配位体 SO_4^{2-} 对激发态铀(VI)去活化的影响

王志麟* 杨 明 郑企克

(复旦大学激光化学研究室, 上海 200433)

关键词: 激发态铀酰离子 铀(VI)的发光衰减 发光寿命

近年来,随着激光、微弱信号测量以及瞬态测量技术等发展,对溶液中激发态离子的化学和物理行为的研究已日益受到人们的重视,激发态铀酰离子发光衰减的研究尤为活跃。Marcantonatos 等^[1-3]、Formosinho 等^[4]以及郑企克^[5]、王志麟^[6]等对高氯酸溶液中激发态铀酰离子的发光衰减过程进行了详细的研究,探讨了 ClO_4^- 溶液中 pH 等对激发态铀酰离子的发光衰减的影响,观察到了一定的 pH 条件下激发态铀(VI)的非单一指数衰减,并各自提出了不同的解释。值得提出的是,上述的一系列研究都是在高氯酸溶液中,其它体系中铀(VI)的发光衰减的研究进行得很少,报导则更少。1983 年 Joshi 等^[7]曾研究了 80K 时 SO_4^{2-} 阴离子对铀酰离子的非辐射跃迁的影响,认为激发态铀酰离子的非辐射跃迁和第一配位层内的水分子有关,以后未见有其它工作报导。

本文以输出波长为 337.1nm 的脉冲氮分子激光器为激发光源,通过瞬态测量技术,研究硫酸体系中平衡硫酸根浓度及铀浓度等对激发态铀酰离子发光衰减的影响。比较不同平衡硫酸根浓度时激发态铀(VI)的自猝灭速率常数及水猝灭速率常数,探讨配位体 SO_4^{2-} 离子对激发态铀(VI)去活化过程的影响及机理。

1 实验

1.1 实验装置

如以前工作^[5]所示,激发光源为自制的脉冲氮分子激光器,输出波长为 337.1nm,脉冲宽度为 5ns,单脉冲能量为 1mJ,重复频率为 1—5Hz,激光经石英透镜聚焦于样品池(四面透光低荧光石英比色皿)中,在与激光束成 90° 方向上收集铀(VI)的发光,经单色仪分光后由 GDB-53 光电倍增管接收。发光寿命的测定是由 BF-1 高速瞬态波形记忆分析仪(复旦大学科教仪器厂生产)进行。

样品池温度由超级恒温槽等组成的温度控制系统进行调控。本文所列实验均为 $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 进行。

1.2 工作溶液及试剂

铀的工作溶液先用纯化过的 UO_3 和等当量的 HClO_4 溶液配制成一定铀浓度的高氯酸铀

酰溶液, 然后根据实验要求进行稀释并加入一定量的硫酸铵溶液, 配制成不同铀浓度, 不同平衡硫酸根浓度的工作溶液。溶液中平衡硫酸根浓度按 H_2SO_4 的解离常数、硫酸铀酰的各级累积稳定常数, 以及铀浓度, 溶液酸度等计算得到。

溶液的酸度用高氯酸溶液进行调整。实验中每一溶液的离子强度通过加入一定量的高氯酸钠使维持在 $\mu = 1$ 。

所用试剂均为分析纯级, 早期工作已经表明, 实验条件下钠离子和铵离子的引入不影响铀(VI)的发光, 实验所用的蒸馏水均为二次重蒸水。

2 结果与讨论

2.1 激发态铀(VI)的发光寿命与平衡硫酸根浓度的关系

实验测定了铀浓度为 $1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5 - 3.0$, 平衡硫酸根浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 由 1.0×10^{-4} 到 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化时, 铀(VI)发光寿命 τ 的变化情况。实验结果表明, 当有 SO_4^{2-} 根阴离子存在时, 实验条件下激发态铀(VI)的发光衰减都呈单指数衰减。不同铀浓度条件下, 发光寿命 τ 随平衡硫酸根浓度 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的变化曲线的形状完全一致, 典型的结果如图 1 所示。可以看到, 曲线大致分成三个变化区域: 在 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 为 $1.0 \times 10^{-4} - 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加, τ 缓慢增加; 当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 超过 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, τ 急剧上升, 到 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右时, τ 的增加又逐渐平缓, 趋向一个常数。

