

文章编号: 1007-4627(2016)01-0057-04

## 紫外脉冲荧光法测定微量铀的研究

郑新艳<sup>1</sup>, 周小娇<sup>2</sup>, 鲁霞<sup>1</sup>, 王晓彧<sup>1</sup>, 王铁山<sup>1</sup>

(1. 兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000;

2. 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

**摘要:** 紫外脉冲荧光法是一种通过液体激光来直接测定微量铀的方法。在采用紫外脉冲荧光法分析面包酵母吸附放射性核素铀后溶液剩余铀浓度之前, 研究了荧光增强剂、pH值、以及温度对微量铀浓度工作曲线的影响。结果表明: 当  $\text{pH} \geq 3$  时, 400  $\mu\text{L}$  荧光增强剂可以充分缓冲溶液, 不同 pH 值下测得的荧光计数基本保持恒定, 即待测溶液 pH 值不会影响铀浓度的测量; 随着温度的升高, 荧光计数近似线性下降, 并在室温 23.6  $^{\circ}\text{C}$  时得到了铀质量浓度范围为 0.1 ~ 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  的工作曲线。在此基础上研究了酵母菌对放射性核素铀的吸附作用, 为使吸附剂达到最高效利用, 对溶液 pH 值、吸附速率进行了批次实验, 并通过紫外脉冲荧光分析法进行测量, 发现达到吸附平衡所需的最短时间为 180 min, 吸附的最佳溶液 pH 值为 5.8 左右。

**关键词:** 激光荧光法; 铀; pH 值; 工作曲线; 生物吸附

**中图分类号:** TL824 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.33.01.057

### 1 引言

铀是自然界中原子序数最大的元素。由于铀裂变时放出巨大的能量, 在军事上铀主要用来制造核武器和核动力燃料, 民用方面可用作核电反应堆燃料。铀裂变产生的同位素及其射线具有广泛用途, 在工业上利用射线可实现生产自动控制、无损检查等; 在农业上可用于培育良种、防止病虫害等; 在医学上用于灭菌消毒、临床诊断及治疗; 在地质勘探工作中用来找矿等。这些用途都涉及铀的准确测量。此外, 核废料对于自然环境的放射性污染以及对人类的危害也使得微量铀的测定与分析技术日益受到关注。

微量铀的测定方法有分光光度法<sup>[1]</sup>、固体荧光法、液体激光荧光法等, 相比于其它两种方法, 液体激光荧光法是一种直接测定方法, 具有通用、灵敏度高和选择性强等特点<sup>[2-5]</sup>。铀在溶液中主要以  $\text{UO}_2^{2+}$  存在,  $\text{UO}_2^{2+}$  与加入的荧光增强剂络合, 形成一种荧光效率很高的单一络合物, 可以很好地吸收紫外光脉冲, 产生波长为 500, 522, 546 nm 的荧光, 并且量子产率一致, 在一定的铀浓度范围内, 这种荧光强度与溶液铀浓度成正比。该方法对铀的检测下限  $\leq 0.02 \mu\text{g}/\text{L}$ , 测量精度  $< 5\%$ 。

本文首先利用配置的标准铀溶液研究荧光增强剂量与荧光计数的关系, 确定加入的荧光增强剂量, 然后研究溶液 pH 值和温度对荧光计数的影响, 并做出了 WGJ-III 型微量铀分析仪测量微量铀浓度的工作曲线。

通过紫外脉冲荧光测量微量铀的方法, 我们对啤酒酵母处理核废液中的放射性核素铀做了详细的研究。生物吸附作为一种新兴的核废液处理方法, 与传统处理方法相比有选择性好、易获得、较廉价、限制小等优点。该方法逐渐引起人们的重视并成为当前最有前途的处理工艺。为使酵母菌在对放射性核素铀的处理过程中达到最佳性价比, 利用工作曲线分别对吸附速率、溶液 pH 值对吸附影响的批次实验进行铀浓度分析, 确定了达到吸附平衡所需的最短吸附时间和最佳吸附 pH 值。

