

影响铀-氟化钠熔珠荧光法精度的 某些物理-化学因素

揭必成 葛蕴淑

本文探索了影响铀-氟化钠熔珠荧光法精度的某些物理-化学因素,表明影响精度的主要原因在于严格控制烧制荧光珠过程中的火焰温度、过熔时间、退火、冷却、放置时间等条件。统一了熔珠的烧制操作后,获得了满意的结果。

铀-氟化钠熔珠荧光法具有高灵敏度、高选择性、设备简单及方法简便诸优点,是原子能工业及环境监测样品中测定微量铀最常用的方法之一。但通常获得的精度约为 $\pm 10\%$ 。我们的实验结果证实,影响精度的主要因素在于烧制荧光珠过程中某些条件的控制。本文简要叙述这些有影响的因素,工作过程中参阅了文献[1-4]。

实 验 部 份

一、试剂和设备 氟化钠:优级纯,如含有较大颗粒,应经过研磨再用。氟化锂:二级纯。硝酸铀酰:二级纯。铂丝:直径0.4毫米。瓷坩埚:25毫升。挂式酒精喷灯。秒表。WYG-1A光电荧光光度计(杭州光学仪器厂)。

二、实验方法概述 称取 100 ± 0.2 毫克氟化钠,放入25毫升瓷坩埚内,加标准铀0.5微克,用玻棒混匀,团块,把团块放在直径约 4 ± 0.2 毫米的铂环上,移入喷灯氧化焰中,使氟化钠在40~60秒内全部熔化,再持续过熔60秒,然后移出火焰,但在距火焰约1厘米的近旁退火15秒,最后远离火焰,在空气中冷却10分钟,测定荧光值。

以下试验均按此方法操作,只是改变其中一个条件,并观察其对荧光值的影响。

三、某些因素的影响

1. 火焰温度的影响 火焰温度高,氟化钠全部熔化所需时间短,反之,需时间较长。我们以氟化钠全部熔化所需时间来表示不同的火焰温度,并观察其影响,结果见表1。

表1 火焰温度的影响

熔 融 温 度	全部熔化所需时间, 秒	荧 光 值 范 围
高 温	25~30	54~57
中 温	40~60	59~62
低 温	80~120	61~63

结果可见,随火焰温度增高,荧光值降低。多次实验表明,以40~60秒内使氟化钠全部熔化的温度,所得结果较好。

2. 过熔时间的影响 这里指氟化钠全部熔化透明后,再持续熔融的时间。结果见表2。

表2 过熔时间的影响

过熔时间,秒	15	35	55	75	85	95	130	150
平均荧光值	55.4	59	64	66.3	67.3	68.5	45.5	44

表2结果可见,随过熔时间增加,起初荧光值上升,然后显著下降。实验中还观察到,过熔时间不足,结果的重现性较差(表3),而过熔时间在55~95秒以内,所得结果较好。

表3 不同过熔时间的精密度

过熔时间	熔融时间	平均荧光值 ±标准偏差*	相对标准偏差, %
不充分(12秒)	控制在40~60秒	54.7±4.2	±7.7
不充分(12秒)	不控制	52.3±7.7	±15.0
充分(60秒)	控制在40~60秒	60.7±1.4	±2.1

*9次测定结果。

3. 熔珠退火的影响 多次实验中观察到,不退火的荧光珠,因熔珠骤冷,表面出现微小裂纹,荧光值明显偏低。

4. 冷却时间的影响 结果见表4。

表4 冷却时间的影响

冷却时间,分	3	7	11	22
荧光值	54	57	60	60

表4结果可见,熔珠未经充分冷却即进行测量,荧光值偏低且不稳定;冷却10分钟后,结果稳定。

5. 放置时间的影响 氟化钠熔珠有吸湿现象。不同含铀量的熔珠,在不同相对湿度下放置不同时间。多次实验结果表明,空气相对湿度越小,荧光值越稳定;熔珠含铀量越小,荧光值越稳定。因此,冷却10分钟后即进行测量是适宜的。典型结果列于表5。