图1 铀(VI)发光寿命及各级硫酸铀络离子的摩尔分数与 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的关系

Fig.1 Dependence of the luminescence lifetime (τ) and the molar fraction of uranyl complexes on the equilibrium concentration of sulphate
 $c_U = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$,
 1) UO_2^{2+} , 2) UO_2SO_4 ,
 3) $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, 4) $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$

图2 发光寿命 τ 与铀浓度 c_U 的关系

Fig.2 Stern-Volmer plots of $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$
 $(K = 1/\tau)$

- a) $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$
- b) $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 1.5$
- c) $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.0$

已知在硫酸溶液中, 铀酰离子可与硫酸根络合形成 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 等络离子, 并且随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加, 高级络离子所占的分数逐渐增加。图 1 中列出了根据硫

酸铀酰的各级络合物稳定常数计算得到的不同 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 时各级络离子的摩尔分数(图1虚线部分)。可以看到,随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加, τ 的变化曲线和高级络离子在溶液中所占的摩尔分数的曲线完全一致。在 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 较低时,水合铀酰离子及铀的低级络离子占主导地位,铀(VI)的发光寿命较短。随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加,铀酰离子与硫酸根所形成的高级络离子急剧增多,对应的 τ 也急剧增大,最后也趋向一个常数。

2.2 发光寿命与铀浓度的关系

实验分别测定了平衡硫酸根浓度为 1.0×10^{-3} 、 2.5×10^{-2} 以及 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铀(VI)的发光寿命与铀浓度关系。结果(图2)表明,随着铀浓度 c_U 的增加,寿命 τ 逐渐减小, $1/\tau \sim c_U$ 呈线性关系,并且随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加,直线斜率变小。

由图1可知,在 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中铀(VI)基本上以水合铀酰离子形式存在。因此这时激发态铀 $^*\text{U(VI)}$ 的自猝灭过程可以用下式表示

在 $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中 U(VI) 基本上以 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 形式存在。因此,这时自猝灭过程可由下式表示

对于上述两个猝灭过程,可由stern-volmer公式求得其猝灭速率常数 k_{00} 和 k_{33} 。

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_{i0}} + k_{ii} [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_i^{2i-2}] \quad (3)$$

$i = 0, 3$

从图2的直线斜率分别计算得到: $k_{00} = 5.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $k_{33} = 1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。显然,激发态三硫酸铀酰离子的自猝灭速率常数远小于激发态水合铀酰离子的自猝灭速率常数。由图2中随 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加,三条曲线斜率依次降低的事实,不难推断出,低级硫酸铀酰络离子 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 的自猝灭速率常数一定大于三硫酸铀酰离子而小于水合铀酰离子,这和实验测得的发光寿命随 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 增加而增加的结果是一致的。

2.3 激发态的水猝灭

硫酸溶液中,激发态铀(VI)存在着下列各个去活化过程:

(1) 激光激发过程

(2) 辐射去活化过程

(3) 无辐射去活化过程

(4) 水猝灭过程

(5) 铀酰离子及其络合物的自猝灭过程

上述各式中的 k_{ri} 、 k_{nr_i} 、 k_{qi} 和 k_{ji} 分别为各相应过程的速率常数。根据上述的各种去活化过程，可以推导出发光寿命 τ 的数字表达式

$$\tau = \frac{1}{\sum_{i=0}^3 L_i (k_{ri} + k_{nr_i}) + \sum_{i=0}^3 L_i k_{qi} c_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_{j,i=0}^3 L_j k_{ji} c_{\text{U}}} \quad (9)$$

其中

$$L_i = \frac{a_i [\text{SO}_4^{2-}]^i}{1 + a_1 [\text{SO}_4^{2-}] + a_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + a_3 [\text{SO}_4^{2-}]^3} \quad (10)$$

