

# Studium speciace uranových iontů pomocí fluorescenční spektroskopie s časovým rozlišením

Václav Parchaňský\*, František Batysta\*\*

\*Gymnázium Ostrava - Zábřeh, vparchansky@gmail.com

\*\*Gymnázium J. V. Jirsíka, xibaty@quick.cz

## Abstrakt:

Úloha je zaměřená na studium časově rozlišených fluorescenčních spekter volného uranylu a jeho hydroxokomplexu. Výsledky lze použít k identifikaci uranylových komplexů při nízkých koncentracích, jejich stanovení a speciaci.

## 1 Úvod

Výzkum speciace uranových(VI) iontů v roztocích je důležitý pro studium procesů v úložističích vyhořelého jaderného paliva. Studium speciace vyžaduje dostatečně citlivou metodu, která umožňuje detekci nízkých koncentrací hluboko pod mezí rozpustnosti. Časově rozlišená fluorescenční spektroskopie, jež využívá pro detekci charakteristické fluorescenční spektra uranových komplexů, je vhodnou metodou.

V tomto miniprojektu jsme se zabývali spektrálním popisem volného uranylového iontu ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) spolu s jeho hydroxokomplexem  $[\text{UO}_2(\text{OH})]^+$ .

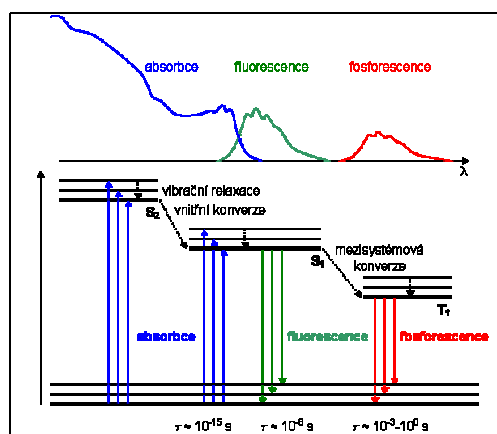
## 2 Principy metody

### 2.1 Fluorescence

Fluorescence je emise fotonu při přechodech z excitovaného elektronového stavu do stavu základního. Excitovaný stav je singletní, elektron na vyšším energetickém orbitalu má opačný spin, než druhý elektron v základním stavu. Návrat do základního stavu nevyžaduje změnu spinu, je tudíž kvantově mechanicky povolen, čemuž odpovídá doba života fluorescence  $10^{-8}$ s.

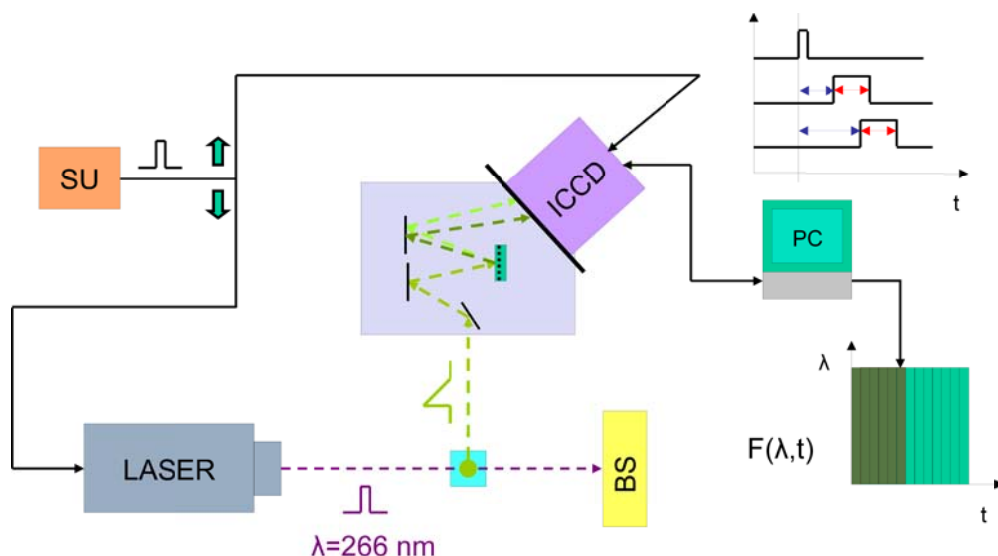
### 2.2 Uspořádání experimentu

Jako excitační zdroj byl použit Nd:YAG laser, poskytující pulzy o vlnové délce 266nm, energii okolo 200mJ a trvání 5ns. Výstupní výkon laseru byl paralelně monitorován měřičem výkonu FieldMax II pro účely korekce nestability výkonu laseru. Paprsek



Obr. 1: Schéma zářivých a nezářivých přechodů mezi elektronově vibračními stavy složité molekule (forma Jablonského diagramu).

laseru byl směřován do kyvety o délce 10mm, která byla udržována při konstantní teplotě 25°C. Fluorescence v kyvetě byla pomocí čoček zaměřena na vstup spektrografu, získané spektrum bylo detekováno ICCD kamerou. Časové rozlišení bylo dosaženo synchronizací kamery s laserovými pulzy.



