

CV9600407

46-96

CIEN-R

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACION DE URANIO POR FLUORIMETRIA LASER CON RESOLUCION TEMPORAL.

OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS IN URANIUM TRACE DETERMINATION USING LASER TIME-RESOLVED FLUORIMETRY.

Baly, L. ; Garcia, M.A.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear

La Habana, Cuba
1996

VOL 28 No 03

POOR QUALITY ORIGINAL

**OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA
DETERMINACION DE URANIO POR FLUORIMETRIA LASER CON
RESOLUCION TEMPORAL.**

**OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS IN URANIUM TRACE
DETERMINATION USING LASER TIME-RESOLVED FLUORIMETRY.**

L. Baly, M. A García

**CENTRO DE ESTUDIOS APLICADOS AL DESARROLLO NUCLEAR
(CEADEN).**

La Habana

Cuba

1996

Subject Categories : B11.20

**Key words :FLUORESCENCE SPECTROSCOPY ;M1, Q2 ; TIME
RESOLUTION ;M2 ; URANIUM ;Q1 ; LASER RADIATION ;QUANTITATIVE
CHEMICAL ANALYSIS.**

RESUMEN.

Se presenta una nueva geometría de excitación de la muestra para la determinación de trazas de Uranio en soluciones acuosas por el método de fluorimetría láser con resolución temporal. Este nuevo diseño se basa en la introducción de la radiación láser por la parte superior de la cubeta lo que permite el empleo de cubetas con sólo dos caras de cuarzo las cuales son más baratas y asequibles que las comúnmente usadas para este tipo de mediciones. Se determinan las condiciones óptimas de excitación y filtraje tanto espectral como temporal de la fluorescencia.

ABSTRACT.

At the present paper a new sample excitation geometry is presented for the uranium trace determination in aqueous solutions by the Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence. This new design introduces the laser radiation through the top side of the cell allowing the use of cells with two quartz sides, less expensive than commonly used at this experimental set. Optimization of the excitation conditions, temporal discrimination and spectral selection are presented.

INTRODUCCION .

La introducción de la fluorimetría láser con resolución temporal para la medición de trazas de uranio en solución acuosa ha hecho posible contar con una técnica potente tanto por el nivel de sensibilidad, capaz de detectar concentraciones tan bajas como 0.02 partes por billón (ppb), así como por la sencillez de su procedimiento, que en el caso de las muestras líquidas permite la medición directa. A su vez, esto ha permitido la simplificación del equipamiento requerido para tales propósitos y la disminución del tiempo necesario para el análisis de las muestras [1].

Las ventajas de esta técnica están basadas fundamentalmente en la combinación de tres elementos: un láser de nitrógeno como fuente potente de excitación pulsada, la resolución temporal como método de selección y la amplificación de la fluorescencia del uranio mediante la adición a la muestra de una solución amplificadora.

La resolución temporal está basada en el tiempo extraordinariamente largo de la fluorescencia del uranio, cuyo tiempo de vida es aproximadamente $50 \mu\text{s}$ y que en varios órdenes sobrepasa el tiempo de vida de otros tipos de fluorescencia los que no sobrepasan las decenas de nanosegundos. Este hecho permite hacer una selección temporal de la señal, que consiste en integrar la señal a partir del momento en que la fluorescencia de otras fuentes desapareció y por tanto la señal se corresponde únicamente con la fluorescencia del uranio. Este mecanismo permite reducir el fondo en varios órdenes.

El uranio en solución acuosa puede encontrarse de diferentes formas la más común de las cuales es el ion uranilo UO_2^{2+} . Este se caracteriza por absorber débilmente la radiación ultravioleta y por tanto la fluorescencia del mismo es pobre. Por este motivo a la muestra se le adiciona una solución amplificadora cuyo objetivo es formar un complejo altamente fluorescente además de servir como solución buffer lo que elimina las variaciones de la intensidad de la fluorescencia como resultado de las variaciones del pH de la muestra.

La aplicación de la fluorimetría láser con resolución temporal no solo requiere del desarrollo del láser si no de un know how en las demás áreas relacionada con la misma. Las condiciones en que la muestra es excitada, así como los parámetros de la selección espectral y temporal determinan en gran medida la sensibilidad del método y por tanto es necesario un estudio detallado de los mismos.

