

氯化氙激光诱导铈的氧化分离反应

周政卓 邱明新

(上海激光技术研究所)

黄赛棠 毕琦秀 顾加俚 李方琳 史济良

(中国科学院上海有机化学所)

XeCl laser induced oxidation reaction of cerium separation

Zhou Zhengzhuo, Qiu Mingxin

(Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai)

Huang Shaitang, Bi Qixiu, Gu Jiali, Li Fangling, Shi Jiliang

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

提要: 本文研究用 308 nm XeCl 准分子激光诱导氧化反应分离铈, 用 X 射线荧光光谱的相对值作定量标定, 获得了各种溶液参量下铈的分离速率。在铈与镧的混合液中获得分离系数 $\beta = 5.6$ 。

关键词: 激光诱导, 铈, 分离速率

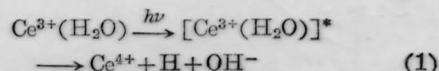
一、引言

激光给光化学开辟了广阔的新领域, 被用于激光化学的各个领域如激光化学动力学研究、同位素分离与物质提纯以及激光诱导化学反应。本文对稀土元素铈的分离氧化还原过程进行了研究, 采用 X 射线荧光光谱作定量分析。铈元素在液相, 由于在 308 nm 激光作用下, 引起光诱导氧化反应远比其他镧系元素显著, 这是由 $4f-5d$ 电子跃迁引起的, 其能量相当于 308 nm XeCl 准分子光子的能量。激光诱导氧化还原化学反应的方法还适用于其它类似的同位素分离包括核废料的处理等技术, 因此有一定的价值。

通常, 激光氧化还原分离元素的方法可分为沉淀法和溶液萃取法二种方法^[1]。光化学沉淀方法产物均匀, 纯度高, 且过程便于控制及分析。本文报道的铈氧化反应, 也正是通过光化学手段产生 Ce 的化合物沉淀, 从而使得把铈从与其它稀土元素混合物中分离出来成为可能。

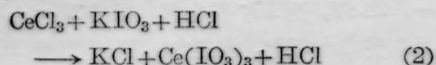
二、实验结果与分析

使用三价 Ce 的水溶液离子, 在紫外光源的照射下, 可发生下列的光氧化反应:

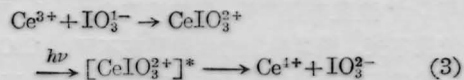


这里, 紫外光先将基态三价铈离子与水的络合物从 $4f$ 激发到 $5d$ 能带, $5d$ 电子进一步解离, 发生氧化形成四价离子。

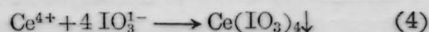
但是, 反应方程(1)中, 因 $[\text{Ce}^{3+}(\text{H}_2\text{O})]^*$ 会很快通过与周围分子的碰撞, 猝灭激发能, 同时生成的 Ce^{4+} 也会被 H 自由基还原消失, 仍恢复至三价离子 Ce^{3+} 。所以该光氧化反应应在 KIO_3 酸溶液中进行, 生成 $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ 可大大提高先氧化产率, 反应过程如方程(2)、(3)和(4)所示。



$\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ 有很高的溶解度, 且在酸溶液中 Ce 离子与碘酸根络合:



紫外光子将此络合物激发, 然后如(1)那样 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} :



实验中 XeCl 准分子激光输出在 40~80 mJ 范

围。重复率每秒2次。输出光束经过凸透镜 L_1 ($F_1=65\text{ cm}$)以及柱面透镜 L_2 ($F_2=4.5\text{ cm}$)会聚后,透过反应池的石英窗进入溶液。调节二个透镜以及和样品池的相对位置,可改变激光照射的能量密度(从 $0.1\text{ J/cm}^2\sim 1.5\text{ J/cm}^2$),每次实验激光的照射能量在几+~几百J范围,反应池内含2ml溶液,由于本文主要是对铈的光诱导氧化反应进行研究,故大部分实验在溶液中未用稀土的混合物,仅采用铈的氯化物 CeCl_3 ,以减小XFS分析误差。为了增加溶液在反应过程中的均匀性,采用在溶液中吹氮气的方法搅拌。

