

Pu(IV) 和硝酸同时快速分析装置的研制

李定明¹, 张丽华¹, 范德军¹, 王 玲¹, 龚焱平²,
易宝山², 陈 强², 吉永超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: 利用 InGaAs 检测器与 C-T 固定光栅结合, 外加光纤技术, 研制了 Pu(IV) 和硝酸快速分析装置。应用 NIST SRM2065 标准物质测试表明, 该仪器测量速度快、波长重复性好、稳定性高。采用该分析装置建立了后处理工艺中 Pu(IV) 和硝酸含量的快速分析方法, 水相料液中硝酸和钚的测定范围分别为 0.42~3.97 mol/L、1.07~25.26 g/L。

关键词: 近红外光谱; Pu(IV); 硝酸; 同时快速分析; 核燃料后处理

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)05-0288-08

doi: 10.7538/hhx.2016.38.05.0288

Development of Fast and Simultaneous Analysis Instrument of Pu(IV) and Nitric Acid

LI Ding-ming¹, ZHANG Li-hua¹, FAN De-jun¹, WANG Ling¹, GONG Yan-ping²,
YI Bao-shan², CHEN Qiang², JI Yong-chao², WU Ji-zong^{1,*}

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: Coupling C-T fixed-type grating with InGaAs detector, a new novel analytical instrument for measurement of nitric acid and Pu(IV) was successfully developed. Acquiring near infrared absorptive spectra (NIR spectra) with the spectroscopic instrument and processing data with PLS technique, a rapid and non-destructive method for measuring the nitric acid and Pu(IV) of reprocessing fuel solutions was established. The instrument shows excellent performances such as rapid measurement, good reproducibility of wavelength, and higher stability. For the measurement of nitric acid and Pu(IV) in aqueous solutions, the simple, fast and non-destructive method yields wide determination ranges from 0.42-3.97 mol/L, 1.07-25.26 g/L.

Key words: near infrared spectra; Pu(IV); nitric acid; simultaneous fast analysis; nuclear fuel reprocessing

收稿日期: 2015-09-18; **修订日期:** 2015-11-20

作者简介: 李定明(1984—), 男, 云南华宁人, 硕士, 助理研究员, 分析化学专业

*** 通信联系人:** 吴继宗(1957—), 男, 陕西咸阳人, 研究员, 博士生导师, 从事核燃料循环与材料研究

核能作为重要的能源途径,受到世界各国的高度关注。我国的铀矿藏储量并不丰富,要使核能得到有效开发和利用,必须建立完整的核燃料循环体系,实施核燃料闭合循环战略。乏燃料后处理是核燃料闭合循环的重要环节,是实现核能可持续发展必须步骤。由于后处理厂工艺复杂、辐射极强,以及存在的临界安全等问题,使其安全性和运行过程的稳定性、可靠性成为最受关注的重要问题,工艺分析检测技术是保障后处理厂建设及运行的重要技术,对工艺控制、产品质量控制及核材料衡算分析都十分关键。

国际主流的乏燃料后处理工艺是 PUREX (plutonium and uranium recovery by extraction) 流程^[1],该流程中,以硝酸溶解乏燃料,用经煤油稀释的磷酸三丁脂(TBP)作萃取剂,硝酸作盐析剂,通过萃取来实现铀、钚和裂变产物的分离。在整个后处理过程中,钚是最重要的产品,而整个工艺中除了钚回收的最后一个环节外,其余环节皆是硝酸介质,因此,硝酸和钚的浓度是重要的工艺控制参数,在后处理工艺控制分析中占有重要地位,实现硝酸和钚的快速测定对后处理工艺控制具有重要意义。

分光光度法是一种快捷、简便的分析方法,特别是与光纤结合应用,使得其在后处理领域得到了更广泛地应用。目前,多个开展后处理的国家已在其设施上使用光纤技术,将样品架安装于热室内,用光导纤维传送信号,光谱仪及计算机控制部分均放置在控制室,实现远距离测量^[2-5]。

