

近红外光谱法直接测定后处理 水相料液中硝酸浓度

李定明¹, 王 玲¹, 张丽华¹, 龚焱平², 牟 凌², 吴继宗¹

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中核四〇四有限公司 第三分公司, 甘肃 兰州 732850

摘要: 硝酸浓度影响甚至决定铀钚元素在后处理料液中的分配比, 所以在后处理工艺控制分析中, 游离酸的测定占有重要地位, 具有分析点多、分析频率高、时效性强等特点。现有的分析方法取样量大、分析速度慢, 因此, 建立新的游离酸快速分析方法, 对于后处理工艺控制分析具有重要意义。在本工作中, 应用自行研制的适合于我国后处理料液分析的近红外光纤光谱仪, 结合 PLS 回归方法, 建立了后处理水相料液游离酸的快速测量方法。该方法取样量小、操作简单、分析快速, 适用于水相料液中硝酸含量的测定。所建立的铀酸数学模型对于料液中酸浓度的最低检测限为 0.06 mol/L; 建立的钚酸数学模型对于含大量钚料液中酸浓度的最低检测限为 0.12 mol/L; 相对误差小于 10%, 测量相对标准偏差 $s_r < 5\%$ 。对后处理厂实际样品的分析表明, 分析结果与草酸盐络合-定 pH 值滴定法结果一致, 方法准确、可靠。

关键词: 后处理料液; 游离酸; 近红外; 快速分析

中图分类号: TL283 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)02-0096-10

doi: 10.7538/hhx.2013.35.02.0096

Determination of Nitric Acid in Aqueous Solution of Uranium and Plutonium Purification Process by Near Infrared Spectroscopy

LI Ding-ming¹, WANG Ling¹, ZHANG Li-hua¹, GONG Yan-ping², MU Ling², WU Ji-zong¹

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

2. The Third Filial Company of 404 Company Limited, China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

Abstract: Nitric acid concentration affects and even determines the distribution ratio of uranium and plutonium in reprocessing feed solutions, so, in the reprocessing process control analysis, the determination of the free acid plays an important role. Traditional laboratory analysis of the free acid needs greater sampling, higher costing, and is time consuming. Hence, development of a new free acid fast analytical method has important significance for the reprocessing process control analysis. In this work, an NIR fiber-optic spectrophotometer designed and constructed in our lab has been used to determine total nitric acid concentration in samples from nuclear fuel reprocessing. Based on partial least squares (PLS) numerical analysis methods, calibration models are built from simulated and real

aqueous solutions with known acid contents and used to predict concentration of nitric acid. The acid detection limit applied in acid solutions by the established calibration model is 0.06 mol/L, and the detection limit for acid in mass plutonium is 0.12 mol/L, and the relative deviation is less than 10%, and the s_r is less than 5%. The NIR system can provide fast, accurate data with relatively small sample preparation. The PLS calibration results of the free acid concentration show good agreement with that of sodium oxalate-fixed pH value titration.

Key words: aqueous solution; free acid; near infrared; fast analysis

核燃料后处理是从乏燃料中提取铀和钚等特殊裂变材料的化工过程,在 Purex 流程中,除最后一个环节使用草酸外,整个后处理过程的水相,无一例外全是硝酸溶液。游离硝酸的浓度影响甚至决定相关元素的分配比,所以在后处理工艺控制分析中,游离酸的测定占有重要地位,分析点多,分析频率高,时效性强。因此,建立游离酸的快速测定方法,对于后处理工艺控制分析具有重要意义。

目前游离酸的分析,主要采用草酸盐络合-定 pH 值滴定法,该方法原理简单、准确,但分析周期长,产生的废液量大,对分析人员要求高。世界各国的后处理厂在保留该方法的同时,都在努力发展一些快速测定方法。

分光光度法通过测定料液特征吸收峰的吸光度来获取溶液自由酸的浓度。许多国家的后处理厂生产线上已使用光纤技术,将样品架安装于热室内,用光纤纤维传送信号,光谱仪及计算机控制部分均放置在控制室,实现了自由酸的远距离测量^[1-3]。

近红外光谱法是一种用于过程控制分析的良好方法,具有分析速度快、样品无需预处理、取样量小等优点,在越来越多的领域得到了广泛的应用^[4]。然而,近红外光谱主要用于含有 N—H、O—H、C—H 基团的物质检测,对于无机物质分析大多无能为力,但也有文献报道近红外用于无机物的分析,对于硝酸的分析也有少量报道^[5-8]。本工作利用近红外吸收光谱结合偏最小二乘回归,建立近红外吸收光谱快速测定游离酸的分析方法,以实现后处理工艺中游离酸的及时检测。

1 分析方法及原理

1.1 分析方法的基本原理

近红外光谱区域^[4],按 ASTM 定义是指波长在 780~2 500 nm 范围内的电磁波,属于分子振动光谱的倍频(overtone)和组合频(combination)吸收光谱,产生近红外光谱吸收的基本单