6. 氟化钠称量精度的影响 结果见表6。

称量精度控制在 100 ± 1 毫克以内,才不致引起较大误差。

7. 氟化钠剩余量的影响 这里指铀溶液虽已与准确称量的氟化钠粉末混合均匀,但未全部置于铂环上用以烧制荧光珠,在坩埚内有剩余量,结果见表7。

结果表明,氟化钠剩余量多,熔珠荧光值偏低。我们认为,氟化钠剩余量越多,熔珠就越小,熔珠的曲率半径就越小,与正常熔珠比较,在相同表面积上,曲率半径小的荧光

表 5 熔珠放置时间的影响

放置时间, 分	荧 光 值			
	0.008 微克铀 ^a	0.05 微克铀 ^b	0.4 微克铀	
10	16.5	73	42 ^c	43 ^d
20		71		
70	16.5		42	33
90		64		
130	16			
140			43	32
150		63		
200		60		
260		59		
335	16			
395	16			
445	16			
567			42.5	吸水太多无法测量

- a. 空气相对湿度约 83%，相对于荧光计的 E₂ 标准测量荧光值。
- b. 空气相对湿度约 80%，测量条件同 a。
- c. 空气相对湿度约 76%，相对于荧光计的 E₃ 标准测量荧光值。
- d. 空气相对湿度约 100%，测量条件同 c。

表 6 氟化钠称量精度的影响

氟化钠称量精度, 毫克	平均荧光值	荧光值之差	氟化钠称量精度, 毫克	平均荧光值	荧光值之差
100 ± 0.2	61.1	—	100 ⁻³ ₊₃	62.2 58.8	3.4
100 ^{-0.5} _{+0.5}	61.6 60.0	1.6	100 ⁻⁵ ₊₅	64.8 53.6	11.2
100 ^{-1.0} _{+1.0}	61.2 59.6	1.6			

珠放射出的荧光有较大发散，因而到达光电管的荧光强度较低。

8. 两种助熔剂的比较 均用 0.4 微克铀，空气相对湿度为 83%，结果见表 8。

实验中观察到，2% LiF + 98% NaF 助熔剂全部熔化时间较纯 NaF 助熔剂少 15 秒。表 8 结果表明，2% LiF + 98% NaF 助熔

表 7 氟化钠剩余量的影响
(加标准铀 0.4 微克)

氟化钠剩余量, 毫克	平均荧光值
5~10	40.7
1~3	48.5

表 8 两种助熔剂的比较

助 熔 剂	放置不同时间(分)后的荧光值				
	10	40	80	140	160
NaF	52	50	48	46	48
	56	54	52	51	51
2%LiF+98%NaF	60	59	58	57	60
	56	56	55	54	54

剂荧光强度较高,且因其吸湿性较纯 NaF 助熔剂小,荧光值较稳定。

参 考 文 献

- [1] 504厂剂量室编印“铀化学讲义”,内部资料。
- [2] 危联华,原子能,2,122(1966)
- [3] 李树棠等,空气中铀的快速分析,1974年(内部资料)
- [4] 陈国珍编,荧光分析法,科学出版社,179~180页,1975.

(上接第 336 页)

0.005 微居里。

本工作的源能谱和强度由姚历农同志指导和帮助测量。源的激发性能试验由北京地矿所梁国立等同志,北京 261 厂姚成荣等同志,桂林冶金地质研究所金润波同志,上海星星五金厂新产品试制组同志协助完成。中子发射率由冷瑞平等同志帮助测量。铍窗的焊接由曹盘年同志完成。赵宏伟同志参加了前期的工作,姚培元同志参加了部分焊接操作。在此一併致谢。

参 考 文 献

- [1] The Radiochem. Centre, Radioactive Low Energy Photon Sources, Technical Bulletin, 75/6.
- [2] F. E. Leyer et al., ORU-4335-1 (1973).
- [3] 清水雅美,原子力工业,22(5),29 (1976).
- [4] K. H. Ansell et al., Applications of Low-energy Gamma and x-ray Sources, Zeigler, Ed., Gordon and Breach, N. Y. 1970, p. 357—371.
- [5] R. S. Pressly, Application of Low-energy Gamma and x-ray Sources, Zeigler, Ed., Gordon and Breach, N. Y., 1970, p. 373—393.
- [6] L. E. Strain et al., ORNL-3335 (1962).
- [7] CEA-IRE-SoRIN, Radioactive Product (Catalogue), 1974.
- [8] 中国地质科学院地质矿产所,关于原子能研究所研制的²⁴¹Am 同位素源的使用报告(内部资料),1977.
- [9] 上海星星五金厂,关于²⁴¹Am 源的几个实验(内部资料),1976.
- [10] R. E. Niemeyer, ORNL-4427 (1969).
- [11] 大野明等, *Radioisotope*, 24(1), 805 (1975).
- [12] T. L. Markin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7(3), 290 (1958).