近红外光谱法是近年来发展比较迅速的光谱分析方法,具有分析速度快、取样量小、样品无需预处理、多组分同时测定等优点,在多个领域得到了广泛应用^[6-11]。Pu(IV)和硝酸在近红外区均具有其特征吸收光谱,可应用近红外光谱法实现两种组分的同时快速分析^[12-14]。

然而,普通近红外分析仪难以直接在放射性环境中使用,因此需要针对放射性环境开发相应的近红外分析装置。本工作拟根据放射性条件下的使用需求,采用新型 C-T 光谱仪结合 InGaAs 阵列检测器,外加高性能光纤,并利用 VC 编写控制软件,建立一套 Pu(IV)和硝酸的快速分析装置,最终实现后处理水相料液中 Pu(IV)和硝酸的同时、快速分析。

1 基本原理及方法

1.1 分析方法基本原理

锕系元素有着特殊的外层电子结构,其 5f 轨

道的电子能级跃迁在近红外区引起特征吸收光谱^[11]。Pu(IV)5f 轨道的电子能级跃迁在可见-近红外区内(1 070 nm)^[13]的特征吸收光谱可用于进行定量分析。硝酸与 H₂O 形成的络合物在近红外区具有的特征吸收光谱^[14]可用于硝酸的测定。

1.2 数据处理方法

后处理样品基体复杂,共存组分光谱之间重叠,干扰严重;且近红外光谱的谱峰宽,故而采用多元校正法来进行数据处理。多元校正采用数学方法对重叠光谱信息进行拆分,剥离其共存组分光谱产生的干扰信号,得到与被测组分浓度相关的光谱信号,从而对复杂样品不经过预处理直接进行多组分分析,本工作采用偏最小二乘法进行数据处理。

1.3 定量分析过程

偏最小二乘法定量分析的过程分为两个步骤:(1) 建立定量校正模型,采用标准方法获取一批样品(校正集)的参考值,在光谱仪器上得到其光谱数据,用偏最小二乘法建立光谱与化学成分之间的定量关系,即校正模型,建立几个数学模型就能预测几种成分(由化学计量学软件完成);(2) 分析未知样品含量,采集未知样品光谱数据并代入所建模型中,得到样品分析结果^[14]。

2 分析装置的建立

2.1 分析装置整体设计思路

Pu(IV)和硝酸分析仪由光源、光谱仪、数据处理系统、样品池以及光纤等部件组成。由于本工作开发的装置针对于放射性环境使用,因而提出了一些特殊要求,主要有以下几个方面:首先是要易于密封,便于在手套箱操作;其次由于放射性物质毒性大,价格昂贵,故要求取样量小;出于辐射防护的要求,分析速度必须快,分析时间最好小于 30 s;最后是操作要简单。根据设计要求,需充分考虑到在热室或者手套箱使用的条件,基本思路是将光源、光谱仪、数据处理系统安装于手套箱外;样品测量室在手套箱内,直接接触样品;利用光纤连接样品池与光谱仪,将含有样品信息的吸收光谱传送给光谱仪,从而实现快速测量。分析装置原理图示于图 1。