元是样品中的 C—H、N—H 和 O—H 化学键。近红外光谱测定游离酸是利用 H^+ 与 H_2O 形成的水合氢离子在近红外区具有特征吸收光谱来进行定量测定。

1.2 分析方法的基本算法

由于近红外区,分子的吸收强度较弱,灵敏度相对较低,吸收带较宽且重叠严重。因此,依靠传统的建立工作曲线方法进行定量分析十分困难,化学计量学的发展为这一问题的解决奠定了数学基础。现在普遍采用因子分析与近红外相结合,特别是偏最小二乘回归(PLS)方法。在本工作中,采用偏最小二乘回归软件进行数据处理,建立各组分的测定模型。同时,通过相对标准偏差(s_r)、校正标准偏差(s_c)、测定标准偏差(s_e)、 t -检验、重复性计算等参数及方法来评价和验证所建立模型的优劣。对于近红外光谱分析方法的检出限现阶段没有公认标准,一般以 3 倍的 s_e 来代替^[9]。

1.2.1 t -检验^[4] 首先进行检验假设:光谱法分析结果与参考方法结果之间无系统误差,即两种分析方法测定值之间差值的平均值与 0 之间无显著性差异。再计算 t 检验统计量。若对一定显著性水平 α ,有 $|t| < t_{(m-1, \alpha)}$,说明假设正确,两种方法测定结果没有显著性差别。

$$t \text{ 检验统计量: } t = \frac{\bar{d}}{s_d / \sqrt{m}}$$

式中: $\bar{d}$ 为两种分析方法测定值之间差值的平均值; s_d 为两种分析方法测定值之间差值的标准偏差; m 为测定的样品数。

1.2.2 近红外定量分析方法的重复性计算^[4]

一般通过重复测定光谱的方式计算近红外分析模型的重复性。每个样品至少测量 6 张光谱。采用模型对每张光谱进行计算。计算每个样品预测值的平均值和标准偏差。 y_{jic} 是第 i 个样品的第 j 个光谱的预测值,第 i 个样品总共测定了 r_i 个光谱,那么第 i 个样品的预测平均值为:

$$\overline{y_{ic}} = \sum_{j=1}^{r_i} y_{ijc} / r_i$$

重复测定的标准偏差为:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{r_i} (y_{ijc} - \overline{y_{ic}})^2}{r_i - 1}}$$

用 χ^2 检验来考察这些重复性标准偏差是否属于同一总体:

$$\chi^2 = \frac{2.3026}{c} \left(r \lg \sigma^2 - \sum_{i=1}^{r_i} r_i \lg \sigma_i^2 \right)$$

式中:

$$r = \sum_{i=1}^n r_i$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{r} \sum_{i=1}^n r_i \sigma_i^2}$$

$$c = 1 + \frac{1}{3(n-1)} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r} \right)$$

其中, n 为进行重复测量的样品个数。将得到的 χ^2 值与自由度为 $n-1$ 的临界值比较, 如果 χ^2 小于临界值, 那么重复测定的所有方差属于同一总体, 近红外分析方法的重复性为 $\sqrt{2}n\sigma$ 。如果 χ^2 大于临界值, 那么近红外分析方法的重复性随样品组分浓度的不同而不同, 在这种情况下, 近红外分析方法的重复性不大于 $\sqrt{2}n\sigma_{\max}$ ($\sigma_{\max}$ 为 σ_i 中的最大值)。

2 实验部分

2.1 仪器与主要试剂

2.1.1 仪器及软件 近红外光谱测定游离酸分析装置(自主研制): 对称式 Czerny-Turner 光路设计; InGaAs 阵列检测器; 4 m NIR 光纤; 2 mm 石英比色皿。KED/XRF-HF160 型混合 K 边界/X 荧光仪, 美国 CANBERRA 公司。DELTA 320 型 pH 计, 瑞士梅特勒-托利多公司。HH-601 超级恒温水浴, 江苏省金坛市金南仪器厂。TG323A 型微量分析天平, 感量 0.01 mg, 上海天平仪器厂。DL-203B 型电热干燥箱, 天津市福铭仪器设备有限公司。PLS 数据处理软件, 自行编写。

2.1.2 试剂 邻苯二甲酸氢钾(KHP)基准, 国家标准物质研究中心。草酸钠、氢氧化钠、硝酸, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。铀母液(HNO_3 介质): 245.45 g/L U, 0.41 mol/L HNO_3 , 采用混合 K 边界标定 U 浓度, $s_r < 0.5\%$; 采用草酸盐络合-定 pH 滴定法标定 HNO_3 浓度,

中国乏燃料后处理中间试验厂提供的热试产品。钚母液(HNO_3 介质): 21.354 g/L Pu, 2.94 mol/L HNO_3 , 采用混合 K 边界标定 Pu 浓度, $s_r < 0.5\%$; 采用草酸盐络合-定 pH 滴定法标定 HNO_3 , 中国乏燃料后处理中间试验厂提供的热试产品。

2.2 实验过程

2.2.1 样品制备 制备一系列不同浓度的铀钚酸样品溶液, 铀质量浓度范围为 5~80 g/L, 钚质量浓度范围为 0.5~21.354 g/L, 硝酸浓度为 0.10~4.20 mol/L。