### 2 试验部分

#### 2.1 实验过程

用 pH 为 2 的稀硝酸溶液将 1 g/L 的铀标准储备液逐级稀释成实验所需要的不同浓度的铀标准溶液, 微量铀分析性能研究实验中的样品溶液是取用适量 1 mg/L 的铀标准溶液及相应去离子水配置的 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  及 10  $\mu\text{g}/\text{L}$  的铀溶液。吸附研究则是在适量的 10 mg/L 铀标

收稿日期: 2015-03-11; 修改日期: 2015-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11275085);

作者简介: 郑新艳(1990-), 女, 山东潍坊人, 博士研究生, 从事微生物与放射性物质相互作用研究, E-mail: zhengxy13@lzu.edu.cn。

通信作者: 王铁山, E-mail: tswang@lzu.edu.cn。

准溶液与相应体积的去离子水及 0.06 g/L 的面包酵母溶液混合形成的铀浓度为 1 mg/L 的吸附体系中进行，本文的实验都采用批次实验，即每次实验的样品数为 12。测量过程：取待测的样品溶液及相应的去离子水加入石英比色皿，该过程也可以是一个稀释的过程，具体稀释倍数则由使用的铀溶液浓度决定。使用的比色皿的规格是 23 mm×13 mm×42 mm，将比色皿放入暗室内，点击样品测量键获得计数本底  $F_0$ ，加入荧光增强剂后测得计数  $F_1$ ， $F_1 - F_0$  与比色皿内的溶液铀浓度成正比。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 荧光增强剂对计数的影响

考虑到仪器最大量程为 20 μg/L，做出铀质量浓度为 20 μg/L 时  $F_1 - F_0$  随荧光增强剂量的变化关系，如图 1 所示。当 pH=2 时，无论加入的荧光增强剂量为多少，样品荧光计数都偏低；pH>3 时，在同一 pH 值下，随着荧光增强剂增多， $F_1 - F_0$  趋于一个稳定值，从图中可以得出，加入荧光增强剂达到 400 μL 时，计数值已经完全达到稳定，说明 400 μL 的荧光增强剂已经可以充分与溶液中的铀酰离子络合，为确保测量中铀酰离子的充分络合，在后续实验中荧光增强剂的加入量确定为 500 μL。

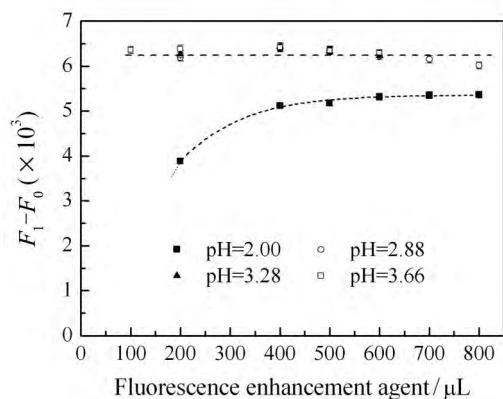


图 1 不同 pH 下，计数随荧光增强剂的变化关系

#### 3.2 pH 值对荧光计数的影响

测量铀浓度为 10 μg/L 标准溶液的荧光计数随 pH 值的变化。该标准溶液的初始 pH 值为 2.95，需要用极少量的 5, 1 mol/L 及 0.1 mol/L NaOH 调节其 pH 值依次为 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 后测量计数，记录不同 pH 值下对应的  $F_0$ ,  $F_1$  计数值并做出  $F_1 - F_0$  值随 pH 的变化关系如图 2 所示。由图 2 可以看出，pH 值在 3~11 范围内，样品荧光计数值  $F_1 - F_0$  基本保持恒定<sup>[6]</sup>，说

明溶液 pH 值并不影响荧光计数，这可能是由于荧光增强剂的缓冲效果。当加入石英比色皿内的溶液 pH 值在 3~11 之间时，都可以通过加入荧光增强剂缓冲至同一 pH 值。