2.2 关键部件的选择

2.2.1 光源选择 光源的基本要求是在所测量光谱区域内发射足够强度的光辐射,并具有良好的稳定性。卤钨灯是一款结构紧凑、输出稳定的

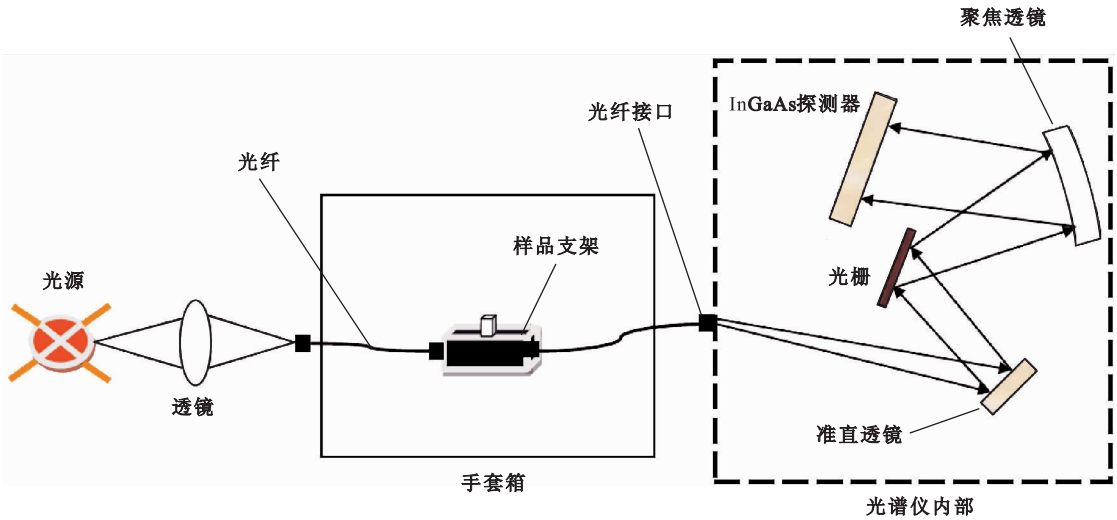


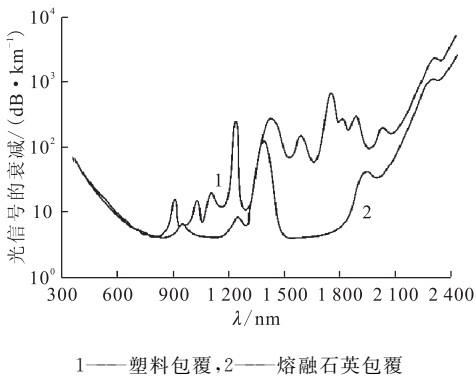
图 1 近红外分析装置原理图
Fig.1 Principle diagram of analysis device

风冷型光源,在 360~2 500 nm 的波长范围内能发射足够强度的光辐射,并具有良好的稳定性;其配有 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。

2.2.2 谱仪选择 由于水样品在 900~1 700 nm 区间的吸收较为强烈,因而需要选择短光程的比色皿,从而减少取样量,0.4 mL 样品即可测量。为了使仪器保持较高的稳定性,并实现快速测量,选择固定光栅型近红外光谱仪,该谱仪避免了传统光谱仪的复杂光学系统结构,采用 Czerny-Turner 光学设计,无需通过旋转光栅即可对整个光谱进行扫描,测量速度非常快,不必使用机械扫描就能获取全谱数据,而且通过光纤的传导作用,可脱离样品室测量,适用于在线实时检测。检测器采用 InGaAs 探测器,这是一种新型的光学多通道监测器,具有光谱范围宽、量子效率高、暗电流小、噪声低、灵敏度高、线性范围宽的优点,其最大特点是可以同时采集全波段的光谱数据。与 C-T 光栅结合,可以一次性地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。InGaAs 检测器是实现近红外光谱法快速测定 Pu(IV)和硝酸含量的关键。

2.2.3 光纤选择 由于手套箱是一个潮湿多酸且充满放射性的环境,因而,分析仪器最好放置于手套箱外,样品在密封的环境中测量。光纤技术的发展,可以很好地实现光谱仪器的密封,从而使分光光度法在后处理领域得到很好的应用,尤其是近红外光谱,其在光纤中传输的性能远远好于

其它波长的光谱。内芯为石英光纤、外部包裹材料不同时,光在光纤中的衰减图示于图 2^[6]。本工作选用熔融石英包覆的石英光纤,与光源采用透镜进行耦合,以提高耦合效率。从图 2 可以看出,该光纤在波长 1 450 nm,光纤能量损耗最大,通过实验发现,10 m 光纤能量损耗率为 2%,100 m 光纤能量损耗率为 19%;在波长 1 300 nm,光纤能量损耗最小,10 m 光纤能量损耗率为 0.3%,100 m 光纤能量损耗率为 3%,光纤能低损耗传输光信号。只需在手套箱上留一个 $\phi 15$ mm 的盲孔,光纤可以从其中穿过,测样附件位于手套箱内,分析仪位于手套箱外,采用 O 圈和真空胶泥即可实现手套箱的密封。