Obr. 2: Uspořádání experimentu

### 2.3. Materiály

Zkoumané roztoky byly získány zředěním předem připraveného roztoku uranylových ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) kationtů a chlorečnanu draselného. Roztoky měly koncentraci uranulu rovnu  $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . pH roztoků bylo 1,04 a 3,24.

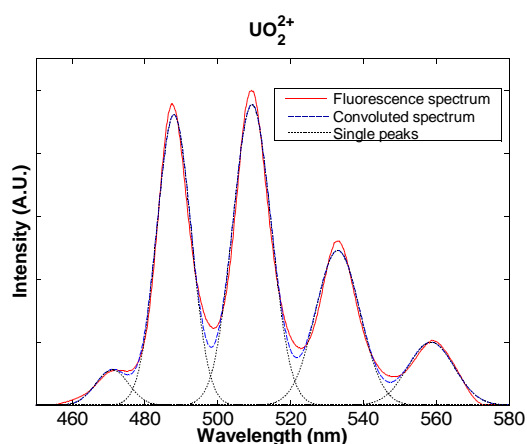
### 2.4. Způsob vyhodnocení výsledků

Fluorescenční spektrum bylo matematicky modelováno jako součin dvou funkcí, funkce času ( $T(t)$ ) a funkce vlnové délky ( $L(\lambda)$ ).

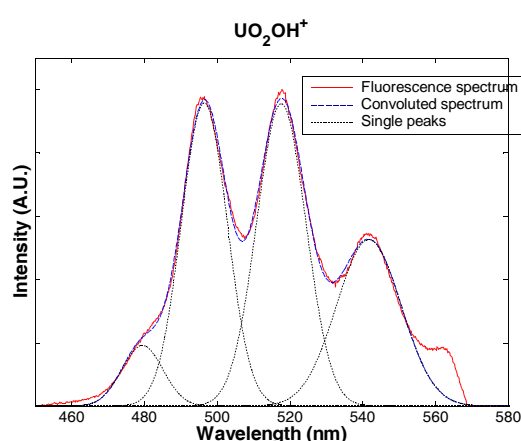
$$F(\lambda, t) = L(\lambda)T(t) = \sum_k L_k(\lambda)T_k(t) = \sum_k \sum_i \underbrace{\frac{P_{ki}}{\tau_k \sigma_{ki} \sqrt{2\pi}}}_{\lambda} e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{ki})^2}{2\sigma_{ki}^2}} \underbrace{e^{-\frac{t}{\tau_k}}}_{t}$$

Pro každý komplex  $k$  je funkce vlnové délky popsána jako součet Gaussových křivek, které stejně exponenciálně klesají s časem.  $L_k$  byly naměřeny odděleně, na základě znalosti závislosti zastoupení komplexů na pH a rozdílné střední doby života fluorescence. Nelineární fitací byly pro jednotlivá naměřená spektra  $L_k$  získány parametry Gaussových křivek. Spektra  $L_k$  byla dále použita pro dekonvoluci složených spekter, umožňující tak kvantitativně zjistit zastoupení jednotlivých složek. Střední doba života  $\tau_k$  byla taktéž zjištěna aplikací nelineární fitace na časově rozlišené spektrum. Analýza dat byla provedena v programovém prostředí MATLAB.

### 3 Výsledky



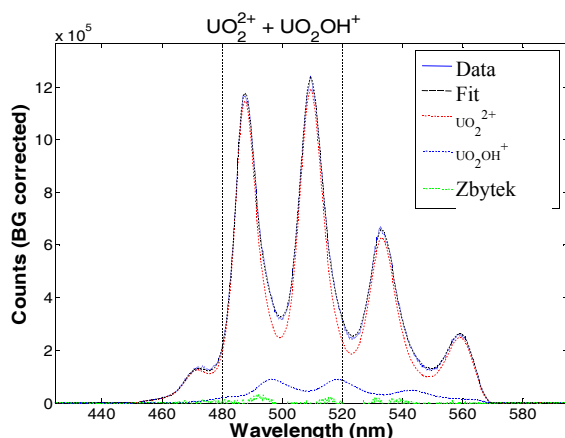
Obr. 3a: Fluorescenční spektrum  $UO_2^{2+}$