2.2.2 光谱测定 分析装置由卤钨灯光源、光谱仪、数据处理系统、样品室以及光纤等部件组成。样品室置于手套箱内, 直接接触样品; 光源、光谱仪以及数据处理系统放在手套箱外。利用光纤连接样品室与光谱仪, 将含有样品信息的吸收光谱传送给光谱仪, 实现快速测量。应用自主研制的近红外游离酸分析仪在 896.5~1701 nm 波长范围内以去离子水为参比、积分时间 0.52 ms、累积次数 500 次、光程 2 mm, 采集不同温度下样品的近红外光谱。

2.2.3 建立数学模型 应用 PLS 软件对所采集光谱数据进行处理, 建立料液中硝酸含量与光谱之间关系的数学模型, 建模过程示于图 1。

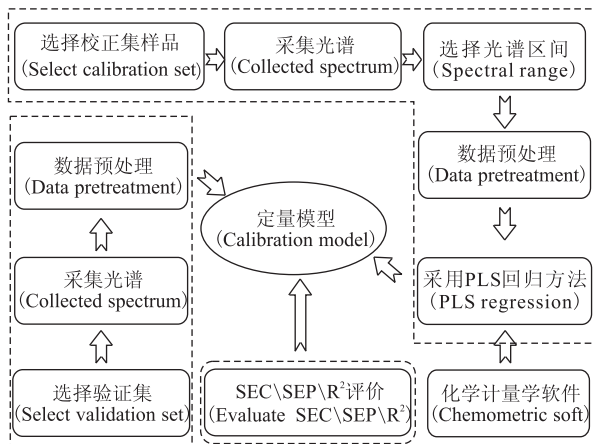


图 1 数学模型建立过程

Fig. 1 Model building process

3 结果与讨论

3.1 硝酸溶液的近红外光谱

图 2 是相同温度下、以水为参比、不同浓度硝酸溶液的近红外吸收光谱。从图 2 可以看出, 在

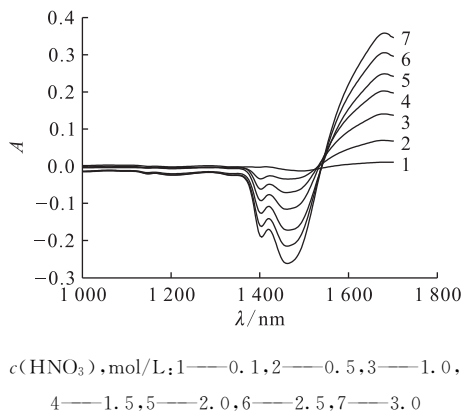


图 2 不同浓度硝酸溶液的近红外吸收光谱
Fig. 2 NIR spectra of nitric acid solutions of different concentration measured with water as reference

1 450 nm 处吸光度随硝酸浓度的增加而减小;而在 1 680 nm 处吸光度随硝酸浓度的增加而增大。这主要是因为 1 450 nm 处的吸收是 H_2O 的特征吸收, 1 680 nm 处的吸收是氢离子与水形成的水合氢离子的特征吸收。本工作正是利用这一特性建立了近红外光谱测定游离酸的方法。

3. 2 铀钚等铜系元素对游离酸近红外光谱的影响

3. 2. 1 铀的影响 在后处理铀线料液中, 大量存在的金属离子是铀酰离子, 因此需要考虑它的存在对游离酸测定结果的影响。图 3 为不同铀浓度时、1 mol/L 硝酸溶液的近红外吸收光谱。从图 3 可以看出, 随着铀浓度的增大, 其吸收光谱也发生变化, 在 1 400~1 550 nm 之间, 主要体现为盐分的影响, 而在 1 550~1 700 nm 之

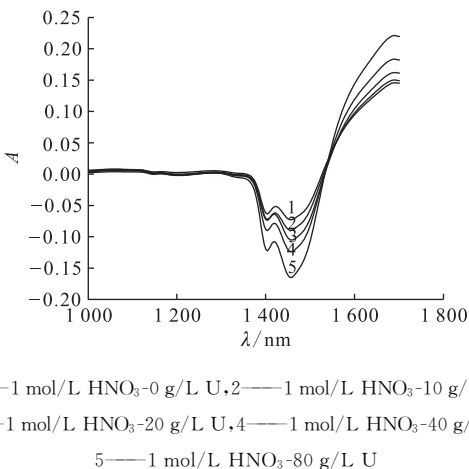


图 3 不同铀浓度相同酸浓度时样品的近红外吸收光谱
Fig. 3 NIR spectra of 1 mol/L HNO_3 solution containing different concentration of uranium measured with spectrum of water as reference