1——塑料包覆,2——熔融石英包覆
图 2 不同包覆材料石英光纤对近红外光的衰减^[6]
Fig.2 Attenuation of typical fiber-optic light guides^[6]

2.2.4 软件编写 近红外光谱检测控制系统整体构架示于图 3,采用 VC++ 平台进行开发,由仪

器控制、样品测量两个模块构成。前者负责初始化光谱仪、光源控制以及光谱采集之前的参数设置;后者负责待测样品光谱采集、相关质量指标、化学计量学模型导入、样品质量指标分析和数据信息管理等内容。仪器控制和采谱软件主要功能是控制分析装置各部分的工作状态(开关机、存黑、存白、自检);设定光谱采集的有关参数(光谱测量方式、测量次数、光谱的测量范围等);设定检测器的工作状态并采集光谱信号;将样品的光谱信号输出到界面并保存。在光谱仪自带的数据采集软件升级包的基础上,根据分析装置的要求,采用 VB 语言进行优化改进。

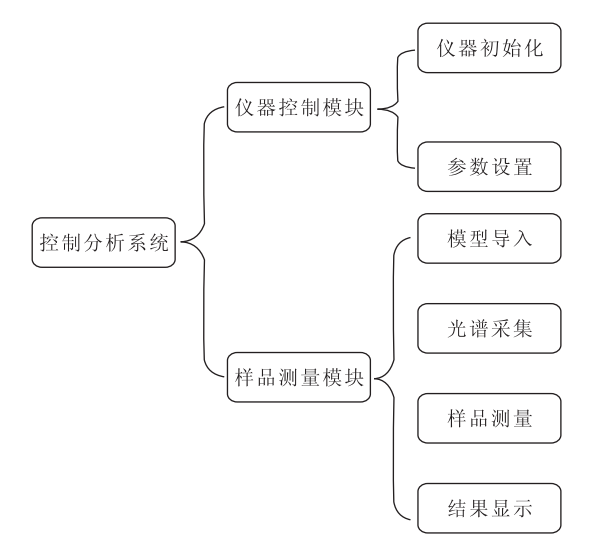


图 3 控制分析系统简图

Fig. 3 Control analysis system diagram

2.3 仪器密封

将分析装置的核心部件(光谱仪、光源)安装在手套箱外,测样附件(采样支架及测量比色池)位于手套箱内,通过光纤将测样附件与光谱仪及光源进行连接,待光纤从手套箱盲孔穿过,采用硅胶 O 圈及真空胶泥密封手套箱盲孔,待密封完成后,检查手套箱负压是否正常,确定密封效果。检查结果表明,安装完成后,手套箱负压没有发生明显变化,满足防护要求。整个仪器装置的密封安装后,如果出现故障可以在手套箱外进行维修,而手套箱内的部件体积较小,可以随时更换,光纤没有强机械损伤,其寿命期内无需更换,本装置能有效解决以往需要把光谱仪器置于手套箱中的问题,可延长仪器的使用寿命。

2.4 仪器测试

(1) 波长准确度:是指仪器测定标准物质某一谱峰的波长与该谱峰的标定波长之差,波长准确性对保证近红外光谱仪器间的模型传递非常重要。采用 NIST 出品的标准钛玻璃(SRM2065)测试波长准确度,标准光谱示于图 4。具体测量值与参考值计算结果列入表 1,并与 SRM2065 的标准值进行比较,在 900~1 700 nm,波长准确度优于±1.5 nm。

