimetric determination of trace of boron in U_3O_8 had been developed. The boron complex with dibenzoyl methane (DBM) in a suitable medium is excited by a small nitrogen laser and emits the delay fluorescence with lifetime of 2ms which is much longer than that of the fluorescence of uranium. Since the fluorescence of uranium doesn't interfere with determination of boron in the time resolved fluorimetric method boron need not be separated from uranium in advance. Thus the determination is very rapid and simple.

The limit of determination is 0.02ngB/ml. When 10mgU is taken, 0.01ppm of boron in uranium can be determined. Several samples of U_3O_8 with boron content from 0.04 to 0.5ppm have been determined by using this method. The results of determination have been accordant with other methods.

引 言

由于铀具有相当高的中子吸收截面，核燃料铀中铀的含量必须严格控制。因为铀易挥发又易被污染，这给微量和痕量铀的测定带来一定困难。为测定铀中微量铀，曾采用过发射光谱法^[1]，分光光度法^[2,3]和同位素稀释质谱法^[4]。这些方法取样量大，需对基体铀进行分离，测定手续烦琐。

要能准确测定铀中的痕量铀，需寻找一种灵敏度高而过程简单快速的方法，以便大大减少铀的损失和污染的可能。铀的荧光分光光度法是测定铀的很灵敏的方法^[5,6]，可测定纳克量的铀。二苯甲酰基甲烷 (DBM) 可与铀形成荧光络合物^[7,8]，在常规光源激发下，表现出较高的灵敏度，测定下限可达 0.5ng/ml。本工作采用小型氦分子激光器发出的紫外激光，激发 B-DBM 络合物的荧光，并找到了一种适宜的测定介质-乙酸乙酯，使铀的测定下限达到 0.02ng/ml。在此介质中，铀的荧光很弱。我们首次测得的该络合物的荧光寿命为 2ms，从而可对铀的荧光进行时间分辨测量，以进一步消除基体铀荧光和杂质荧光的干扰，最终实现不经分离直接测定 U_3O_8 痕量铀。当取样量为 10mg 铀时，最低可测 0.01ppm 的铀。本法的特点是灵敏度高，测定过程简单快速。这是目前其他任何方法所不及的。

实 验 部 分

一、试剂、器皿与仪器

(1) 试剂，标准铀溶液称取 0.2858g 硼酸 (分析纯)，溶于 50ml 水中，此液含铀 1.00mg/ml，以后逐级稀释，用石英或聚乙烯瓶保存；二苯甲酰基甲烷 (分析纯)，在乙醇中三次重结晶；硫酸 (MOS 纯)，于铂皿中加氢氟酸 (高纯) 蒸发纯化，冷却后用石英瓶保存，置于保干器中；过氧化氢 (高纯)；水为去离子水，再加甘露醇经石英蒸馏器二次蒸馏，其他试剂均为分析纯。

(2) 器皿，除乙酸乙酯可用玻璃移液管吸取外，其他器皿均为石英或铂金或聚乙烯器皿。

(3) 仪器，UA-3 型激光铀分析仪，用于本工作时经过了改装。其测量延迟时间和取样门宽均在 $1\ \mu s \sim 10ms$ 范围内可调，以兰色滤光片取代光电倍增管前黄色液体滤光器，采用 $10mm \times 10mm$ 石英样品液槽。

二、测量样品的制备

取含铀 16.67mg/ml 的浓硫酸待分析液 0.6ml 于 5ml 石英容量瓶中，加入 $2.5 \times 10^{-4} mol/l$ DBM (乙酸乙酯液) 0.5ml，随后立即摇晃片刻 (约 10 秒钟)，使其发热，冷却室温后加乙酸乙酯至刻度，摇匀待测。

结 果 与 讨 论

一、B-DBM 络合物的荧光激光谱和发射光谱，

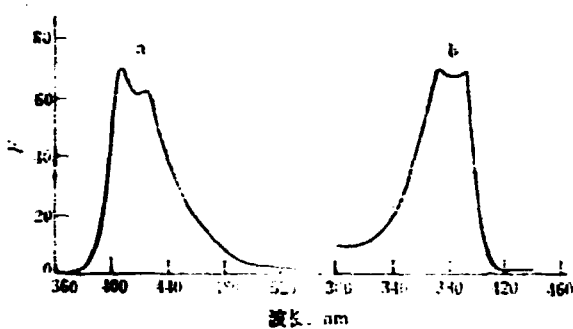


图1 在乙酸乙酯介质中 B-DBM 络合物的荧光激发光谱和发射光谱 (a) 发射光谱, (b) 激发光谱

测荧光时, 采用蓝色滤光片减少苯体油及其他荧光的干扰。

二、测定介质的选择:

文献(5)采用浓硫酸为测定介质, 为形成 B-DBM 络合物, 需在 65℃ 加热 1 小时, 当将此介质用于本测定时发现, 铈在此介质中有强的荧光, 很难进行不分离的直接测定。经反复试验, 找到了一种比较合适的测定介质——乙酸乙酯。在此介质中进行测定具有下列优点: (1) 铈在此介质中荧光很弱。(2) 络合物的荧光较强, 约为浓硫酸介质的 2.6 倍。(3) 试剂空白较低, 比浓硫酸介质低一个数量级以上。(4) 不需经 1 小时加热。在浓硫酸和乙酸乙酯介质中, 铈、铈及试剂空白荧光的比较见图 2。图中, 波长小于 480nm 的一个大峰是 B-DBM 络合物的荧光峰, 波长大于 480nm 的诸峰是铈的荧光峰。在浓硫酸介质中, 铈的荧光峰较强, 其三个主峰高度分别达到 276, 280 和 140。

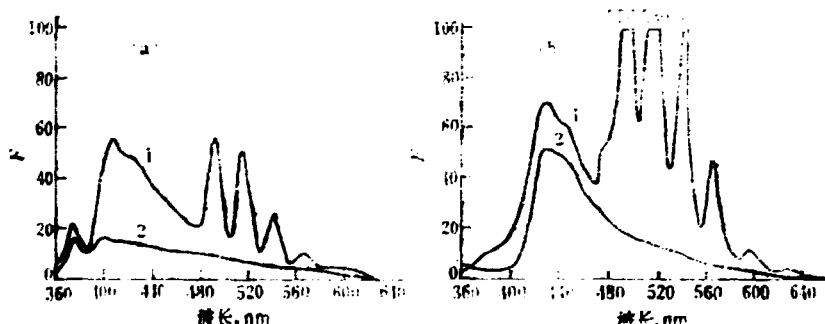


图2 两种介质中, 铈、铈和试剂空白荧光的比较。(a) 乙酸乙酯介质: (1) B 1mg, U 10mg; (2) 试剂空白 (b) 浓硫酸介质: (1) B 1mg, U 10mg; (2) 试剂空白

三、B-DBM 络合物和铈的荧光寿命测定及时间分辨技术的应用,

用氮分子激光脉冲激发 B-DBM 络合物的荧光, 固定取样门宽 20 μ s, 改变测量延迟时间, 测得该络合物在乙酸乙酯介质中的荧光寿命是 2ms (图 3)。因为铈在该测定体系中荧光很弱, 无法测得其荧光寿命。为此, 我们改取 10 μ g/ml 铈水溶液 50 μ l, 加铈荧光增强剂 FLURAN 1ml, 加水至 5ml, 用此溶液测铈的荧光寿命。测量时, 需取下蓝色滤光片, 装上原来的黄色液体滤光器, 固定门宽 30 μ s, 改变测量延迟时间,

测得铀的荧光寿命是 50 μs (与文献值^[1]符合) (图4)。由于 B-DBM 络合物的荧光寿命比铀的长得多, 这就可以采用荧光的时间分辨技术, 进一步排除铀荧光的干扰, 要在测 B-DBM 络合物的荧光时, 采用较长的测量延迟时间 (如 500 μs) 和适当的取样门宽 (如 300 μs) 即可。

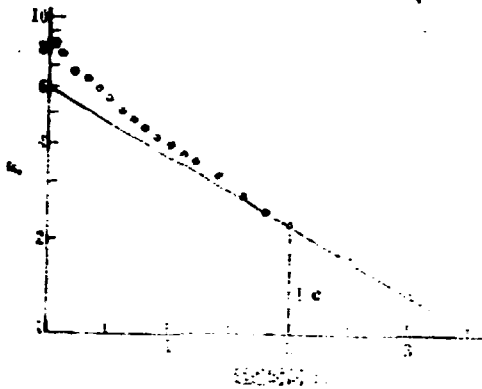


图3 B-DBM 络合物在乙酸乙酯介质中的荧光衰变

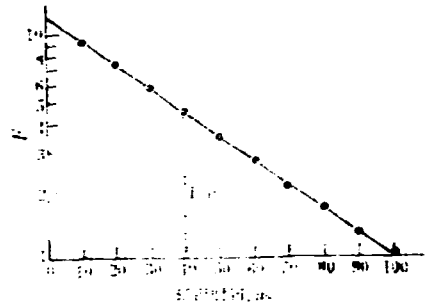


图4 铀的荧光衰变

四、影响 B-DBM 络合物荧光强度诸因素的研究:

(1) DBM 浓度: 于 5 ml 容量瓶中加入 20 μl 0.1 $\mu\text{g/ml}$ 硼水溶液, 加 0.6 ml 浓硫酸, 然后再加入不同浓度的 DBM 0.5 ml, 摇晃片刻后冷却, 加乙酸乙酯至刻度, 测定结果见图 5。由图可知, DBM 浓度为 $0.6 \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时荧光最强, 此后随 DBM 浓度增大而缓慢下降, 但荧光更趋稳定。为了获得比较稳定的荧光读数, 本工作采用 DBM 浓度为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

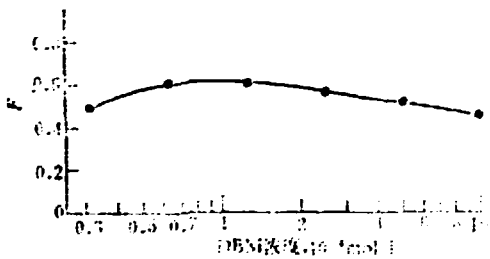


图5 DBM 浓度对 B-DBM 络合物荧光的影响

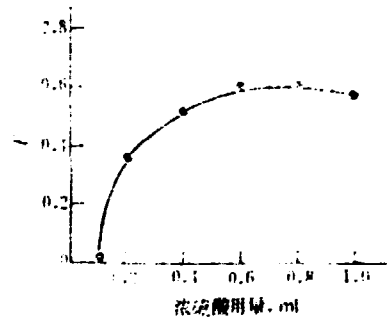


图6 浓硫酸量对 B-DBM 络合物荧光的影响

(2) 浓硫酸量: 浓硫酸在本体系中的作用有二: ①在 B-DBM 络合物形成过程中起作用; ②浓硫酸与 DBM 溶剂乙酸乙酯混合放出热量, 加速络合物形成。其用量影响见图 6。浓硫酸量达 0.6 ml 时, 络合物荧光达到最大, 以后络合物荧光变化不大, 但试剂空白荧光明显增加, 本工作采用 0.6 ml。

(3) 含水量: B-DBM 络合物的荧光随体系中含水量的增加而下降 (图 7), 所以体系中最好无水, 但含水量 $\leq 45 \mu\text{l}$ 时, 对络合物荧光的影响不大。因此在用标准加入法或作硼的工作曲线时, 取硼标准水溶液的体积不得超过 45 μl 。

(4) 铀量: 随着体系中铀量的增加, B-DBM 络合物的荧光逐渐下降。当铀量为 10mg 时, 络合物荧光下降至无铀时的~65%。所以在测定样品时, 若取样量为 10mgU, 可采用标准加入法或用无铀铀作工作曲线。

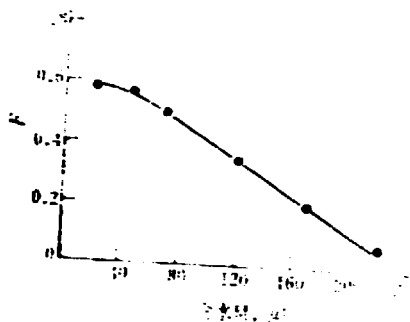


图7 含水量对 B-DBM 络合物荧光的影响

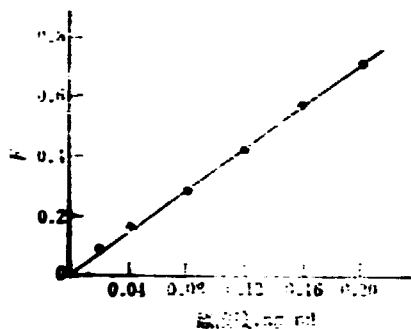


图8 硼的标准曲线

五、B-DBM 络合物的荧光强度与硼浓度的关系: 硼浓度在 0~1ng/ml 范围 (更高浓度未做), 与其络合物的荧光强度具有良好的线性关系。图 8 是 0~0.2ng/ml 范围的标准曲线, 最低可测 0.02ng/ml 的硼。