间, 则表现为对水合氢离子的影响; 在铀浓度较低时影响不太显著, 但浓度越高, 影响也越突出。故在建立模型时, 需要把铀浓度的变化加入到模型中, 以消除影响。

3. 2. 2 钚对游离酸的影响 在后处理料液中, 除铀之外, 另一主要元素就是钚。在水相中, 除 1BP 外, 大部分的钚是以 $\text{Pu}(\text{IV})$ 形式存在, 文献[10]表明 $\text{Pu}(\text{IV})$ 在近红外区有特殊的吸收, 因此需要研究 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的影响。图 4 是铀钚浓度不变、不同浓度硝酸溶液的近红外光谱。图 5 及图 6 则是较低及较高浓度 $\text{Pu}(\text{IV})$ 存在时的硝酸溶液的近红外光谱。从图 4 可以看出, 在铀钚浓度不变时, 随着硝酸浓度的变化, 溶液的近红外吸收峰呈现规律性变化, 这也就为游离酸的定量分析打下了基础。图 5 及图 6 表明, 在低浓度 $\text{Pu}(\text{IV})$ (小于 4 g/L) 存在时, 除了 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的吸收变化明显之外, 对于 1 400~1 700 nm 之间的谱峰变化影响较小, 所以在建模时, 对于低浓度 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的样品可以使用铀酸溶液的模型来进行游离酸的测定。但是, 在 $\text{Pu}(\text{IV})$ 质量浓度较高 (大于 4 g/L) 时, 在 1 600~1 700 nm 区间对游离酸的影响较为突出, 在建模时需要单独建立 $\text{Pu}(\text{IV})$ - HNO_3 溶液中游离酸的测定模型。虽然, $\text{Pu}(\text{IV})$ 对游离酸的测定有较大的影响, 但这也表明通过近红外光谱来进行 $\text{Pu}(\text{IV})$ 测定是可能的。

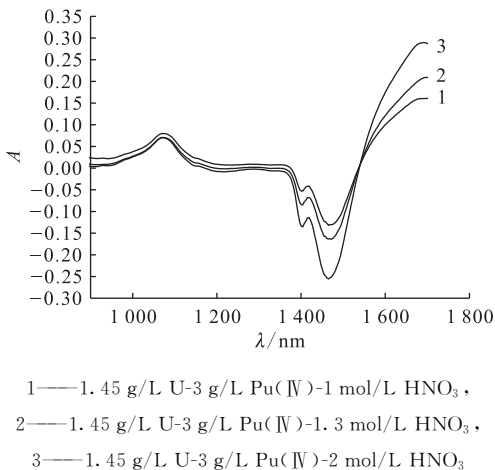
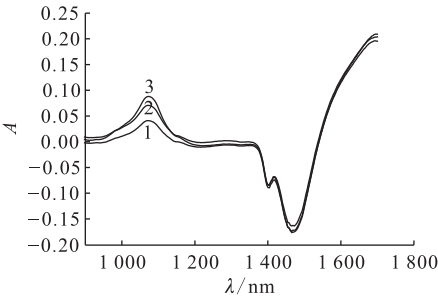


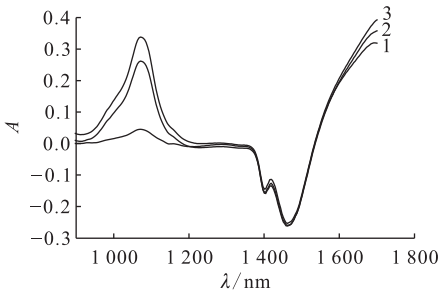
图 4 铀质量浓度为 1. 45 g/L、 $\text{Pu}(\text{IV})$ 质量浓度为 3 g/L 时不同硝酸浓度的近红外光谱图
Fig. 4 NIR spectra of aqueous solutions containing 1. 45 g/L U, 3 g/L $\text{Pu}(\text{IV})$, and different concentration of HNO_3 measured with water as reference



1——1.45 g/L U-1.3 mol/L HNO₃-2 g/L Pu(IV),
2——1.45 g/L U-1.3 mol/L HNO₃-3 g/L Pu(IV),
3——1.45 g/L U-1.3 mol/L HNO₃-4 g/L Pu(IV)

图 5 铀质量浓度为 1.45 g/L、硝酸浓度为 1.3 mol/L 时不同 Pu(IV) 浓度的近红外光谱图

Fig. 5 NIR spectra of aqueous solutions containing 1.3 mol/L HNO₃, 1.45 g/L U, and different concentration of Pu(IV) measured with water as reference



1——2.05 mol/L HNO₃-2 g/L Pu(IV),
2——2.05 mol/L HNO₃-12.2 g/L Pu(IV),
3——2.05 mol/L HNO₃-14.95 g/L Pu(IV)

图 6 相同硝酸浓度、不同 Pu(IV) 浓度样品的近红外光谱图

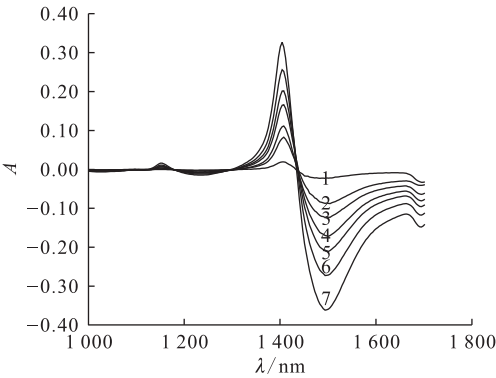
Fig. 6 NIR spectra of aqueous solutions of 2.05 mol/L HNO₃ and different concentrations of Pu(IV) concentration measured with water as reference

3.3 温度对硝酸溶液近红外吸收的影响

近红外光谱分析样品时不经过预处理可直接测量,但容易受环境变化的影响,特别是温度的影响。由于硝酸的吸收光谱是由水合氢离子的振动能级变化引起,温度的变化会引起水合氢离子振动的变化^[11]。