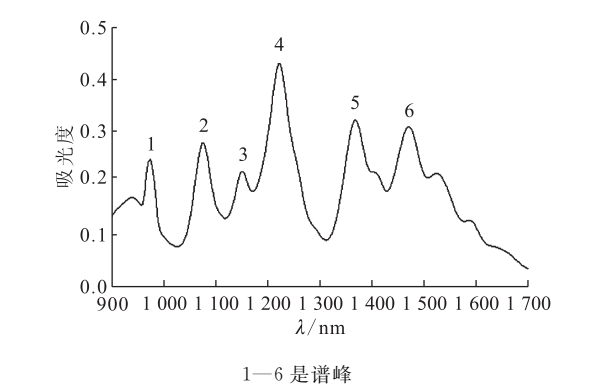


图 4 标准钛玻璃(SRM2065)的近红外光谱图

Fig. 4 Near infrared spectra of SRM2065

表 1 波长准确度测量结果

Table 1 Accuracy measurement of wave length

谱峰	λ/nm		Δλ/nm
	仪器测量值	SRM2065 参考值	
1	974.65	975.9±0.3	-1.3
2	1 074.70	1 075.7±0.2	-1.0
3	1 150.39	1 151.4±0.1	-1.0
4	1 221.34	1 222.2±0.4	-0.9
5	1 368.03	1 366.7±0.4	1.3
6	1 468.83	1 469.0±0.4	-0.2

(2) 波长重复性:是指对标准物质进行多次采集光谱数据时,谱峰位置间的差异。波长重复性是体现仪器稳定性的一个重要指标,对校正模型的建立以及模型的传递均有较大影响,也会影响最终分析结果的准确性。采用标准钛玻璃测试波长重复性,结果优于 0.01 nm。

(3) 吸光度重复性:指在同一条件下对同一样品连续进行多次光谱测量之间的差异,通常用某一特征谱峰的吸光度的标准偏差表示。采用标准钛玻璃来评价分析装置的吸光度重复性,结果列入表 2。由表 2 可知,吸光度重复性优于 0.000 1。

表 2 吸光度重复性测定

Table 2 Reproducibility measurement of absorbance

No.	$A_{1\ 468.83\ \text{nm}}$	$A_{1\ 368.03\ \text{nm}}$	$A_{1\ 221.34\ \text{nm}}$	$A_{1\ 150.39\ \text{nm}}$	$A_{1\ 074.70\ \text{nm}}$	$A_{974.65\ \text{nm}}$
1	0.314 7	0.325 7	0.247 4	0.237 1	0.281 5	0.254 3
2	0.314 7	0.325 7	0.247 4	0.237 1	0.281 4	0.254 3
3	0.314 7	0.325 7	0.247 4	0.237 1	0.281 4	0.254 4
4	0.314 7	0.325 7	0.247 4	0.237 1	0.281 4	0.254 3
5	0.314 8	0.325 8	0.247 5	0.237 2	0.281 5	0.254 4
6	0.314 7	0.325 7	0.247 5	0.237 2	0.281 5	0.254 5
	(0.000 03)	(0.000 03)	(0.000 03)	(0.000 02)	(0.000 05)	(0.000 08)

注:括号内数据是标准偏差

(4) 基线平直度:指每个波长上的光度噪声,全波长进行基线扫描,考察基线的最大漂移度,结果列入表 3。由表 3 可知,分析装置的基线平直度优于 ± 0.002 ,基线漂移度优于 $0.000\ 8/\text{h}$ 。

表 3 仪器基线漂移度测试结果

Table 3 Stability of base line

λ/nm	扫描时间/min	$\bar{A}$	吸光度标准偏差
975	60	0.001 5	0.000 83
1 074	60	0.000 8	0.000 48
1 200	60	0.000 5	0.000 28
1 370	60	0.001 0	0.000 50
1 470	60	0.000 3	0.000 17
1 600	60	-0.000 2	0.000 079

(5) 仪器稳定性:采用环己烷对 925、1 207、1 390 nm等波长点的吸光度变化进行连续 2.5 h 的测量,以考察仪器的稳定性,结果列入表 4。由表 4 可知,仪器的长期吸光度标准偏差小于 $0.000\ 7$,稳定性能良好。

