高灵敏钚价态分析仪的研制

付建丽,吴继宗,张丽华,范德军,钱红娟,刘焕良

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:利用液芯波导毛细管池(LWCC)和光纤技术,研制了高灵敏的钚价态分析装置。该装置小巧、便携,操 作简单、快速。液芯波导毛细管池与光纤的应用,大大提高了仪器的灵敏度,并能够实现放射性样品的远距离 分析。在对钚的价态分析中,Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)的测量精度分别达到 2.3%、3.7%、5.6%,检出限为 0.99、1.08、0.03 mg/L,该装置在核燃料后处理钚价态的分析中具有一定的应用价值。

关键词:钚;价态;液芯波导毛细管池

中图分类号:O614.353 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2013)01-0008-06 doi:10.7538/hhx.2013.35.01.0008

Development of High-Sensitive Plutonium Valence State Spectrometer

FU Jian-li, WU Ji-zong, ZHANG Li-hua, FAN De-jun, QIAN Hong-juan, LIU Huan-liang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: A high-sensitive plutonium valence state analysis installation has been developed by using liquid waveguide capillary cell(LWCC) and optic fiber. A 0.5 m LWCC is connected via optical fibers to a spectrophotometer. The analysis installation is small and portable, the operation is simple and rapid. The application of LWCC and optic fiber, improves markedly the sensitivity of the analyzer. Furthermore, it can be used to analyze remote radioactive samples. The determination precisions of Pu(Π), Pu(Π) and Pu(Π) are 2.3%, 3.7% and 5.6% respectively for Pu solution and the detection limits of the method of them are 0.99 mg/L, 1.08 mg/L and 0.03 mg/L respectively. Therefore the installation has the prospective application in the analysis of Pu valence state in the nuclear fuel reprocessing. **Key words**: plutonium; valence state; liquid waveguide capillary cell

 和意义。在钚价态分析方法中,萃取分离、离子交换、沉淀载带等方法操作比较烦琐,在调价、调酸时,往往易使钚的价态发生改变而影响准确测定。由于各种价态钚离子在酸性溶液中对不同波长的 光有特征的吸收峰,因此,可以通过分光光度法进 行直接测量。近几年许多研究者将光纤与分光光 度计相结合,实现了分光光度计对放射性样品的 远距离测量。在法、英、德等国的核燃料后处理厂 生产线上,利用光导传感器实现了部分在线分析, 能快速地测定水相和有机相中超铀元素的价态和 浓度^[1-2]。在我国,庄维新^[3]等采用"双臂光出电 回"的方法将商用分光光度计改装为光纤光导分 光光度计,改装后的光度计适用于放射性工作。

但是采用传统的分光光度计测定 Pu 的价态, 其灵敏度较低,难以保证后处理流程中微量钚的价态分析。Suresh 等^[4]采用 40 mm 的光纤探头与分 光光度计连接,对 Purex 流程钚产品中的 Pu(II)和 少量 U(VI)作了同时测定,测量精度分别为 2.1% 和 2.8%。Wilson 等^[5]用 1 m 长的液芯波导池与 光纤光度计耦合,对 1 mol/L HClO₄介质中的钚进 行了价态分析,Pu(VI)、Pu(V)、Pu(IV)、Pu(III)的 检测限分别达到 7×10^{-7} 、1.6×10⁻⁵、5×10⁻⁶、8× 10⁻⁶ mol/L,相对于传统 1 cm 比色池的分光光度 计,检测限提高了 18~33 倍。

本工作拟采用液芯波导毛细管池(LWCC)代 替传统的比色池,同时与光纤相结合,以 CCD 作为 探测器,建立一台高灵敏的钚价态分析仪器,并用 研制的仪器对硝酸介质中的钚进行价态分析。

1 方法原理

依据朗伯-比尔定律 A=ε・C・L,当样品浓 度较小时,样品的吸光度值与光程长度呈正比,因 此可通过加长光程来提高仪器灵敏度。本工作采 用 50 cm 液芯波导毛细管池代替了传统的 1 cm 比色池,增加了有效光程,使仪器的检测灵敏度得 到了数量级的提高。液芯波导毛细管池的结构示 于图 1。工作时待测样品经注射器或泵由进样孔 流入,经过圆形三通管注入石英毛细管池,并通过