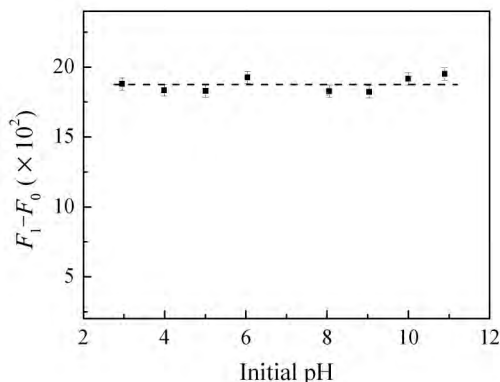


图 2  $F_1 - F_0$  值随溶液初始 pH 变化

#### 3.3 温度对荧光计数的影响

向石英比色皿中加入 50 μL 质量浓度为 1 mg/L 的铀标准溶液后迅速加入 4.95 mL 去离子水，去离子水是采用水浴的方法使温度由高到低缓慢变化，使用温度探头持续监测水温变化，发现去离子水的平均温度变化 < 0.6 °C/min，测量过程迅速、准确，各次测量始终确保在 3 min 内完成。实验测量出温度对荧光计数的影响如图 3 所示。可以看出，随着温度的升高荧光计数下降<sup>[7]</sup>，图中，两者显示出很好的线性关系。线性相关系数好于 0.99。

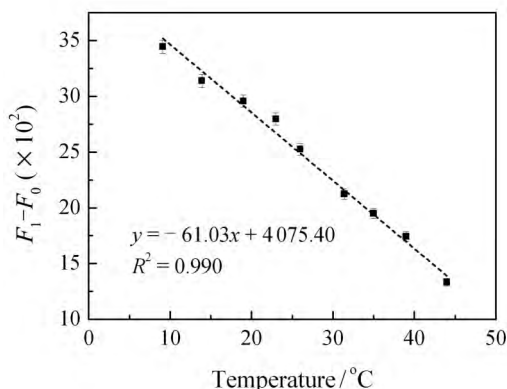


图 3 荧光计数随温度的变化

#### 3.4 建立铀浓度工作曲线

$UO_2^{2+}$  的水解与 pH 及其浓度相关。当 pH > 1.5 时， $UO_2^{2+}$  已开始水解，但是水解的程度很小，pH < 4 时， $UO_2^{2+}$  是主要的存在形态，约占 99%<sup>[8]</sup>，此后随着 pH 的增大，铀酰的水解程度增加， $UO_2^{2+}$  浓度下降。一般认为在 pH ≤ 4 时，铀在溶液中几乎完全是以铀酰离

子形态存在。荧光增强剂可以与铀酰络合成具有荧光效率很高的单一络合物, 因此, 我们做出  $\text{pH}=3$  时的铀浓度工作曲线。取不同体积的铀质量浓度为  $1 \text{ mg/L}$  的标准溶液, 加入  $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L HNO}_3$ , 使用去离子水定容至  $100 \text{ mL}$ , 得到  $\text{pH}$  约为  $3$ , 铀质量浓度为  $0.02 \sim 20 \text{ } \mu\text{g/L}$  的待测铀溶液。测量  $F_0$ 、 $F_1$  计数, 得铀浓度工作曲线如图 4 所示。若以  $\chi$  表示铀浓度,  $Y$  表示  $F_1 - F_0$  值, 则线性方程可表示为

$$Y = 211.74\chi. \quad (1)$$

可以看出, 特定  $\text{pH}$  下,  $F_1 - F_0$  与铀浓度呈现出很好的线性关系, 线性相关系数好于  $0.999$ 。在样品的配置中使用的去离子水的电导率低于  $0.05$ , 因此去离子水带来的促熄剂可以忽略, 另外, 实验中加入硝酸, 可以移除由氯离子、溴离子带来的促熄效应。但存在由非氯离子和溴离子引起的促熄效应时, 测得的计数不再是真实的铀荧光强度, 此时, 就要通过稳态荧光修正法进行修正<sup>[9-10]</sup>。