式(10) L_i 即为 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_i^{2i-2}$ 的摩尔分数， a_i 为各级络离子的累积生成常数。

当 $c_{\text{U}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{SO}_4^{2-}] = 0$ ， $\text{pH} = 1$ 时，铀(VI)基本上以 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 存在，实验测得的表观寿命为 $2.5 \mu\text{s}$ ，它代表了 $^*\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的发光寿命 τ_0 ，即 $\tau_0 = 2.5 \mu\text{s}$ 。由式(9)可得。

$$1/\tau_0 = k_{r_0} + k_{nr_0} + k_{q_0} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{00} c_{\text{U}} \quad (11)$$

当 $[\text{SO}_4^{2-}] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，铀(VI)主要以 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 形式存在，实验测得的表观寿命为 $17 \mu\text{s}$ 。可以认为，它代表了 $^*\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 的发光寿命 τ_3 ，即 $\tau_3 = 17 \mu\text{s}$ 。同样由式(9)可得

$$1/\tau_3 = k_{r_3} + k_{nr_3} + k_{q_3} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_{33} c_{\text{U}} \quad (12)$$

由于各级硫酸铀酰的本征辐射跃迁速率 k_{ri} 和 k_{nr_i} 主要与 O—U—O 有关。因此可以近似地认为： $k_{r_0} \approx k_{r_3}$ ， $k_{nr_0} \approx k_{nr_3}$ 。由图 2 已经得到 $k_{00} = 5.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $k_{33} = 1.5 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $c_{\text{U}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，代入式(11)和式(12)，可得

$$k_{r_0} + k_{nr_0} + k_{q_0} = 4.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{r_3} + k_{nr_3} + k_{q_3} = 0.57 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

则，

$$k_{q_0} - k_{q_3} = 3.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

由此可知，水对激发态水合铀酰离子的猝灭比对三硫酸铀酰的猝灭要大得多。至少， k_{q_0} 约是 k_{q_3} 的 7 倍以上，同时由上面的结果还可以看到，溶液中水分子对 $^*\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的猝灭作用大大地强于激发态铀酰离子的本征辐射和无辐射跃迁，至少 k_{q_0} 是 $(k_{r_0} + k_{nr_0})$ 的 6 倍以上。

2.4 配位体对激发态铀去活化影响

已知铀(VI)在水溶液中主要以六水合铀酰离子 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 形式存在。25℃时，水分子在铀酰离子配位层内的寿命约为 $0.8 \mu\text{s}$ [8]，实验测得的激发态水合铀酰离子的寿命 τ 为 $2.5 \mu\text{s}$ ，这表明配位水分子的交换速率大于激发态铀的去活化速率。因此可以认为，水猝灭主要是发生于铀酰离子配位层的水分子。激发态铀酰把能量传递给配位水分子，后者与溶液中的水分子进行交换而去活化。随着硫酸根浓度的增加，配位层内的水分子逐渐为硫酸根所取代，从而水分子的去活化作用减弱，也即

$$k_{q_0} > k_{q_1} > k_{q_2} > k_{q_3}$$

当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 为 $1.0 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液中主要是 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_9^{2+}$,随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 增加, UO_2SO_4 的量开始增加,即水合铀酰离子的摩尔分数 L_0 逐渐减小, UO_2SO_4 的摩尔分数 L_1 逐渐增加(见图1虚线部分)。由于:

$$k_{q_0} > k_{q_1} > k_{q_2} > k_{q_3}$$

$$k_{00} > k_{11} > k_{33}$$

$$k_{r_1} \approx k_{r_j}, k_{nr_1} \approx k_{nr_j}$$

因此,式(9)的分母项由最大值缓慢地变小,于是 τ 由最小值开始缓慢上升。

当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 超过 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,随着 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的增加, L_0 急剧下降, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 的摩尔分数 L_2 、 L_3 逐步增加,特别是 L_3 急剧增加。由于 $k_{q_0} \gg k_{q_3}$, $k_{00} \gg k_{33}$,因此式(9)分母项由最大迅速降到最小, τ 值就急剧上升。