Fig. 1 The structure of liquid waveguide capillary cell

另一三通管从出样孔流出,光纤通过三通管与石 英毛细管耦合从光谱仪发送和接收光。毛细管长 度即光程长,光程可在 2~500 cm 之间选择。

光线在液芯波导毛细管池内部传输的示意图 示于图 2。毛细管池为熔石英管,外面涂有一层低 折射率的聚合物。当光线进入到石英毛细管时,在 水与石英的交界面,由于石英的折射率大于水,并 不会发生全反射,但是在石英与涂覆层的交界面, 石英的折射率大于涂覆层折射率,当入射角超过全 反射角时,入射光可在涂覆层与石英交界面发生全 反射,从而使光束束缚在毛细管池内传播^[6]。



图 2 光线在液芯波导毛细管池内部传输的剖面示意图 Fig. 2 Cross-sectional view of light transmission in LWCC

本工作选用 564 nm 为 Pu(II)的测定波长, 476 nm为 Pu(IV)的测定波长,830 nm 为 Pu(VI)的 测定波长。将 Pu(II)、Pu(IV)和 Pu(VI)在 564、 476、830 nm 处的摩尔消光系数 $\varepsilon_{476}^{Pu^{3+}}, \varepsilon_{476}^{Pu^{6+}}, \varepsilon_{476}^{Pu^{6+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{6+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{6+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \varepsilon_{630}^{Pu^{4+}}, CA以下方程组:$ $<math>\varepsilon_{476}^{Pu^{3+}}\rho(Pu^{3+}) + \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}\rho(Pu^{4+}) + \varepsilon_{564}^{Pu^{6+}}\rho(Pu^{6+}) = A_1$ (1) $\varepsilon_{564}^{Pu^{3+}}\rho(Pu^{3+}) + \varepsilon_{564}^{Pu^{4+}}\rho(Pu^{4+}) + \varepsilon_{564}^{Pu^{6+}}\rho(Pu^{6+}) = A_2$ (2) $\varepsilon_{830}^{Pu^{3+}}\rho(Pu^{3+}) + \varepsilon_{830}^{Pu^{4+}}\rho(Pu^{4+}) + \varepsilon_{830}^{Pu^{6+}}\rho(Pu^{6+}) = A_3$ (3)

对未知样品进行 3 个波长测定,利用自编数 据处理程序 Plutonium V1.0 获取不同价态 Pu 的质量浓度 ρ。

2 高灵敏钚价态分析仪的研制

2.1 装置总体设计

分析装置由光源、液芯波导毛细管池、光谱 仪、光纤、数据采集系统等部件组成,其中液芯波 导毛细管池和光谱仪及光纤是装置的关键部件。 毛细管池决定了仪器的灵敏度,而以 CCD 为探测 器的光谱仪及光纤保证了装置在分析样品时简 单、快速,同时满足对放射性样品的远距离测量。 装置在手套箱中的安装示于图 3。光纤光度计、 数据处理系统放置于手套箱外,蠕动泵和液芯波 导毛细管池安装于手套箱内直接接触样品。利用 光导纤维实现光纤光度计与液芯波导毛细管池的 连接,入射光经光纤投射到手套箱中的样品上,经 吸收后由光纤将含有样品信息的吸收光谱传送给 光谱仪,实现远距离测量。



Fig. 3 Installation of high-sensitive plutonium valence state spectrometer in glove box