表 4 仪器稳定性测试

Table 4 Stable measurement of analysis instrument

λ/nm	扫描时间/min	$\bar{A}$	吸光度标准偏差
925	150	0.020 8	0.002 6
1 207	150	0.475 8	0.000 66
1 390	150	0.221 8	0.000 45
1 415	150	0.218 6	0.000 34
1 650	150	0.049 5	0.000 57

分析装置测试表明,采用 InGaAs 检测器与 C-T 光栅结合,可以一次性地将特定波长范围内的信号记录下来,还原出完整的光谱曲线,从而实现分析装置的快速测定;固定光栅采用,整个分光系统无转动部件,避免了传统仪器因频繁的机械转动造成的波长不准确、重复性差的弊端,使仪器具有良好的波长重复性和稳定性,为快速准确测定样品组分的含量提供仪器保障;采用低损耗的光纤传输光信号,光源与光纤的耦合采用透镜耦合方式,能够高效地传输光信号。表明所建立的分析装置可以实现 $900\sim 1\ 700\ \text{nm}$ 范围内的光谱采集,仪器的波长准确度优于 $\pm 1.5\ \text{nm}$;波长重复性优于 $0.0\ \text{nm}$;吸光度重复性优于 $0.000\ 1$;基线平直度优于 ± 0.002 ,变化程度小于 $0.000\ 8/\text{h}$,可以满足建立分析方法的要求。

3 应用实验

3.1 仪器、软件与主要试剂

Pu(IV)和硝酸快速分析装置,自制;KED/XRF—HF160 型混合 K 边界/X 荧光仪,美国 CABARRA 公司;梅特勒-托利多 DELTA 320 pH 计,瑞士梅特勒公司;TG323A 型微量分析天平,感量 $0.01\ \text{mg}$,上海天平仪器厂;PLS 数据处理软件,自行编写。

硝酸铀酰溶液:通过溶解 U_3O_8 得到,采用混合 K 边界标定 U 浓度, $s_r<0.5\ \%$ ($n=5$);草酸盐络合-定 pH 滴定法标定 HNO_3 。

Pu(IV)溶液:先通过硝酸加 HF 溶解 PuO_2 ,然后蒸至近干,加硝酸赶氟后,以 $4\ \text{mol/L}$ 硝酸溶解得到硝酸钚溶液,再用氨基基基脲调至 Pu(III),最后用过量亚硝酸钠调价至 Pu(IV),最后采用混

合 K 边界标定浓度, $s_r < 0.5\%$ ($n=5$); 草酸盐络合-定 pH 滴定法标定 HNO_3 。

氨基羟基脲:中国原子能科学研究院放射化学研究所 31 室提供;草酸钠、氢氧化钠、硝酸、亚硝酸钠等均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

3.2 实验过程

制备一系列不同浓度的铀、钚、酸样品溶液,铀质量浓度为 5~80 g/L,钚质量浓度为 1.07~25.26 g/L,硝酸浓度为 0.42~3.97 mol/L。以去离子水为参比,采用 2 mm 光程石英比色皿,设置仪器的积分时间为 0.52 ms,累积次数 500 次条件下,在 900~1 700 nm 波长范围内采集样品的近红外光谱。

3.3 模型建立

应用 PLS 软件对所采光谱数据进行处理,将待测组分浓度与光谱相结合,建立一一对应的数学关系(数学模型),建立方法及评价指标参见文献[14]。

3.3.1 Pu(Ⅳ)和硝酸的近红外吸收光谱 后处理样品的组成比较复杂,但主要成分是铀、钚、酸,因而以铀代替其余存在的大部分金属离子,不同铀、钚、酸配比的水相样品近红外光谱示于图 5。由图 5 可知,在 900~1 200 nm, Pu(Ⅳ)存在一个较强的吸收峰(1 070 nm),文献[12]报道摩尔消光系数约为 26;硝酸在 1 500~1 680 nm 之间存在较强的特征吸收峰^[13],而 Pu(Ⅳ)在该区域无特征吸收峰,硝酸铀酰的存在不干扰酸和钚的测量。这些因素对于采用近红外光谱法同时、快速测定 Pu(Ⅳ)、 HNO_3 含量十分有利。本工作正是