En el presente trabajo se estudia una nueva geometría para la excitación de la muestra que se basa en la introducción de la radiación láser por la parte superior de la cubeta, aprovechando la transparencia natural de la ventana de aire a la radiación ultravioleta. Esta geometría permite el empleo de cubetas con sólo dos caras de cuarzo en lugar de las tradicionalmente usadas con cuatro caras de cuarzo, las cuales resultan más frágiles y costosas. Utilizando este esquema se determinan las condiciones óptimas de excitación y filtraje tanto espectral como temporal de la fluorescencia.

MATERIALES Y METODOS.

Una muestra patrón de 20ng/ml (20ppb) es utilizada en todas las pruebas realizadas y fue preparada por disolución de U_3O_8 de alta pureza en ácido nítrico (HNO_3) según procedimiento estándar.

La solución amplificadora: Una solución de 0.05M de pirofosfato de sodio ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) y 0.4M de dihidrógeno fosfato de sodio ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) ajustado a pH 7.0 con NaOH se adiciona al patrón que va a ser medido para incrementar su fluorescencia.

Instalación experimental.

Como fuente de excitación se emplea la radiación ultravioleta (337 nm) de un láser de nitrógeno de flujo continuo con una frecuencia de repetición de 16 pulsos por segundo (fig 1).

El rayo láser se dirige por medio de un sistema de espejos (E) hacia la entrada de la cámara oscura después de pasar a través de un filtro ultravioleta (F1). Posteriormente se enfoca dentro de la cubeta por una lente (L).

La fluorescencia emitida desde la muestra pasa por un filtro (F2) para la selección espectral de la fluorescencia del uranio y finalmente es detectada por un fotomultiplicador (FM) que la convierte en una señal eléctrica, la cual es procesada y registrada por un sistema electrónico (S.E) concebido para ello. El sistema electrónico integra la señal recibida desde el fotomultiplicador con un tiempo de retardo de $30\mu s$ después del pulso láser y durante un tiempo de integración o ventana de aproximadamente $100\mu s$ [2]. Este proceso se repite para 64 pulsos consecutivos del láser. El resultado total de la integración se indica en un display.

Como variante alternativa para el registro de la información se emplea un osciloscopio digital "TRACE" que permite realizar el procesamiento de la señal de forma análoga al sistema electrónico, pero que tiene como ventaja la posibilidad de visualizar cada una de las señales enviadas desde el fotomultiplicador de manera independiente y la señal promedio de 64 pulsos recibidos; así mismo permite calcular la integral de la señal en cualquier intervalo de tiempo. Esto posibilita comprobar el trabajo del sistema de procesamiento

Procedimiento

Para evaluar la influencia de los parámetros que condicionan la medición se tomó como criterio la relación (S/S_0) donde S_0 es el valor de la medición de la fluorescencia de una muestra de 2.5ml de un patrón de 20ppb y S es el valor de la medición de la fluorescencia de esa muestra después de adicionarle 0.5ml de solución amplificadora. La proporción empleada entre los volúmenes de muestra y solución amplificadora es de 4:1 [3]. Teniendo en cuenta que una concentración 20ppb es fácilmente detectable por este método, la relación S/S_0 permite tener un criterio relativo sobre la influencia de cada uno de los aspectos que se pretenden optimizar. Como resultado, en cada caso, se toma el valor medio de una serie de 10 mediciones

Sistema óptico de enfoque.

En este trabajo se presenta la alternativa de introducir la radiación láser por la parte superior de la cubeta lo que permite el empleo de cubetas con sólo dos caras de cuarzo. Otra ventaja que tiene esta nueva geometría de excitación está relacionada con el hecho de que la trayectoria del rayo láser dentro de la muestra y, por tanto, la distancia óptica efectiva (D_{eff}) para la detección de la fluorescencia emitida es mayor (fig 2). Esto permite operar con menor potencia láser sin pérdida de sensibilidad. Sin embargo, para la puesta a punto de este sistema es necesario tomar en consideración la distorsión del rayo láser causada por el menisco, el cual actúa como lente divergente y puede provocar efectos negativos como la reflexión múltiple en las paredes de la cubeta si el rayo láser no incide perpendicularmente en el centro del menisco.

Otro efecto no deseado es la transformación que sufre la radiación láser, como resultado de la cual los rayos convergentes pueden variar la posición del foco, convertirse en rayos paralelos o pasar a ser rayos divergentes. Por otra parte, la variación de la columna líquida como consecuencia de la adición de la solución amplificadora provoca la variación de la posición del foco. Todas estas posibles alteraciones deben ser tomadas en cuenta para que no afecten la calidad de la medición.