2.2 关键部件

2.2.1 样品池的选择 装置最关键的部件是样品 池,样品池的光程长度决定了仪器的灵敏度。本工 作选用美国 WPI 公司生产的液芯波导毛细管池, 其光程长度可在 2~500 cm 之间选择。光程长度 不同,毛细管池对光的有效透过范围也不同。因 此,在选择毛细管池光程长度的时候,既要考虑仪 器的灵敏度,又要保证毛细管池在仪器测量范围内 对光有效透过。对于 Pu 的价态分析,要求毛细管 池在 400~850 nm 的波长范围内对光有效透过。 图 4 表明,100、200、500 cm 的毛细管池在波长 830 nm处,透过率基本为零,能量损失严重。因此 Pu价态分析仪选用光程长度为50 cm的毛细管池, 既能提高仪器的灵敏度,又确保仪器在400~ 830 nm的波长范围内对光有效透过。本设计中用 光纤连接毛细管池,并将毛细管池置于仪器外部, 其长度不受光度计内部空间的影响。毛细管池的 有效光程是物理长度的(0.94±0.01)倍,内径为 550 μm,内容量小,体积仅为1250 μL,对后处理工 作极为有利,并且容易使用,通过注射器进样,或与 泵相连自动进样,易于实现在线分析。

2.2.2 光源 分析仪光源的基本要求是在所测量光谱区域内能够发射足够强度的光辐射,并具有良好的稳定性。本工作选用 AvaLight-HAL



光程长度(Optical length),cm:1---2,2----5,3----10, 4----50,5----100,6----200,7----500

图 4 不同光程长度的液芯波导毛细管池的透过率 Fig. 4 Transmissivity of capillary cell at different optical length

卤钨灯作为分析仪光源。AvaLight-HAL 卤钨灯 是一款结构紧凑、输出稳定的风冷型光源,其特点 是 SMA 连接器可以调焦,使光能尽可能多地耦 合进最大芯径 600 μm 的光纤或光纤束;输出谱线 非常平滑,无断裂、尖峰或凹陷;可以通过调整光 源内部的跳线控制其输出功率的大小。

2.2.3 光纤 光纤能低损耗远距离传输光信号, 不受方向和周围环境影响,特别适合强放射性样 品的分析。本工作选用的光纤由单根石英管组 成,光纤芯径 400 μm,长度 4 m,全部由纯度很高 的熔石英(无定性氧化硅)制成,满足工作需要。

2.2.4 光谱仪 光谱仪包括光纤接头、准直镜、 色散元件(全息光栅)、聚焦光学系统和探测器 (CCD),其最为重要的部分是光栅和探测器。在 选择光栅型号时,既要考虑光栅的色散能力,又要 考虑杂散光水平和透射率。在 Pu 价态分析中, 光谱仪的有效波长范围须覆盖 400~850 nm,光 学分辨率优于 0.5 nm。本装置的分光系统采用 Czerny-Turner 光学设计,无转动部件,无需扫描即 可一次性获取分析方法要求覆盖的光谱数据。同 时采用 CCD 作为检测器,CCD 是新型的光学多通 道检测器,具有光谱范围宽、量子效率高、暗电流 小、噪声低、灵敏度高、线性范围宽等特点,其最大 特点是可同时采集全波段的光谱数据。与 C-T 光 栅结合,可一次性将特定波长范围内的信号纪录下 来,还原出完整的光谱曲线。CCD 检测器是实现 分子光谱法快速测定钚含量和价态的关键。

2.3 钚价态分析装置分析程序的编制

数据处理分析系统是仪器的重要组成部分, 本工作采用 VC8.0 编制专门的数据处理程序 (Plutonium V1.0),分析界面示于图 5,算法如公 式(1)-(3),将几个特征波长处的吸光度值输入

b21									- 44
cag.	HAIM	A (476)	A (580)	A (831) C-Pu(IV)	C-Pu(III)	C-Pu(IV)	C-Pu	-
2	50250	0.8000	0.2000	0.200	0 0.0060	0.0039	0.0009	0.0256	
3	50250	0.7000	0.3000	0.500	0 0.0095	0.0069	0.0034	0.0197	
ĸ	E	尔吸光采数						×1	
			A	1	B	c		-	
_		元素名称	Pu(]	V)	Pu(III)	Pu(VI)			
		质量数	244.0	0642	244.0642	244.0642			
		波长 (nn)	47	6	560	831			
-		s-L/(nol.cm)							
		c -Pu(IV)	66.	5	5.0	10.0			
_		6 -Pu (III)	3.	Б	36.1	5.6			
		c -Pu (VI)	10.	0	1.8	117.0			
		NET.	992月:[3 1962(Q)]]	↑]]	• 吸: 取消(C)	¢池光程: ┃ 款音说	1 cm		