六、测定的流程空白:

在测定方法本身具有足够高灵敏度情况下, 流程空白大小是决定测定下限的关键因素。硼的污染可来自周围环境, 使用的试剂和器皿, 本工作在这几方面均作了很大努力, 使流程空白下降到与 10^{-10} g 量级硼相当的水平。在测定下限处, 仪器的灵敏度仅放在全刻度的一半处即可。这说明本法在灵敏度方面的潜力还很大。若能再将流程空白下降 1~2 个数量级, 灵敏度再提高 1~2 个数量级是完全没有问题的。

七、样品测定:

称取 0.1967g U_3O_8 放入铂坩埚中, 加 1ml 水和 0.4ml 浓硫酸, 在低温电炉上滴加 H_2O_2 溶解, 每次两滴, 滴后摇晃, 直至样品完全溶解 (可用去 0.5~2ml H_2O_2), 继续蒸至有结晶出现, 再加浓硫酸溶解, 蒸至微冒硫酸白烟, 取下冷却, 用浓硫酸全部转入 10ml 石英容量瓶, 加浓硫酸至刻度, 此液含铀 16.67mg/ml。同时作流程空白。样品溶解液和流程空白均保存于干燥器中待测。

用标准加入法测定。测定样品的同时, 作流程空白测定。两者均测量原始读数和加入相同的一定量标准硼后的读数。设流程空白原始读数和加硼后的读数分别为 F^0 和 F'_0 , 样品的分别为 F 和 F' , 加入的标准硼量为 S , 则样品的硼含量 X 为:

$$X = \left(\frac{F}{F' - F} - \frac{F_0}{F'_0 - F_0} \right) \cdot S$$

因为铀的存在对荧光有影响, 式中的第二项即表示此影响。当 F_0 很小时第二项可忽略。此时只要测定样品即可, 不需作流程空白测定。

用上述方法对一个含硼量为 0.034ppm 的 U_3O_8 样品作了五次重加 0.1ppm 的回收试验, 测得回收率为 103.4%, 98.2%, 95.5% 和 94.1%。对两个予比对样品和四个正式比对样品进行分析的结果列于表 1 和表 2。表中还列出了别人用其他方法测得的结果

果, 以便核对。由表中数据看出本法所得结果甚为满意。

表1 予比对样品分析结果

样品名称	ppm		
	基后	予比-1	予比-2
本法	0.037	0.004	0.56
401院光谱法	-	0.097	0.53
812厂分光光度法	<0.05	0.08	0.42
812厂光谱法	<0.10	<0.1	0.44
202厂分光光度法	<0.1	<0.1	0.50
202厂质谱法	<0.071	0.061	0.235

表2 正式比对样品分析结果

样品名称	ppm			
	正比-1	正比-2	正比-3	副比样
本法	0.157±0.005	0.180±0.008	0.491±0.010	0.179±0.007
401院光谱法	0.15±0.01	0.20±0.02	6.50±0.06	0.16±0.01
401院质谱法	0.158±0.004	0.214±0.004	0.500±0.007	0.163±0.006

致 谢

邱孙秦同志参加了本工作的部分筹备工作。本工作还得到关景素付研究员、丁学明付研究员和杨恩波等同志的协助, 在此特向他们表示感谢。

参 考 文 献

- (1) 中岛笃之助等, 分析化学(日), 10(7), 763(1961)。
- (2) 大西宽等, 分析化学(日), 18(2), 164(1969)。
- (3) Hiroshi onishi et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 830(1960)。
- (4) 孟宪厚等, 分析化学, 12(5), 379(1984)。
- (5) M. Marcantonatos et al., *Helv. Chim. Acta*, 52, 538(1969)。
- (6) Z. Shorko-Trybala et al., *Microchimica Acta*, II, 335(1976)。
- [7] Л. В. Кривцајел у гр., *ж. А. X.*, 29(8), 1650(1974)。
- [8] Włodzimierz Tkacz et al., *Anal. Chim. Acta*, 90, 339(1977)。
- [9] R. Gabriels et al., *Lab. Prac.*, 26(8), 620(1978)。
- [10] G. Ogner, *Analyst*, 105(1254), 916(1980)。
- [11] J. Aznarez et al., *Analyst*, 108(1281), 368(1983)。
- [12] 郑企克等, 核化学与放射化学, Vol. 3, No1, 27(1981)。

书号: 15175-00213

P.O.Box 2103
Beijing, China