当 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后,这时溶液中 L_0 、 L_1 、 L_2 依次趋向于零, L_3 也趋向饱和,故分母变化不大,从而使 τ 的变化变缓,渐趋饱和。这和实验结果是完全一致的。

参 考 文 献

- 1 Marcantonatos M D. *Inorg. Chim. Acta.*, 1978, 26, 41
- 2 Deschaux M, Marcantonatos M D. *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 63, 283; 1975, 25, 316
- 3 Marcantonatos M D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 1979, 76, 1693
- 4 Formosinho S J, Miquel M G, Burrows H D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*, 1984, 80, 1717; 1984, 80, 1735; 1985, 81, 49
- 5 郑企克、王志麟、潘循哲、谈育星, *化学学报*, 1988, 44, 900
- 6 王志麟、郑企克、吴书强, *物理化学学报*, 1990, 6, 139
- 7 Joshi G C, Dangwal G C, Pant D D, Tripathi H B. *Chem. Phys. Lett.*, 1983, 96, 167
- 8 Moriyasu M, Yokoyama Y, Ikeda S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39, 2211

THE EFFECTS OF COMPLEX FORMATION ON THE DEACTIVATION OF ELECTRONICALLY EXCITED URANYL IONS

Wang Zhilin* Yang Ming Zheng Qike

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433, China)

ABSTRACT

The dependence of the luminescence decay of electronically excited uranyl ions on the concentrations of uranium and sulphate in aqueous solution has been investigated with a pulsed nitrogen laser as a light source and a programmable transient recorder for lifetime measurements. Single exponential decay of the Luminescence is observed. The deactivation process of the excited uranyl ions should include radiative, nonradiative, water quenching and uranium self quenching and the measured luminescence

scence lifetime indicates the result of all these processes. The Luminescence lifetime of uranyl ions increases with increasing concentration of sulphate and becomes constant when the equilibrium concentration of sulphate reaches $3.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The dependence of the Luminescence lifetime is similar to that of the $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ formation. This phenomenon can be interpreted in terms of the fact that in aqueous solution uranyl ions exist as aquo-uranyl ions. As the concentration of sulphate increases the water molecule of hydrated uranyl ions will be replaced by sulphate ions via complex formation, and the quenching of excited uranyl ions by water is reduced. The self quenching and the water quenching rate constants of $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ are estimated. Based on the experimental results a model for the deactivation mechanism of excited uranyl ions in sulphate solution is proposed.

Keywords: Excited Uranyl ion, Luminescence decay of Uranium(VI), Luminescence lifetime

欢迎订阅中国科协报

《中国科协报》是中国科学技术协会主管和主办的报纸，是中国科协指导工作、交流经验、研讨政策、传播信息、反映科技人员的意愿的新闻媒介。其宗旨是：发挥全国各级科技群众团体的优势，依靠广大会员和科技工作者，宣传“科学技术是第一生产力”的重要思想，宣传尊重知识、尊重人才的社会风尚，宣传科技社会团体的功能和作用，促进科学技术的繁荣和发展，促进科学技术的普及和推广，促进科学技术人才的成长和提高，为经济振兴、科技进步和社会发展作出贡献。

读者对象是：各级科协和学会（协会、研究会）干部和从事科普工作的人员，各级各类学会会员，各个领域从事科研、生产的科技人员和管理人员，高等和中等学校师生，一切关心科技事业发展和科协工作的党政领导干部、行政管理干部和社会各界人士。

《中国科协报》对开四版，采用计算机激光照排和胶版印刷，每周四出版。全国公开发行，国内邮发代号 1-179，读者可及时到当地邮局订阅。如在当地邮局订阅有困难，请直接汇款至本社经理部。本报月价 1.08 元，季价 3.24 元，全年 12.96 元。另请加订报款的 15% 为邮费。

本社地址：北京市海淀区学院南路 86 号

联系人：冷艳玲

邮编：100081

电话：8318877-496