到分析界面相应位置,点击确定即可得到不同价 态钚离子的浓度,操作简便快捷,准确度高。

2.4 钚价态分析装置的特点

钚价态分析装置采用液芯波导毛细管池代替 传统的1cm比色池,使仪器灵敏度较传统的分光 光度计提高了几十倍;CCD作为检测器,能够使 信号在光谱范围内一次成像,缩短了分析时间,同 时避免了光栅转动时的机械磨损;4m光纤的使 用,满足了放射性样品的远距离操作。

3 高灵敏钚价态分析仪的性能测试

本工作主要针对钚价态的分析,因此选用与 不同价态的钚具有相同吸收波长的其他物质代替 钚,对装置的有效光程、波长准确度、精密度进行 了性能测试,为不同价态钚的分析奠定了基础。

3.1 液芯波导毛细管池对水的透过率

采用 50、100 cm 毛细管池,测量纯水 400~ 850 nm的透过率,结果列于表1。表1结果表明,对 于 100 cm 液芯波导毛细管池,能量在 830 nm 处的 透过率很低,损失较大,不利于样品在该波长吸光 度的测量。因此,本工作选用 50 cm 的毛细管池。

> 表1 液芯波导毛细管池对水的透过率 Table 1 Transmissivity of water at LWCC

	透过率(Percent	ransmission)/%
λ/nm	50 cm LWCC	100 cm LWCC
476	39	19
564	41	22.5
830	8.2	1.2

3.2 有效光程

按照比尔定律,当样品浓度很小时,吸光度与 光程长度成正比。为了考察高灵敏钚价态分析仪 的有效光程,分别对偶氮胂Ⅲ溶液与 Cu²⁺溶液 (因偶氮胂 III 溶液与 Cu²⁺溶液特征吸收峰位置 接近四价钚和六价钚特征吸收峰)用高灵敏钚价 态分析仪和普通分光光度计(Labtech 分光光度 计,采用国家计量标准每年按时进行仪器检测,各 项技术指标均为合格)进行测量,观察吸光度与光 程长度的关系,结果列于表 2。表 2 结果表明, 50 cm长光程流通池的有效光程可以达到 45 cm 以 上,本工作所研制的钚价态分析仪灵敏度比普通分 光光度计提高了 45 倍。

表 2 有效光程的测量

Table 2 Detection of effective optical length	Table 2 Detection of effective optical	length
---	--	--------

		A	LWCC
		传统分光光度计,	有效光程
λ/nm	50 cm	1 cm 光程(Conventional	(Effective
	LWCC	spectrophotometer,	pathlength)/
		1 cm pathlength)	cm
538	0.7511	0.0157	47.8
811	0.8990	0.0199	45.1

3.3 波长准确度

采用标准汞氩灯的特征峰检验仪器的波长准确度,检验结果列于表 3。表 3结果表明,仪器的 波长准确度在±0.1 nm 范围内。

表 3 波长准确度测量 Table 3 Accuracy measurement of wave length

_				
	λ/:	nm	λ/1	nm
	标准值	测量值	标准值	测量值
	(Standard	(Measured	(Standard	(Measured
	value)	value)	value)	value)
	435.84	435.89	772.40	772.50
	546.08	546.12	794.82	794.89
	576.96	577.02	800.62	800.71
	579.07	579.13	811.53	811.61
	696.54	696.63	826.45	826.54
	738.40	738.48	840.82	840.90
	750.39	750.45	842.46	842.55
	763.51	763.58	912.30	912.39

3.4 测量精密度

对钍试剂、偶氮胂 III 和 Cu²⁺ 溶液分别在波长 478、538、811 nm 处平行 6 次测量,测定仪器的精 密度,结果列于表 4。表 4 结果表明,仪器对 3 种 溶液在 478、538、811 nm 的测量精密度均在 1% 以内。