图 7 是不同温度下水的近红外光谱。从图 7 可以看出,随着温度的变化,溶液的吸光度发生变化。因此,在建立数学模型时需要考虑温度对模型的影响。采用全局温度校正方案来消除温度变化对测定结果的影响,即把温度当作一个变量,加入到模型中。全局温度校正方案可以避免温度变

化对模型稳健性的冲击,使模型的应用范围及可靠性得到扩展与提高。

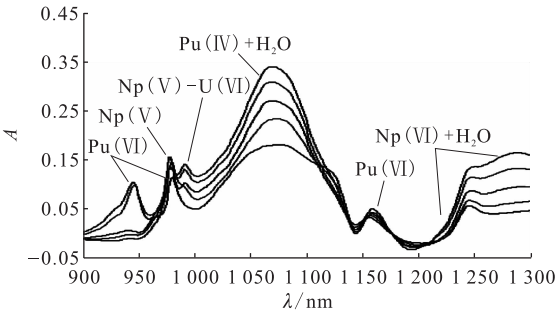


1——10 °C, 2——25 °C, 3——35 °C,
4——45 °C, 5——55 °C, 6——65 °C, 7——75 °C

图 7 不同温度下水的近红外光谱
Fig. 7 NIR spectra of water at various temperature

3.4 光谱数据预处理方法的选择

3.4.1 选择波长区间 由于近红外光谱区的信息比较复杂,谱峰重迭严重,有些波段的信息属于无用信息,因此在建模时需要选择最佳的波段。另一方面,通过波段的选择,可以避开干扰较严重的谱区,避免其它组分的干扰。图 8 为不同硝酸浓度时后处理料液的近红外光谱。如图 8 所示,后处理料液中的部分铜系元素在近红外区有吸收^[5],通过选择波段,可以排除这些元素对游离酸测定的干扰。在研究实验中,通过建立铀酸料液中硝酸的数学模型来确定各种参数对模型的影响。利用不同条件下采集的多个样品的近红外光谱图,用 PLS 软件建立料液中硝酸



c(HNO₃), mol/L: 1——0.3, 2——1.3,
3——1.5, 4——3.8, 5——5.1

图 8 不同硝酸浓度时后处理料液近红外光谱
Fig. 8 NIR spectra of fuel feed with different concentration of HNO₃

含量与光谱之间的数学模型。其中 40 个样品做为校正集,9 个样品作为验证集。表 1 显示的是选择不同波段光谱建模的模型参数,从表 1 可以看出,1 346~1 701 nm 及 1 346~1 663 nm 区间

的 s_c 及 s_e 最小,但因子数过多,容易造成过拟合,此外,由于水在 1 380~1 500 nm 区间的吸收较强,受影响极大,也应尽量排除,故选择最佳的 1 540~1 660 nm 波长区间作为建模波长区间。

表 1 无预处理时模型波长区间选择
Table 1 Calibration results in different spectral range without preprocession

λ/nm	$s_c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	r^2	因子数(Number of factor)
896~1 701	0.02	0.03	0.999 6	12
1 346~1 701	0.02	0.02	0.999 6	11
1 346~1 663	0.02	0.02	0.999 7	10
1 346~1 536	0.05	0.06	0.998 4	10
1 540~1 640	0.02	0.04	0.999 5	6
1 540~1 660	0.02	0.02	0.999 8	6

3.4.2 选择光谱预处理方法 在采集样品的近红外光谱时,有许多高频随机噪声、基线漂移、信号本底、光散射等的噪声信息带入光谱中,这将严重干扰近红外吸收强度与样品中各项指标的关系,并直接影响到近红外回归方程的可靠性和准确性。因此,在进行数据处理前必须对所获得的光谱进行预处理,主要用导数(derivative spectra, Savitzky-Golay 法)和平滑(smoothing)对近红外光谱进行预处理,用以消除光谱散射和基线漂移,导数光谱分别采取一阶导数

和二阶导数处理。一阶导数处理可以很好的消除样品由于颜色差别引起的光谱基线偏移和漂移。各种光谱预处理方法既可以单独使用,也可以相互组合使用,具体判定方法根据模型评价参数要求而确定。图 9 是不同浓度硝酸溶液的一阶及二阶导数光谱,通过求导可以较好地提高光谱的分辨率。建模结果列于表 2,从表 2 可以看出,采用原始光谱建模结果最佳, $s_c=0.02 \text{ mol/L}$, $s_e=0.02 \text{ mol/L}$, $r^2=0.999 5$, 因子数为 6。