本文因溶液样品经光照后得到的是沉淀物,且数量有限,所以采用滤纸片法收集。

图1给出了不同 KIO_3 浓度下,铈的相对沉积速率。相对沉积速率是沉积量除以脉冲数和每脉冲的激光能量,即单位能量的308nm引起的沉积量。

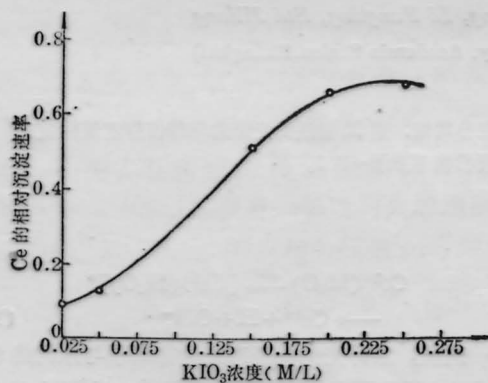


图1 不同 KIO_3 浓度铈的沉积速率
HCl: 2 M/L; CeCl_3 : 0.02 M/L
溶液: 2 ml; 激光剂量: 120 J。

随着溶液中 IO_3^- 浓度的提高,反应不断朝着增强 Ce^{3+} 氧化而减少 Ce^{4+} 还原的方向,建立起新的光化学平衡态,使更多的Ce被沉积出来。我们知道,基态的 Ce^{3+} 在HCl溶液中氧化势能为 $E_0=-1.28\text{ eV}$,而 IO_3^- 作为氧化剂其 $E_0=+1.1\text{ eV}$,不足以使 Ce^{3+} 氧化。但是如方程(3)那样, IO_3^- 可以从4f到5d激发能带的 Ce^{2+} 氧化,达到分离的目的。当 KIO_3 浓度大于0.2ML后,出现饱和趋势,这可能与 Ce^{3+} 浓度未变有关。保持溶液中的HCl及 KIO_3 浓度不变,图2给出的曲线是在不同的 CeCl_3 浓度下的铈沉积速率关系。按照方程(2)、(3)可知,在溶液中,三价Ce离子首先与 IO_3^- 根络合,被紫外光子激发之后,再被 IO_3^- 氧化成四价离子。所以,只要溶液中有足够多的 IO_3^- 离子与之络合,则铈的分离量应该随溶液中 CeCl_3 浓度增加而增加,这一趋势

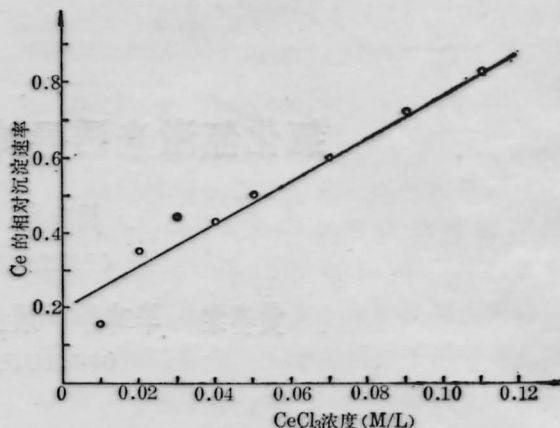


图2 不同 CeCl_3 浓度下铈的相对沉积量
HCl: 2 M/L; KIO_3 : 0.1M/L; 溶液: 2 ml;
激光剂量: 120 J。

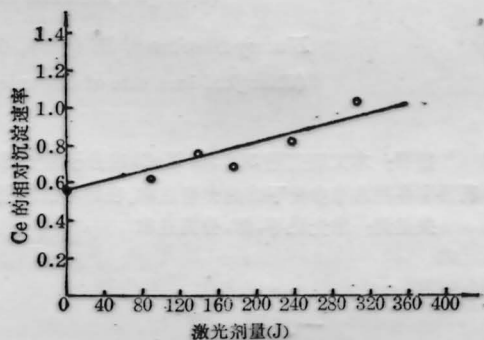


图3 在不同能量的激光照射下的铈沉积速率曲线
 CeCl_3 : 0.04 M/L; KIO_3 : 0.1 M/L; HCl:
2 M/L; 溶液: 2 ml; 激光能量密度: 0.53 J/cm^2 。
 CeCl_3 : HCl: $\text{KIO}_3=0.04:2:0.1$

在图2中已充分体现出来。

在同样的激光条件下,保持溶液的配比不变,激光的不同功率密度对产率也有较大的影响,见图4。图中,激光功率密度的变化范围在 $0.1\sim 1.4\text{ J/cm}^2$,而随着功率密度的提高,铈的沉积量呈下降趋势。在