以上测铀浓度过程都需加入  $500 \text{ } \mu\text{L}$  的荧光增强剂, 该体积占样品体积的  $10\%$ 。在测量中并不考虑加入的荧光增强剂引起体积变化对样品浓度的影响, 因为对批次实验, 考虑该影响并没有意义。其次, 体积的变化给工作曲线斜率及荧光计数会有一个相同的修正系数, 通过计数与斜率两者的作比, 将这一修正系数恰好抵消, 因此, 加入荧光增强剂带来的稀释无需修正。

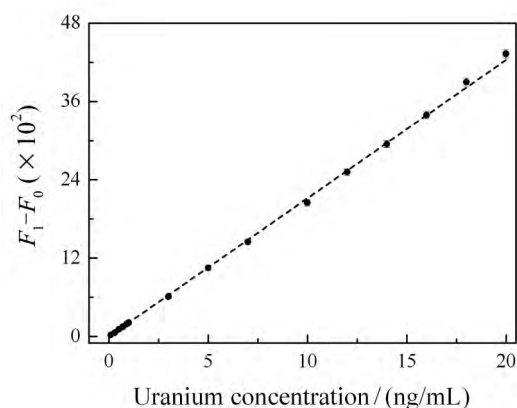


图 4 铀浓度工作曲线

### 3.5 酵母菌对放射性核素铀的吸附作用

采用紫外脉冲微量铀分析的方法研究了酵母菌对放射性核素铀的吸附作用, 为使吸附剂达到最高效率利用, 对溶液  $\text{pH}$  值、吸附速率进行了批次实验。图 5 为时间对酵母菌吸附铀的影响, 由图可以看出, 在酵母菌吸附铀分为前  $20 \text{ min}$  短时间的快速吸附和缓慢吸附两

部分, 当吸附时间达到  $180 \text{ min}$  时, 吸附系统基本达到平衡。图 6 展示了  $\text{pH}$  值对酵母菌吸附铀的影响。当  $\text{pH}$  值较低时, 吸附体系的吸附率随  $\text{pH}$  值的增加而升高, 当  $\text{pH}$  值达到  $5.8$  左右时, 吸附率达到最大值  $89\%$ 。此后, 吸附率急剧下降。PH 值能够影响细胞的质子化状态, 也决定着溶液中  $\text{U(VI)}$  的种态, 因此  $\text{pH}$  值对酵母细胞与放射性元素铀之间的静电作用存在明显的影响。

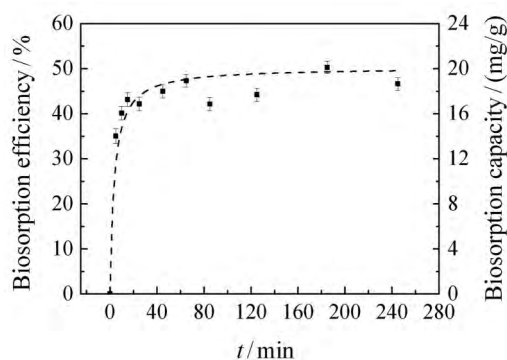


图 5 时间对酵母菌吸附铀的影响

$\text{U(VI)}=1 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=4.0 \pm 0.1$ ,  $I=0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

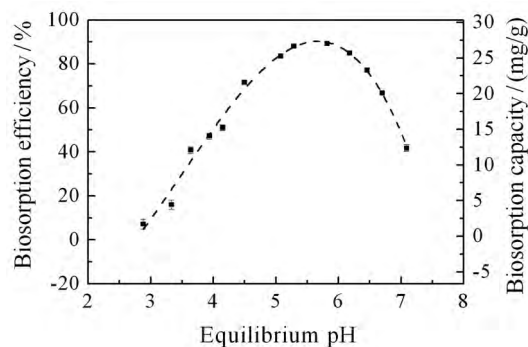


图 6  $\text{pH}$  值对酵母菌吸附铀的影响

$\text{U(VI)}=1 \text{ mg/L}$ ,  $I=0.01 \text{ mol/L NaNO}_3$ ,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ h}$ 。