A partir de estas exigencias y buscando garantizar la calidad del rayo a su paso por la muestra se realizan una serie de pruebas para seleccionar los parámetros tales como distancia focal de la lente de enfoque, la distancia entre el láser y la lente y la distancia entre el menisco y la lente.

Sistema de recolección de la fluorescencia

La efectividad de recolección de la fluorescencia emitida homogéneamente en todas direcciones es un factor importante cuando la señal eléctrica de la fluorescencia es equivalente al ruido del detector o de la electrónica, algo característico en la determinación de trazas. Sin embargo, en nuestro caso específico, esta tarea se complica por el hecho de que los elementos generadores de fondo se encuentran inmediatos a la zona estudiada.

Para garantizar una eficiente recolección de la fluorescencia emitida se probaron dos variantes. La primera opción consiste en un sistema óptico formado por una lente cilíndrica con distancia focal de -20 mm que permite abarcar un mayor ángulo de emisión, un filtro de banda para la selección espectral y una lente de enfoque en el área sensible del fotomultiplicador. De esta forma se pretende lograr la máxima recolección de la fluorescencia emitida por la muestra que está bajo la incidencia del rayo láser, descartando las radiaciones parásitas provenientes de las paredes de la cubeta o de otras posibles reflexiones.

En segundo lugar se opta por acercar lo más posible el fotomultiplicador al portacubeta colocando entre ellos sólo el filtro de selección espectral. Para reducir la detección de emisiones parásitas delante del portacubeta se coloca un diafragma que tiene aproximadamente las dimensiones de la trayectoria del rayo láser dentro de la cubeta.

En esta etapa del trabajo se utiliza para la selección espectral un filtro de banda de fabricación rusa que según sus características técnicas se corresponde con el espectro de emisión del uranio.

Dimensiones del diafragma.

Para reducir al mínimo la detección de interferencias parásitas, en la pared delantera del portacubeta se coloca un diafragma. La altura de este diafragma se selecciona la mayor posible, considerando que no fueran visibles al fotomultiplicador el fondo de la cubeta y la zona del menisco. El ancho del diafragma es estudiado con el objetivo de optimizar su valor y lograr la recolección máxima de la fluorescencia emitida por el uranio

minimizando la influencia de la fluorescencia de las paredes opacas de la cubeta. Se compara la relación S/S_0 para diferentes valores de este parámetro.

Selección del filtro óptico.

El espectro de emisión del uranio bajo la influencia de la radiación ultravioleta se caracteriza por tres picos en 494, 516 y 540 nm, respectivamente. Tomando en cuenta estos datos y considerando como importante fuente de interferencia el láser y los ácidos húmicos presente en las muestras de aguas naturales (fig 3), es necesario seleccionar un filtro que permita la separación espectral de la fluorescencia emitida por el uranio. La selección se realiza a partir de una serie de filtros de banda que, por sus características técnicas, responden a las exigencias (fig 4) [4].

Selección de los parámetros para la selección temporal

Este método se basa en la diferencia entre los tiempos de vida de dicha fluorescencia y la del uranio (fig 5) Mientras la fluorescencia que provoca el rayo láser decae rápidamente en pocos nanosegundos, después del pulso láser la fluorescencia del uranio se extiende durante decenas de microsegundos, por lo que, para el registro de la señal, se establece un tiempo de retardo a partir de pulso láser y la integración de dicha señal se realiza durante un tiempo de ventana de aproximadamente 100 μ s. Para el tiempo de retardo se toma como valor aproximado 30 μ s el cual es suficiente para evitar la detección de la fluorescencia azul de los ácidos húmicos, sustancias orgánicas que pueden estar presentes en las muestras de aguas naturales y que constituyen una importante fuente de interferencia

En este trabajo se realiza la optimización de los parámetros para la selección temporal de la señal con el objetivo de aumentar la sensibilidad de la medición minimizando la influencia de la fluorescencia que provoca la incidencia del rayo láser dentro de la cubeta.

RESULTADOS

Las pruebas realizadas con una serie de lentes permitió determinar los parámetros óptimos para el enfoque de la radiación láser en el interior de la muestra. La lente que mejor garantiza la calidad del rayo láser en su trayectoria a través de la muestra tiene una distancia focal de 75 mm y se coloca a una distancia de 60 mm después del láser y a 78 mm antes del menisco.