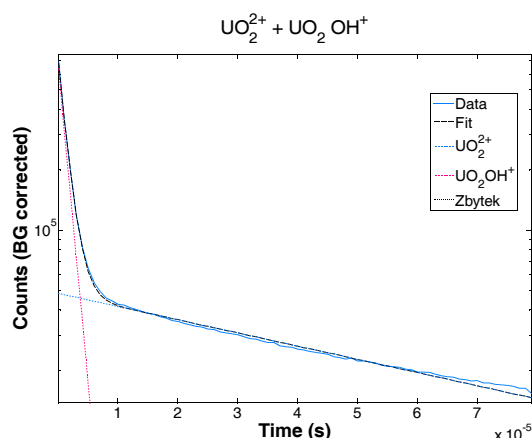
Obr. 3b: Fluorescenční spektrum  $UO_2OH^+$

Obr. 3a zobrazuje fluorescenční spektrum  $UO_2^{2+}$ , které bylo získáno z roztoku o pH 1,04, spektrum bylo fitováno pomocí pěti Gaussových křivek. Obr. 3b zobrazuje fluorescenční spektrum  $UO_2OH^+$  z roztoku o pH 3,24. Spektrum bylo modelováno pomocí čtyř křivek. Parametry nastavení kamery jsou spolu s výsledky fitování shrnuty v tabulce.

	$UO_2^{2+}$	$UO_2OH^+$
<b>Parametry kamery</b>	zpoždění: 0,2 $\mu$ s integrační doba: 4 $\mu$ s	zpoždění: 40 $\mu$ s integrační doba: 240 $\mu$ s
<b>Poloha středů píků <math>\lambda_{ki}</math></b>	471 nm, 488 nm, 509 nm, 533 nm, 559 nm	479 nm, 496 nm, 518 nm, 542 nm



Obr. 4a: Rozklad fluorescenčního spektra ve vlnové délce



Obr. 4b: Rozklad fluorescenčního spektra v čase

U roztoku o pH 3,24 bylo při nastavení parametrů kamery: zpoždění: 0,2 $\mu$ s a integrační doba: 240 $\mu$ s, získáno složené spektrum. Pro charakterizaci zastoupení jednotlivých komplexů bylo spektrum rozloženo metodou nejmenších čtverců:  $L(\lambda) = a.L_{UO_2^{2+}} + b.L_{UO_2OH^+}$ , viz obr. 4a. Dále byla získána kinetická série se stejnými parametry zpoždění a integrační dobou a krokem 1 $\mu$ s. Získané spektrum bylo integrováno na intervalu vlnových délek 480-520nm a rozloženo na sumu dvou exponenciál: . Výsledky obou metod jsou porovnány v tabulce:

	<i>Rozklad ve vln. délce</i>	<i>Rozklad v čase</i>	
$\text{UO}_2^{2+}$	$a = 6,3 \cdot 10^5 (\text{a.u.})$	$\tau_1 = 1,4 \mu\text{s}$	$a = 6,6 \cdot 10^5 (\text{a.u.})$
$\text{UO}_2\text{OH}^+$	$b = 5,8 \cdot 10^4 (\text{a.u.})$	$\tau_2 = 66 \mu\text{s}$	$b = 4,8 \cdot 10^4 (\text{a.u.})$

## 4 Závěr

Při práci na miniprojektu jsme se seznámili s Nd:YAG laserem, ultra rychlou ICCD kamerou a programovým prostředím MATLAB. Získali jsme charakteristická fluorescenční spektra uranylu a jeho hydroxokomplexu. Pomocí nelineárního fitování jsme určili hlavní fluorescenční vlnové délky těchto komplexů a jejich střední doby života. Také jsme stanovili zastoupení jednotlivých komplexů pomocí rozkladu jednak ve vlnové délce a také v čase. Oba výsledky se shodují.

## Poděkování

Děkujeme našim profesorům za laskavé doporučení, organizačnímu výboru Fyzikálního týdne, obětavému supervizorovi panu Mgr. Aleši Vetešníkovi, Ph. D. za trpělivost, panu Svobodovi, bez něž by tato akce nevznikla, nadaci ČEZ za finanční podporu fyzikálního týdne a v neposlední řadě FJFI ČVUT za uspořádání této akce.

## Reference:

- [1] Lakowicz Joseph R. – Principles of Fluorescence Spectroscopy – 1983 – Plenum Press
- [2] Christian Moulin, Ivan Laszak, Valérie Moulin, Christian Tondre – Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence as a unique Tool for Low Level Uranium Speciation – 1997 – Society for Applied Spectroscopy
- [3] Zdeněk Fišar. Fluorescenční spektroskopie v neurověděch. URL: <http://www1.lf1.cuni.cz/%7Ezfišar/fluorescence/Default.htm> [cit. 2007-06-19]