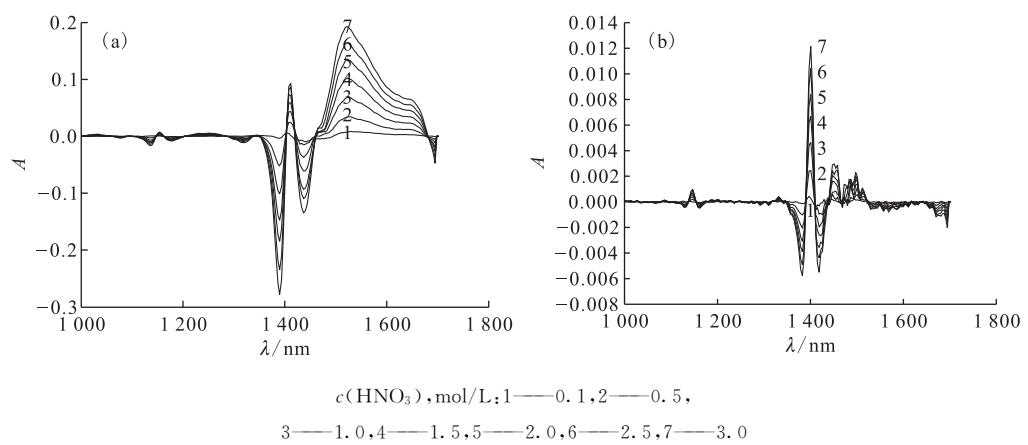


图 9 不同浓度硝酸溶液的一阶导数光谱(a)和二阶导数光谱(b)
Fig. 9 NIR first derivative spectra(a) and second derivative spectra(b)
of nitric acid solutions with water as reference

表 2 不同预处理方法的模型参数
Table 2 Effect of baseline pretreatment on calibration result

λ/nm	预处理方法 (Preprocessing methods)	$s_c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	r^2	因子数 (Number of factor)
1 540~1 660	无处理(Non preprocessing)	0.02	0.02	0.999 8	6
1 540~1 660	基线校正+5 点平滑 (Baseline correction & 5 points smoothing)	0.03	0.03	0.999 5	6
1 540~1 660	一阶微分+5 点平滑 (First derivative & 5 points smoothing)	0.02	0.03	0.999 8	8
1 540~1 660	基线校正(Baseline correction)	0.02	0.06	0.999 7	8
1 540~1 660	二阶微分+5 点平滑 (Second derivative & 5 points smoothing)	0.05	0.35	0.998 6	13

4 料液中游离酸的校正模型建立及验证

4.1 数学模型的建立

含铀料液中游离酸的定量校正模型:共选用 49 个样品组成建模样品集,利用偏最小二乘法(PLS),建立含铀料液中游离酸的定量校正模型,模型参数列于表 3,该模型可适用于 2AW、3EU 等工艺点的分析,其 $s_c=0.02 \text{ mol/L}$, $s_e=0.02 \text{ mol/L}$,

$r^2=0.999\ 8$,检测限为 0.06 mol/L 。
含钚料液中游离酸的定量校正模型:选用 21 个样品组成建模样品集,利用偏最小二乘法(PLS),建立含钚料液中游离酸的定量校正模型,模型参数列于表 4,该模型可适用于 2BP、2AF 工艺点的分析,其 $s_c=0.04 \text{ mol/L}$, $s_e=0.05 \text{ mol/L}$, $r^2=0.999\ 0$,检测限为 0.12 mol/L 。

表 3 含铀料液中游离酸的定量校正模型
Table 3 Calibration statistics of uranium-nitric acid solution

校正集样本(Calibration set)	验证集样本(Validation set)	λ/nm	数据预处理(Data preprocessing)
40	9	1 540~1 660	无处理(Non preprocessing)
$s_c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	因子数(Number of factor)	r^2
0.02	0.02	6	0.999 8

表 4 含钚料液中游离酸的定量校正模型
Table 4 Calibration statistics of plutonium-nitric acid solution

校正集样本(Calibration set)	验证集样本(Validation set)	λ/nm	数据预处理(Data preprocessing)
18	3	1 500~1 660	无处理(Non preprocessing)
$s_c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$s_e/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	因子数(Number of factor)	r^2
0.04	0.05	6	0.999 0

4.2 硝酸数学模型的验证

采用验证集样品对定量校正模型进行验证,表 5 及图 10 列出了验证集样品的预测值与参考值之间的统计结果,其中验证集预测标准偏差 $s_e=0.02 \text{ mol/L}$, $r^2=0.999\ 6$ 。对于显著性水平 $\alpha=0.05$, $t_{(0.05,6)}=2.447$,实验所得的 $t=0.162<t_{(0.05,6)}$,模型预测的结果与实际值没有显著性差异,表明数学模型具有较高的准确度,模型可以实际应用。

表 5 验证集的预测结果

Table 5 Predicted results for validation set			
No.	参考值 (Reference value)/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	预测值 (Predicted value)/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 (Relative deviation)/%
41	0.14	0.13	-7.1
42	4.12	4.11	-0.2
43	3.26	3.27	0.3
44	0.91	0.96	5.5
45	1.95	1.95	0.0
46	2.17	2.15	-0.9
47	2.00	1.99	-0.5