Como se puede apreciar en la Tabla1 el filtro ZH2C-1 es el que muestra mejores resultados. Los valores de la relación S/S_0 tan bajos obtenidos para las combinaciones con el filtro ZHC-17 se explica por el hecho de que este filtro que es el encargado de limitar el paso de la fluorescencia azul del ácido húmico fluoresce bajo la acción de la radiación ultravioleta, hecho este que descarta su empleo.

En la fig. 7 se muestra la relación S/S_0 en dependencia del valor del tiempo de retardo, para varios valores del tiempo de integración y vemos que, para un tiempo de retardo de 20 μ s se alcanzan los valores máximos de la relación S/S_0 .

Este parámetro puede estar sujeto a cambios en el caso de que en las muestras de aguas naturales estén presentes los ácidos húmicos. Por otra parte, a medida que disminuye el valor del tiempo de integración se logra mejorar la relación S/S_0 , sin embargo hay que tener en cuenta que la disminución de este parámetro implica una pérdida de señal que influye en el límite de detección de la medición por lo que se precisa lograr un consenso entre estos dos parámetros.

CONCLUSIONES.

Los trabajos realizados para la optimización de las condiciones de medición en la cámara oscura de la maqueta de un fluorímetro láser con resolución temporal para medir trazas de uranio en soluciones acuosas con un diseño nuevo para la excitación de la muestra, permiten concluir que:

1. Una lente de cuarzo con distancia focal de 75 mm colocada a 60 mm a partir de la salida del láser y a 78 mm anterior al menisco garantiza un enfoque eficiente de la radiación de excitación dentro de la cubeta. Es imprescindible que el rayo incida perpendicularmente en el centro del menisco.
2. Para la recolección de la fluorescencia emitida por la muestra después de ser excitada por la radiación láser resulta más práctico acercar al máximo el fotomultiplicador al portacubeta colocando entre ellos sólo un diafragma y el filtro de selección espectral.
3. Las dimensiones óptimas del diafragma son: 3-4 mm de ancho por 20 mm de altura.
4. Para la separación espectral de la fluorescencia emitida por el uranio se puede emplear un filtro verde de fabricación soviética ZhZC-1.
5. Los parámetros para la selección temporal de la fluorescencia del uranio deberán ser, para el caso del tiempo de retardo, de aproximadamente 20 μ s y de 90 μ s en el caso del tiempo de integración. Ambos parámetros podrán estar sujetos a cambios para mediciones en aguas naturales con alta concentración de ácidos húmicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. J.C. Robbins. Field technique for the measurement of Uranium in natural waters. CIM Bulletin 793 (May 1978). (61-67).
- [2]. Scintrex Instruction Manual, UA-3 Uranium Analyzer, Ontario, Canada, August 1978.
- [3]. M. Zapata, M. Pomares, I. Pupo. Determinación de Uranio en muestras minerales por fluorimetría láser. Documento no publicado. Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear. CEADEN. 1992.
- [4]. I. Pupo, J. Cuevillas, J. Estévez. Determinación de Uranio en muestras minerales y licores fosfóricos. CEAC-R 4491 1991

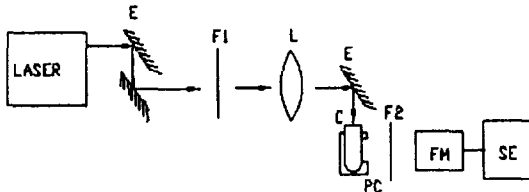


Fig. 1. Instalación experimental

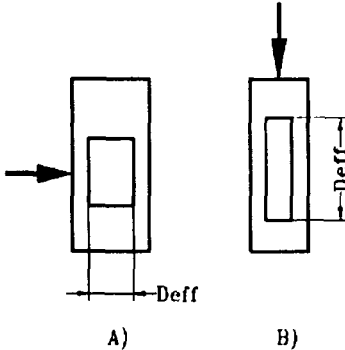


Fig. 2. Geometría utilizada para excitar la muestra.
A) Tradicional. B) Estudiada.

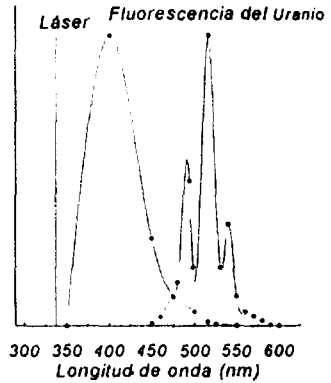


Fig. 3. Espectros de emisión de la fluorescencia de los ácidos húmicos y del Uranio en solución acuosa.