## 4 结论

紫外脉冲荧光法是一种通过液体激光来直接测定微量铀的方法。相比于其它方法, 液体激光荧光法是一种直接测定方法, 由于其灵敏度高、抗干扰能力强、不需要化学分离的一系列优点, 使得该方法逐渐应用于水、生物、土壤、岩石矿物等方面, 并成为人们热衷的微量铀分析方法。本文探究了荧光增强剂、 $\text{pH}$  值、以及温度对微量铀浓度工作曲线的影响, 并获得了比较稳定的微量铀分析方法。荧光增强剂的合适添加量为  $500 \text{ } \mu\text{L}$ ,  $\text{WGJ-III}$  型微量铀分析仪适用于  $\text{pH}$  值为  $3 \sim 11$ , 此外在研究过程中要注意温度的影响以确保测量结果的准确性。在此基础上研究了酵母菌对放射性核素铀的吸附作用, 达到吸附平衡所需的最短时间和, 吸附的最佳溶液  $\text{pH}$  值。

## 参考文献:

- [1] GB6768-86, The Analysis Method of the Trace Uranium in Water. (in Chinese)  
(GB6768-86, 水中微量铀的分析方法.)
- [2] RATHORE D P S, KUMAR M. *Talanta*, 2004, **62**(2): 343.
- [3] GANESH S, KHAN Fahmida, HMED M K, *et al.* *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, **292**(1): 331.
- [4] RANI A, SINGH S. *Health Physics*, 2006, **91**(2): 101.
- [5] PREMADAS A, SRIVASTAVA P K. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, **242**(1): 23.
- [6] BAI Jing, ZHAO Liang, FAN Fangli. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2011, **33**(6): 321. (in Chinese)
- [7] CAMPEN W, BÄCHMANN K. *Mikrochimica Acta*, 1979(II): 159.
- [8] FAN Qiaohui. The investigation of radionuclides sorption on solid-water interface[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011. (in Chinese)  
(范桥辉. 放射性核素在固—液界面吸附行为研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.)
- [9] MAJI S, SUNDARARAJAN K, VISWANATHAN K S. *Spectrochimica Acta Part A*, 2000, **56**(7): 1251.
- [10] KUMAR S A, NIYOTI S, SHAILAJA S N, *et al.* *Talanta*, 2008, **77**(1): 422.

## Determination of Trace Uranium by the Method of Pulse Ultraviolet Fluorescence

ZHENG Xinyan<sup>1</sup>, ZHOU Xiaojiao<sup>2</sup>, LU Xia<sup>1</sup>, WANG Xiaoyu<sup>1</sup>, WANG Tieshan<sup>1</sup>

(1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

**Abstract:** The method of pulse ultraviolet fluorescence was employed to analyze the concentration of radioactive nuclide uranium after adsorbed by baker's yeast. Influences of fluorescent enhance reagent, pH value, and temperature on measurement of the concentration of trace uranium were investigated. The results showed that 400  $\mu\text{L}$  fluorescent enhance reagent was greatly enough to buffer the solution when  $\text{pH} \geq 3$  and the counts of fluorescence kept constant with the variation of pH, which indicates that the pH of solutions doesn't affect the determination of uranium concentration, moreover, the counts of fluorescence declined linearly as the increase of the temperature. In addition, the working curve of the determination of uranium concentration within 0.1  $\sim$  20  $\mu\text{g/L}$  was obtained when the temperature was 23.6  $^{\circ}\text{C}$ . On this basis, the adsorption of uranium by baker's yeast was studied. For the adsorption of radioactive nuclides of uranium by baker's yeast to achieve the best use, the batch experiments were carried out on the rate of adsorption and pH of solutions. The method of pulse ultraviolet fluorescence was used to measure and found that the minimum time required to reach adsorption equilibrium was 180 min and the optimum pH value of solutions was about 5.8.

**Key words:** pulsed ultraviolet fluorescence; uranium; pH value; working curve; biosorption

Received date: 11 Mar. 2015; Revised date: 22 Apr. 2015

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (11275085);

Corresponding author: WANG Tieshan, E-mail: tswang@lzu.edu.cn.