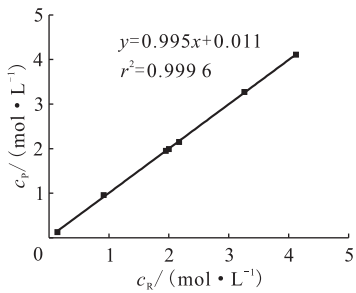


图 10 样品中游离酸含量预测值(c_p)与参考值(c_R)的相关曲线

Fig. 10 Correlation curve of nitric acid determined by NIR and standard test

4.3 温度对定量校正模型的影响

在不同温度下对样品进行测定,考察温度对模型的影响,结果列于表 6。表 6 结果表明:在不同温度下,游离酸预测值的相对标准偏差 s_r 都较小,说明温度对模型无影响。采用全局温度校正方案可以很好地避免温度变化对游离酸模型稳健性的冲击。

表 6 不同温度下硝酸的预测结果

Table 6 Predicted results of nitric acid solution at different temperature

$\theta/^\circ\text{C}$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		
	1#	2#	3#
30	0.53	1.43	3.04
40	0.53	1.41	2.91
50	0.54	1.46	3.04
	1.10% ¹⁾	1.80% ¹⁾	2.50% ¹⁾

注(Notes):1) s_r

4.4 测试定量校正模型的重复性

对 5 个样品,平行测定 6 次光谱,调用含铀模型对样品的游离酸含量进行预测,计算重复性,结果列于表 7。计算 χ^2 检验值为 2.063,小于 $\chi^2_{(0.05,4)}$ 临界值 9.49,说明重复测定的所有方差属于同一总体。游离酸测定的重复性为 0.077 mol/L,游离酸的测量 s_r 优于 1.4%。

调用含钚模型对含钚样品中的游离酸浓度进行重复性测定,结果列于表 8。计算 χ^2 检验值为 9.216,小于 $\chi^2_{(0.05,4)}$ 临界值 9.49,说明重复测定的所有方差属于同一总体。游离酸测定的重复性为 0.059 mol/L,游离酸的测量 s_r 优于 1.1%。

表 7 定量校正模型预测含铀料液中游离酸含量的重复性

Table 7 Repeatability test of nitric acid in uranium solution

测量次数 (Measure number)	游离酸含量(Free nitric acid content)/(mol · L ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
1	0.82	1.03	2.16	2.02	3.51
2	0.83	1.00	2.17	2.03	3.52
3	0.82	1.01	2.16	2.03	3.52
4	0.81	1.00	2.15	2.02	3.53
5	0.82	1.00	2.15	2.04	3.54
6	0.80	0.99	2.15	2.04	3.54
	0.82 ¹⁾	1.01 ¹⁾	2.16 ¹⁾	2.03 ¹⁾	3.53 ¹⁾
	0.010 ²⁾	0.014 ²⁾	0.008 2 ²⁾	0.008 9 ²⁾	0.012 ²⁾
	1.27% ³⁾	1.37% ³⁾	0.37% ³⁾	0.44% ³⁾	0.34% ³⁾
			2.063 ⁴⁾		
			0.077 mol/L ⁵⁾		

注(Notes):1) 平均值(Mean);
2)标准偏差(Standard deviation);
3) s_r ;
4) χ^2 ;
5) 重复性(Precision)

表 8 定量校正模型预测含钚料液中游离酸含量的重复性

Table 8 Repeatability test of nitric acid in plutonium solution

测量次数 (Measure number)	游离酸含量(Free nitric acid content)/(mol · L ⁻¹)				
	1	2	3	4	5
1	1.30	1.28	1.98	3.43	3.49
2	1.30	1.28	1.97	3.43	3.49
3	1.28	1.28	1.97	3.41	3.49
4	1.28	1.29	1.97	3.42	3.49
5	1.30	1.29	1.97	3.42	3.50
6	1.27	1.30	1.97	3.42	3.50
	1.29 ¹⁾	1.29 ¹⁾	1.97 ¹⁾	3.42 ¹⁾	3.49 ¹⁾
	0.013 ²⁾	0.008 2 ²⁾	0.004 1 ²⁾	0.007 5 ²⁾	0.005 1 ²⁾
	1.03% ³⁾	0.63% ³⁾	0.21% ³⁾	0.22% ³⁾	0.15% ³⁾
			9.216 ⁴⁾		
			0.059 mol/L ⁵⁾		

注(Notes):1) 平均值(Mean);
2)标准偏差(Standard deviation);
3) s_r ;
4) χ^2 ;
5) 重复性(Precision)

5 样品分析

将仪器的测样附件封装于手套箱中,仪器及电脑置于手套箱外,应用建立的模型对部分后处理工艺样品及模拟样品进行了测试,取样1.5 mL,其中,样品 4、5、6、7、21、22 为后处理实际料液,其余样品为模拟料液,草酸盐络合-定 pH 法测定值作为参

考值,测试结果列于表 9 和图 11。由于其它共存元素的量相对铀钚来说很小,因而在测定时不受影响,通过波段选择可以消除在近红外区有吸收的锕系元素(Np(V)、Np(VI)、U(VI)、Pu(VI)、Pu(IV))的影响。对于显著性水平 $\alpha = 0.05$, $t_{(0.05,23)} = 2.069$, 所得的 $t = 1.327 < t_{(0.05,23)}$, 表明模型预测的结果与参考法测定结果没有显著性差异。