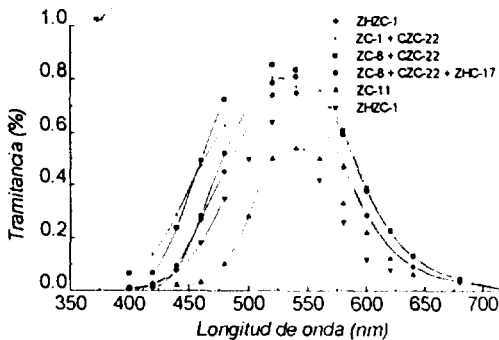


Fig. 4. Curvas de tramitancia de los filtros de banda para la selección espectral de fluorescencia del Uranio.

Filtros	Relación S/S ₀
ZHJC-1	2.49 ± 0.12
ZC-11	2.36 ± 0.15
ZC-8 + CZC-22	2.18 ± 0.12
ZC-8 + CZC-22 + ZHC-17	1.68 ± 0.14
ZC-1 + CZC-22	2.22 ± 0.15
ZC-1 + CZC-22 + ZHC-17	1.75 ± 0.19

Tabla 1. Valores de la relación S/S₀ para los filtros destinados a la selección espectral de la fluorescencia del Uranio

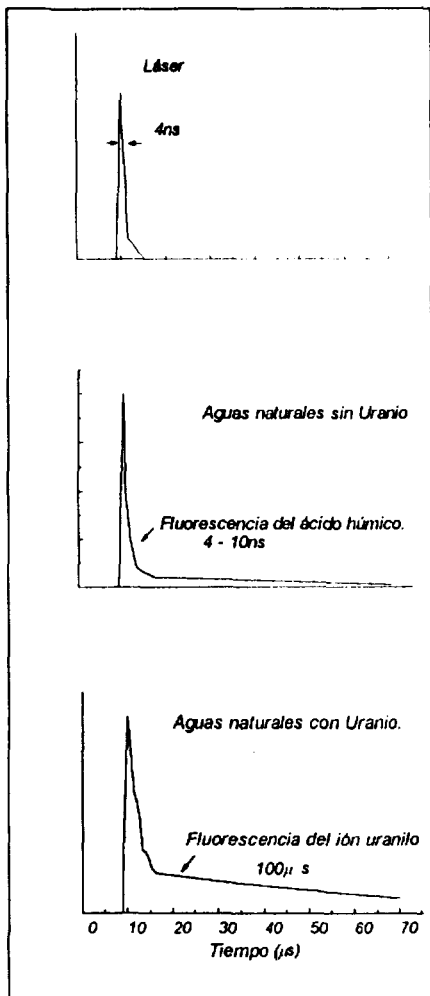


Fig.5 Diagrama temporal de la emisión de los ácidos húmicos y del Uranio.

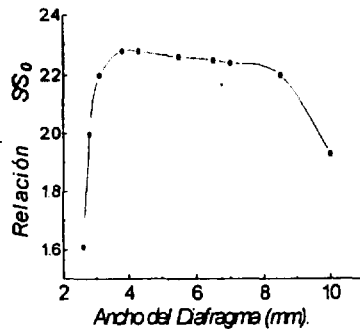


Fig. 6. Variación de la relación S/S_0 en dependencia del ancho del diafragma.

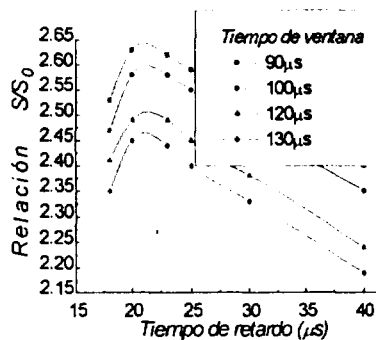
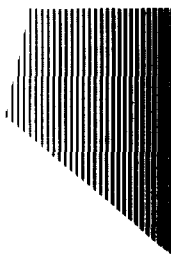


Fig. 7. Variación de la relación S/S_0 en dependencia del tiempo de retardo para diferentes tiempos de integración.



CIE

**CENTRO DE INFORMACION
DE LA ENERGIA NUCLEAR**

Calle 20 No. 4113 e/ 18A y 47, Playa

Tel.: 22-7527. Fax: 331188.

E mail: cien@ceniai.cu