利用这一特性建立了近红外光谱法同时快速测定 Pu(Ⅳ)和 HNO_3 含量的方法。

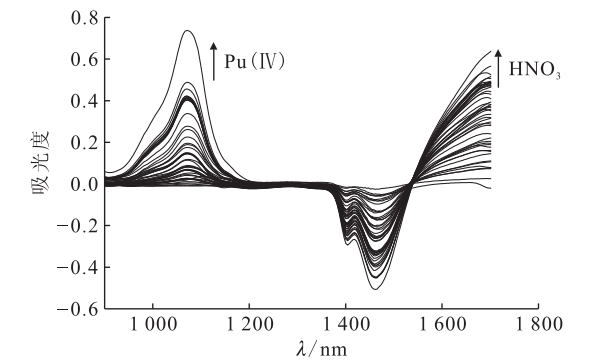


图 5 不同浓度 HNO_3 -Pu(Ⅳ)- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 组成样品的近红外吸收光谱

Fig. 5 NIR spectra of different Pu(Ⅳ)-uranium and HNO_3 concentration measured with water as reference

3.3.2 Pu(Ⅳ)和硝酸定量分析模型的建立及验证

(1) Pu(Ⅳ)和硝酸定量校正模型的建立

在 35 个含钚样品中随机挑选 29 个样品作为校正集,验证选取主因子数建立 Pu(Ⅳ)的 PLS 校正模型,其余 6 个样品作为预测集,用于检验模型的预测能力;在 43 个含酸样品中随机挑选 35 个样品作为校正集,验证选取主成分数建立硝酸的 PLS 校正模型,其余 8 个样品作为预测集,用于检验模型的预测能力,建立 Pu(Ⅳ)和硝酸的定量分析模型,最佳模型参数列入表 5,可适用于 Pu(Ⅳ)和硝酸的定量分析。模型评价指标^[15]有校正标准偏差(SEC)、预测标准偏差(SEP)和相关系数(r)。

表 5 水相料液中 Pu(Ⅳ)和硝酸的 PLS 模型参数
Table 5 Calibration and prediction results of the Pu(Ⅳ) and nitric acid PLS model for the reprocessing aqueous solution

组分	λ/nm	光谱预处理	因子数	校正集			预测集		
				样品数	r	SEC	样品数	r	SEP
Pu(Ⅳ)	941~1 200	原始光谱	5	29	0.999 6	0.20	6	0.999 9	0.20
硝酸	1 500~1 660	原始光谱	6	35	0.998 3	0.055	8	0.999 1	0.054

(2) 定量校正模型的验证

采用验证集样品对定量校正模型进行验证并应用 t 检验公式,对验证集样品的预测值与参考值进行 t 检验,首先进行检验假设^[15]: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 $|t| < t_{(m-1, \alpha)}$,说明假设是正确的,两种方法测定结果没有显著性差别。 t 检验统计量计算如下式。

$$t = \frac{\overline{d}\sqrt{m}}{s_d}$$

式中： $\overline{d}$ 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。

预测值与参考值的 t 检验结果分别列入表 6、7。由表 6、7 可知：对于给定的显著性水平 $\alpha=0.05$ ， $t_{(5,0.05)}=2.57$ ，计算所得的 $t=1.94<t_{(5,0.05)}$ ；对于给定的显著性水平 $\alpha=0.05$ ， $t_{(7,0.05)}=2.365$ ，计算所得的 $t=1.23<t_{(7,0.05)}$ ；模型预测的

结果与参考值没有显著性差异，表明数学模型具有较高的准确度，模型可以实际运用。

(3) 样品分析

利用已建立的分析装置和分析方法测试样品，考察分析方法的准确性和实用性，分析结果列入表 8。由表 8 可知，硝酸测量结果的相对偏差小于 3%，Pu(IV)测量结果的相对偏差不大于 6%，该分析装置及分析方法可用于常量 Pu(IV)及硝酸的同时测量。