第 35 卷

表 4 精密度测量结果 Table 4 Result of measurement precision

λ/nm	А	<i>s</i> _r / ½	λ/nm	Α	$s_{\rm r} / \frac{0}{10}$	λ/nm	Α	$s_{\rm r} / \frac{9}{10}$
811	1.000 3	0.15	478	0.8416	0.12	538	0.6904	0.17
	1.0017			0.8386			0.6889	
	1.000 3			0.8397			0.6879	
	1.002 5			0.8395			0.6880	
	1.003 5			0.8398			0.6876	
	1.003 3			0.8399			0.6871	

4 样品分析

将研制的钚价态分析装置安装在手套箱内 (如图 3),对实际样品进行了分析测定。

4.1 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)分析模型的建立

选择 564、476、830 nm 分别为 Pu(III)、Pu(IV) 和 Pu(III)的特征吸收峰。在这几个特征吸收峰 位置,Pu(III)、Pu(IV)和 Pu(III)的摩尔消光系数 较大并且受酸度影响小。依据文献[7—8]将相应 的摩尔消光系数 $\epsilon_{476}^{Pu^{4+}}, \epsilon_{476}^{Pu^{4+}}, \epsilon_{564}^{Pu^{4+}}, \epsilon_{564}^{Pu^{4$

3. $5 \times \rho(Pu^{3+}) + 66. 5 \times \rho(Pu^{4+}) + 10 \times \rho(Pu^{6+}) = A_1$ 36. $1 \times \rho(Pu^{3+}) + 5 \times \rho(Pu^{4+}) + 1.8 \times \rho(Pu^{6+}) = A_2$ 5. $6 \times \rho(Pu^{3+}) + 10 \times \rho(Pu^{4+}) + 117 \times \rho(Pu^{6+}) = A_3$

依据数学模型通过自编软件 Plutonium V1.0 对样品中钚的价态进行分析。

4.2 Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅲ)的吸收光谱

Pu(Ⅲ)的制备:羟基脲(HU)还原 Pu(Ⅳ), 还原反应速率快,可瞬间完成。准确移取 2.0 mL 0.1 g/L Pu(Ⅳ),加入 0.12 mL 0.15 mol/L HU, 放置 5 min,测量其吸收光谱。Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅲ) 的吸收光谱示于图6,与文献[7]一致。结果表





Fig. 6 Absorption spectrogram of $Pu(\mathbb{N})$ and $Pu(\mathbb{II})$

明:羟基脲加入 Pu(Ⅳ)溶液后,Pu(Ⅳ)在 476 nm 处的特征吸收峰完全消失,在 564 nm 处出现 Pu(Ⅲ)的特征吸收峰,说明Pu(Ⅳ)已完全转化为 Pu(Ⅲ)。

4.3 样品测量

取 75 mg/L 样品平行测量 10 次,利用 Plutonium V1.0 软件,计算不同价态 Pu 的浓度及测量精 密度,结果列于表 5。表 5 测定结果表明,钚价态分 析仪稳定性较好,对已知浓度样品平行测定 10 次, 不同价态 Pu 的精密度在 6%以内。10 次不同价态

表 5 不同价态钚吸光度值及换算后的浓度和精密度

Table o Tibsorbance value and concentration and precision for different valence	Table 5	Absorbance value and	concentration and	precision for	· different	valence P
---	---------	----------------------	-------------------	---------------	-------------	-----------

桜日(2)1)		Α			$\rho/(mg$	• L ⁻¹)	
件 品 (Sample)	Pu(IV)	Pu(∭)	Pu(\[])	Pu(IV)	Pu(∭)	Pu([])	总(Total)Pu
1	0.4828	0.3321	0.1215	31.5	40.6	1.5	73.6
2	0.4779	0.3291	0.116 2	31.1	40.2	1.4	72.7
3	0.4973	0.3517	0.115 4	32.5	43.0	1.4	76.9
4	0.483 6	0.3325	0.1141	31.5	40.6	1.4	73.5
5	0.482 9	0.3272	0.1176	31.5	40.2	1.4	73.1
6	0.4822	0.326 1	0.116 5	31.5	39.7	1.4	72.6
7	0.4781	0.315 4	0.1213	31.1	38.2	1.5	70.8
8	0.4956	0.3356	0.1258	32.5	41.1	1.6	75.2
9	0.5114	0.3530	0.125 3	33.5	43.5	1.6	78.6
10	0.4947	0.3326	0.124 4	32.0	40.6	1.5	74.1
							74. 1 ¹⁾
	-	-	-	$2.3\%^{(2)}$	$3.7\%^{2}$	5. $6^{\%^{2}}$	$3.0\%^{(2)}$