表 9 样品测定结果
Table 9 Predicted results of actual samples

No.	样品参考值(Reference value) $\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			样品游离酸测定值 (Predicted value) $/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 (Relative deviation)/%
	U	Pu	酸(Nitric acid)		
1	0	0	0.84	0.83	-1.2
2	0	0	1.00	1.03	3.0
3	0	0	2.00	2.02	1.0
4	0	2.59×10^{-4}	1.14	1.14	0.0
5	0	1.07	0.64	0.64	0.0
6	0	0.29	3.13	3.09	-1.3
7	0	1.42	0.44	0.46	4.5
8	1.47	2.01	1.30	1.37	5.4
9	15.92	3.14	2.14	2.33	8.9
10	35.74	1.5	1.03	1.03	0.0
11	28.42	3.14	3.04	3.25	6.9
12	30.74	1.5	1.75	1.75	0.0
13	23.24	2	2.05	2.08	1.5
14	15.74	1.5	2.73	2.73	0.0
15	5.74	1.5	1.65	1.64	-0.6
16	20	0	1.00	0.99	-1.0
17	60.88	0	0.98	0.96	-2.0
18	22.4	0	4.07	4.10	0.7
19	15.16	0	3.26	3.26	0.0
20	6.16	0	2.17	2.15	-0.9
21	0	7.12	2.20	2.17	-1.4
22	0	24.64	2.80	2.79	-0.4
23	15.92	3.14	2.14	2.20	2.8
24	37.43	0	3.20	3.14	-1.9

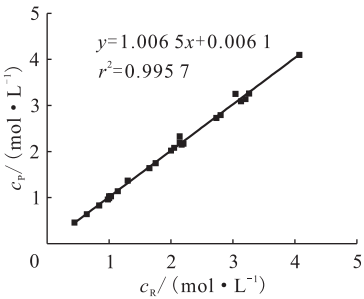


图 11 后处理工艺样品中游离酸含量
预测值(c_p)与参考值(c_R)的相关曲线
Fig. 11 Correlation curve between values determined
by NIR spectrophotometry and standard values
for nitric acid concentration analysis

6 结 论

建立了近红外光谱法快速测定后处理水相料液中游离酸含量的分析方法,对于含铀样品游离酸的测定模型, $s_c = 0.02 \text{ mol/L}$, $s_e = 0.02 \text{ mol/L}$, $r^2 = 0.9998$, 检测限为 0.06 mol/L ; 对于含钚样品游离酸的测定模型, $s_c = 0.04 \text{ mol/L}$, $s_e = 0.05 \text{ mol/L}$, $r^2 = 0.9990$, 检测限为 0.12 mol/L 。应用模型对实际样品及模拟样品进行了测试,模型测定结果与参考方法相吻合,是一种可行的分析方法。所建立的方法取样量小,操作简便快速,样品无需预处理,测量重复性好($s_r < 5\%$),通过光纤连接可

实现游离酸的远距离快速分析。

参考文献:

- [1] Burck J. Spectrophotometric Determination of Uranium and Nitric-Acid by Applying Partial Least-Squares Regression to Uranium(VI) Absorption-Spectra[J]. *Anal Chim Acta*, 1991, 254(1-2): 159-165.
- [2] Buchanan B R. Acid Measurements via Near Infrared Spectroscopy: WRSC-IR-91-82[R]. US: DOE, 1992.
- [3] Kuno T, Okano M, Masui K, et al. In-Line Determination of Uranium, Plutonium and Acidity in Spent Fuel Reprocessing for Process Monitoring on Advanced Nuclear Material Verification; IAEA-CN-184/55[R] // Symposium on International Safeguards Preparing for Future Verification Challenges Vienna, Austria, 2010, 11.
- [4] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2007: 185-188, 247-249.
- [5] Bryan S A, Levitskaia T G, Johnsen A M, et al. Spectroscopic Monitoring of Nuclear Spent Fuel Reprocessing Streams: An Evaluation of Spent Fuel Solutions via Raman, Visible, and Near-Infrared Spectroscopy[R] // FY-2010 Process Monitoring Technology Final Report, Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington 99352, 2011. 1.
- [6] Namkung H, Lee Y, Chung H. Improving Prediction Selectivity for On-Line Monitoring of Components in Etchant Solution by Spectral Range Near-Infrared Optimization[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 606: 50-56.
- [7] Kim J, Hwang J Y, Chung H. Comparison of NIR and Raman Spectroscopy for On-Line Monitoring of Etchant Solutions Directly Through a Teflon Tube[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 629: 119-127.
- [8] Lin Jie, Brown C W. Near-IR Fiber-Optic Probe Electrolytes Aqueous Solution[J]. *Anal Chem*, 1993, 65: 287-292.
- [9] 何金成, 杨祥龙, 王立人, 等. 基于近红外光谱法的废水 COD、BOD、pH 的快速测量[J]. *环境科学报*, 2007, 27: 2 105-2 108.
- [10] Colston B J, Choppin G R. Evaluating the Performance of a Stopped-Flow Near-Infrared Spectrophotometer for Studying Fast Kinetics of Actinide Reactions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2001, 250(1): 21-26.
- [11] Siesler H W, Ozaki Y, Kawata S, et al. Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications[M]. WILEY-ACH Verlag GmbH, 2002: 182-184.