表 7 硝酸定量校正模型验证结果

Table 7 Predicted results of nitric acid for aqueous validation set

No.	$c_{\text{参考值}}(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{预测值}}(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	相对偏差/%
1	2.00	1.99	-0.69
2	3.50	3.50	0.00
3	3.15	3.16	0.20
4	0.64	0.60	-6.4
5	2.92	2.79	-4.5
6	0.44	0.44	0
7	0.62	0.57	-8.1
8	2.05	2.09	2.2

表 6 水相料液 Pu(IV)的定量校正模型验证结果
Table 6 Predicted results of Pu(IV) for aqueous validation set

No.	$\rho_{\text{参考值}}(\text{Pu(IV)})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{预测值}}(\text{Pu(IV)})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	相对偏差/%
1	6.28	6.49	3.3
2	19.15	19.51	1.9
3	7.12	7.33	2.9
4	5.61	5.63	0.34
5	1.50	1.60	6.9
6	1.50	1.35	-10

表 8 近红外光谱测定水相料液中硝酸和 Pu(IV)的分析结果

Table 8 Predicted results of nitric acid and Pu(IV) in aqueous sample

No.	参考值			测定值			
	$\rho(\text{Pu(IV)})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pu(IV)})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	相对偏差/%	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	相对偏差/%
1	3.14	15.92	2.14	3.14	0	2.20	2.8
2	3.14	28.42	3.04	3.04	-3.2	3.12	2.6
3	2.00	23.24	2.05	2.00	0	2.11	2.9
4	1.50	15.74	2.73	1.41	-6	2.74	0.4
5	12.48	0.74	2.10	12.20	-2.2	2.10	0
6	8.19	-	1.13	8.24	0.6	1.10	-2.6
7	6.05	-	3.52	6.06	0.2	3.43	-2.6
8	7.12	-	2.20	7.33	2.9	2.17	-1.4

4 结 论

采用 InGaAs 检测器与 C-T 固定光栅结合，外加光纤技术，研制了 Pu(IV)和硝酸快速分析装置。分析装置符合 SRM2065 标准物质的测试要

求，测量速度快、波长重复性好、稳定性高，满足建立分析方法的要求。建立了后处理料液中 Pu(IV)和硝酸含量的同时快速测定方法，为后处理过程水相料液中 Pu(IV)和硝酸的同时快速测量提供了一种可行的分析方法。

参考文献:

- [1] 任凤仪,周镇兴. 国外先进核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社,2006.
- [2] 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.
- [3] Buchanan B R. Acid measurements via near infrared spectroscopy, WRSC-IR-91-82[R]. US: DOE, 1992.
- [4] Kuno T, Okano M, Kenji M, et al. In-line determination of uranium, plutonium and acidity in spent fuel reprocessing for process monitoring on advanced nuclear material verification[C]. Symposium on International Safeguards Preparing for Future Verification Challenges. Vienna: IAEA, 2010: 100-105.
- [5] Li L, Zhang H, Ye G A. Simultaneous spectrophotometric determination of uranium, nitric acid and nitrous acid by least-squares method in PUREX process[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295: 325-330.
- [6] Burns D A, Ciurczak E W. Handbook of near-infrared analysis[M]. 3rd ed. New York: Taylor&Francis Group, 2007.
- [7] Wu Y J, Jin Y, Ding H Y, et al. In-line monitoring of extraction process of scutellarein from Erigeron breviscapus (vant.) Hand-Mazz based on qualitative and quantitative uses of near-infrared spectroscopy[J]. Spectro Chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 79: 934-939.
- [8] 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, 99352[R] // Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 2011.
- [9] 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.
- [10] Kim J 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.
- [11] Chung H, Ku Min-Sik. Feasibility of monitoring acetic acid process using near-infrared spectroscopy[J]. Vib Spectrosc, 2003, 31: 125-131.
- [12] 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.
- [13] 罗文宗. 铀的分析化学[M]. 北京:原子能出版社, 1991:173.
- [14] 李定明,王玲,张丽华,等. 近红外光谱法直接测定后处理水相料液中硝酸浓度[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(2): 96-105.
- [15] 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, 2007:182-186.