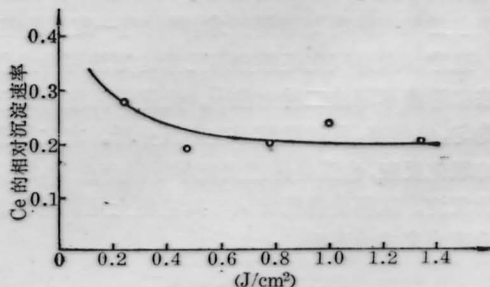


图4 不同激光功率密度对产率的影响
 CeCl_3 : 0.04 M; KIO_3 : 0.1 M; HCl: 2 M; 溶液:
2 ml; 激光剂量: 122.7 J

实验中,我们通过改变激光光斑的聚焦来改变功率密度,随着功率密度的提高,光脉冲辐照的区域也减少。而 Ce^{3+} 的吸收峰值在 250 nm 附近,这时吸收系数为 $720 M^{-1}\cdot cm^{-1}$,而在 XeCl 激光的 308 nm 处吸收系数仅为 $12 M^{-1}\cdot cm^{-1}$ 。因此,当激光光斑的功率密度过高时,大部分激光能量被溶液吸收而产生温升,使产率降低。

为了观察上述氧化还原反应过程在实际稀土混合物中的分离效果,实验中,曾采用氯化稀土取代 $CeCl_3$ 进行激光照射,溶液共 4.5 ml,其配比为氯化稀土: $KIO_3:HCl=0.01:0.1:2$ 。照射后的沉淀物用相同的方法处理,并用 XFS 激光测量。由于仪器

实际定标上的困难,仅对主要组分 Ce 与 La 二元组分进行分离前溶液中与分离后沉淀中的 $LaCl_3$ 以及 $CeCl_3$ 二种稀土元素粗略进行了对比,结果可见对 Ce 有明显的分离效果,按分离因子 β 的定义:

$$\beta = \frac{[Ce/La](沉淀)}{[Ce/La](起始)}$$

可计算出 β 值为 5.6。

参 考 文 献

- 1 Terence Donohue, *Chem. Phys. Lett.*, **61**, 601(1979)

(收稿日期: 1988年1月4日)

在紫外激光作用下Mg原子同位素的共振荧光漂移

王玉芝*

(中国科学院上海光机所)

N. Beverini, F. Strumia

(Pisa 大学物理系,意大利)

Resonance fluorescence shift in Mg atomic isotopes by UV laser

Wang Yuzhi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai)

N. Beverini, F. Strumia

(Physics Department of Pisa University, Italy)

提要:由法布里-珀罗干涉仪给出频率标准,由原子束炉产生的镁原子与垂直于原子束的紫外激光作用,产生镁原子同位素的共振荧光发射。测量了镁原子同位素 ^{24}Mg 、 ^{25}Mg 和 ^{26}Mg 在 285.2 nm 的共振荧光漂移。

关键词: Mg 原子,共振荧光漂移

一、引 言

在共振线 $\lambda=285.2\text{ nm}$ 的镁同位素漂移已经有过许多研究^[1~6],但实验结果大不相同。Hallstadius^[7~8],给出了较为准确的实验结果。在他的实验里,激发空心阴极放电管同时用液氮冷却,产生镁原子同位素样品,用法布里-珀罗干涉仪产生频率标准。在此后若干年里,尚未见到过类似的报道。本文利用原子束炉产生镁同位素原子,在垂直入射紫外共振激光作用下,产生荧光发射,用法布里-珀罗干涉仪给出频率标准,实验结果与[8]相等。

二、实验装置

实验装置方框图如图1。

原子束炉炉高 150 mm,三层,外层直径 70mm,炉体温度为 480°C,喷嘴温度为 488°C,炉中天然镁同位素丰度为 $Mg^{24}=78.70\%$, $Mg^{25}=10.13\%$, $Mg^{26}=11.17\%$ 。炉中产生的镁原子束从喷嘴里喷出后,进入漂移管,在这里与垂直入射的共振激光相互作用。

用输出为 8 W 的 Ar^+ 激光器泵浦 699 环形染料激光器,570.4 nm 线输出为 1.5 W,由内腔式

* ICTP Fellow in Trieste of Italy