Pu总质量浓度的平均值为 74.1 mg/L,与实际值 的75 mg/L误差很小,说明仪器的准确性很好。

4.4 检出限

对空白进行 6 次平行测量,以空白吸光度值的 3 倍标准偏差作为吸光度值,代入公式(1)—(3) 中,计算得到检出限,列于表 6。表 6 测定结果表 明,高灵敏钚价态分析仪对 Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)的检出限分别为 0.99、1.08、0.03 mg/L。

No	Α						
110.	476 nm	564 nm	830 nm				
1	0.005 356	0.001 620	0.002 391				
2	0.004 973	0.002 150	0.001 343				
3	0.006 265	0.002 597	0.002 607				
4	0.005 551	0.006174	0.002 876				
5	0.010 690	0.008 915	0.004 691				
6	0.017 600	0.001981	0.002 845				
	0.004 9711)	$0.002965^{1)}$	$0.001\ 087^{1)}$				
	0.014 9142)	0.008 8962)	0.003 2622)				
	$0.99 \text{ mg/L}^{3)}$	$1.08 \text{ mg}/\text{L}^{3)}$	$0.03 \text{ mg}/L^{33}$				

表 6 空白及检出限 Table 6 Blank and the detection limit

注(Notes):1) s

2) 3*s*

3) 检出限(Detection limit)

5 结 论

利用长光程液芯波导毛细管池和光纤技术, 建立了高灵敏的钚价态分析装置。50 cm 长光程 流通样品池的有效光程可以达到 45 cm 以上,灵 敏度比普通分光光度计提高了 45 倍。装置的技 术指标与普通分光光度计较吻合。在对单纯体系 钚的价态分析中,Pu(Ⅲ)、Pu(Ⅳ)和 Pu(Ⅵ)的测量精度分别为 2.3%、3.7%和 5.6%,检出限分别为 0.99、1.08、0.03 mg/L,该装置在核燃料后处理过程钚的价态分析中具有一定的应用价值。

参考文献:

- van Hare D R, Prather W S, O'Boyce D A. Online Fiber-Optic Photometer[C] // Du Pont de Nemours (E. l.) and Co., Aiken, SC(USA). Savannah River Lab, Du Pont Process Analytical Instrumentation Symposium, Wilmington, USA, 1985.
- [2] 黄昌泰,李光鸿,魏连生,译.核电站燃料后处理[M]. 第二版.北京:原子能出版社,1996.
- [3] 庄维新,田果成,叶国安,等.光纤光导分光光度计[J]. 中国核科技报告,1998,S(6):70-77.
- [4] Suresh K K, Magesvaran P, Sreejeya D, et al. Simultaneous Determination of U and Pu in Pustream of PUREX Process by Visible Spectrophotometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 284: 457-460.
- [5] Wilson R E, Hu Y J, Nitsche H. Detection and Quantification of Pu(Ⅲ, Ⅳ, V and Ⅵ) Using a 1. 0-Meter Liquid Core Waveguide[C] // USDOE Director. Plutonium Futures-The Science Conference, Albuquerquenm USA, 2003.
- [6] 孙兆华,周雯,许占堂,等. Teflon AF 液芯波导的应 用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(11): 2 881-2 885.
- [7] 罗文宗,张文青. 钚的分析化学[M]. 北京:原子能出 版社,1991.
- [8] 范明娥,居崇华.用分光光度法测定 U(Ⅳ)、U(Ⅵ)、 Pu(Ⅲ)和 Pu(Ⅵ)含量的研究[J].原子能科学技术, 1977(3):249-257.