

拉曼光谱结合偏最小二乘法定量分析 铈洗槽工艺点样品中的铈

张倩慈, 朱海巧, 常志远*, 李定明, 白雪, 吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 核燃料后处理工艺流程中, 铈洗槽中铈含量是一项重要的技术指标。本工作针对铈洗槽(TcS)工艺点, 通过实验获得了拉曼光谱法测定铈浓度的数学模型, 结合偏最小二乘法研究了不同建模波长及光谱预处理方法对模型的影响, 建立了拉曼光谱法定量测定铈洗槽中铈浓度的分析方法。结果表明, 校正标准偏差(RMSEC)为 0.005, 预测标准偏差(RMSEP)为 0.004, $r=0.999\ 3$, 该方法的检测下限为 0.015 g/L, 精密度优于 5% ($n=6$)。同时考察了铈酰离子浓度改变对铈测定结果的影响, 当铈质量浓度为 25.00~50.00 g/L, 对铈测量结果无显著影响。该方法分析速度快, 无需预处理, 可应用于铈洗槽工艺点中铈的分析。

关键词: 铈洗槽; 高铈酸根; 拉曼光谱; 偏最小二乘法; 定量分析

中图分类号: O657.37 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2017)02-0174-05

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016006

Quantitative Determination of Technetium at TcS Section During the Spent Fuel Reprocessing

ZHANG Qian-ci, ZHU Hai-qiao, CHANG Zhi-yuan*, LI Ding-ming, BAI Xue, WU Ji-zong

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

Abstract: The concentration of Tc in technetium scrubbing section (TcS) is an important parameter in the spent fuel reprocessing. This work aims at the TcS point in PUREX process, and with the partial least square (PLS) and Raman spectroscopy the calibration models are established for the determination of pertechnetate. The results show that, the root mean square error of calibration (RMSEC) is 0.005, and the root mean square error of prediction (RMSEP) is 0.004 with the correlation coefficient of 0.999 3. The limit of detection of this method is 0.015 g/L, and the precision is better than 5% ($n=6$). In addition, the influence of UO_2^{2+} on the determination of Tc was studied in this work. It is found that there is no significant influence on the determination of Tc for the mass concentration of U ranging from 25.00 to 50.00 g/L. This method is very fast and needs no pretreatment. It can be applied to the quantitative determination of Tc in TcS potentially.

Key words: TcS; pertechnetate; Raman spectroscopy; PLS; quantitative determination

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-03-07

作者简介: 张倩慈(1986—), 女, 河北滦州人, 硕士研究生, 助理研究员, 分析化学专业, E-mail: qzciae@163.com

* 通信联系人: 常志远(1969—), 男, 河北阜城人, 博士, 研究员, 分析化学专业, E-mail: zychang@ciae.ac.cn

铈是重核裂变生成的主要核素之一^[1],²³⁵U 热中子裂变产生的铈同位素主要以⁹⁹Tc 为主,其产额为 6.13%。随着燃耗的加深及²³⁵U 初始浓度的提高,使 Tc 在动力堆乏燃料中的含量较生产堆提高了一个数量级。乏燃料后处理过程中,铈以 HTcO₄ 形式被 TBP 萃取,还具有与 Zr、U、Pu 等共萃的性能。在共去污萃取器中,几乎 100% 的铈进入 1AP,因此在以 U(IV) 作还原反萃剂的铈钚分离柱中,Tc 不仅能快速氧化 U(IV),而且将对硝酸氧化肼有催化作用,从而干扰铈、钚分离。所以,处理动力堆乏燃料时,在 1AP 进入 1B 萃取器前,需增加一个高酸洗铈柱(TcS),以对大部分铈进行反萃取,从而减少进入 1B 萃取器的 Tc 数量,使 U(IV) 和肼的消耗降低到一个可接受水平。通过定期分析 TcS 柱的水相流出液(TcSW)中铈的含量,可监控 TcS 柱的运行以及 Tc 的去污情况。

目前铈的分析方法主要有分光光度法^[2-3]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[4-9]、放射化学分析方法^[10-14]等,由于 TcSW 料液中通常含铈、钚、硝酸等组分,这些方法都无法对铈直接测量,必须对样品进行预处理。拉曼光谱源于分子极化率的变化,能提供分子中原子振动的信息,具有选择性高、分析速度快、取样量小、样品无需预处理以及所检测的样品仅需微量即可满足测量要求等优点,是近年来发展比较迅速的分析方法,在越来越多的领域得到了应用^[15-30]。在 TcSW 料液中,铈主要以高铈酸根的形式存在,TcO₄⁻ 属于 Td 点群,具有拉曼活性,因而可采用拉曼光谱进行定量分析。本工作拟探讨拉曼光谱定量分析铈洗槽工艺点(TcS)中铈的适用性,以实现快速分析后处理料液中铈的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Invia 研究级共聚焦显微拉曼光谱仪,英国 Rainshaw 公司,激发光源为 532 nm,激光到样品上最大功率为 20 mW,分辨率为 1~2 cm⁻¹,CCD 检测器(576×384)和 Leica 显微镜;TriCarb CR-3170 型低本底液闪谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;玻璃毛细管,内径为 0.9~1.1 mm,华西医科大学生产;Mili Q 超纯水机,美国密理博公司。

高铈酸铵溶液,美国橡树岭国家实验室,经液闪谱仪定值后作为工作标准;八氧化三铈,核工业北京冶金化工研究院;其余试剂均为市售分析纯。

1.2 样品制备

根据铈洗槽工艺点组成,配制了不同铈浓度、不同 Tc 浓度的样品。根据理论计算,当燃耗为 33 000 MWd/t(以 U 计)时,TcSW 中 $\rho(\text{Tc}) \approx 0.30 \text{ g/L}$, $c(\text{NO}_3^-) \approx 4 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{U}) \approx 20 \text{ g/L}$,因此本工作配制的 Tc 标准溶液中 $c(\text{NO}_3^-) = 4.28 \text{ mol/L}$, $\rho(\text{U}) = 25.00 \text{ g/L}$, $\rho(\text{Tc})$ 为 0.05~0.60 g/L,同时加入配制的模拟裂变产物溶液,成分见文献[31]。该标准溶液的光谱数据被用于校正集。同时配制一批相同基体的验证集样品,另外还配制不同铈质量浓度 31.25、37.50、50.00 g/L, $\rho(\text{Tc})$ 均为 0.30 g/L 的样品,考察铈质量浓度改变对铈样品预测结果的影响。

1.3 拉曼光谱采集

样品测量前,首先用标准硅片校正拉曼光谱仪,采集硅片拉曼信号,以其特征拉曼光谱 520 cm⁻¹ 信号对仪器进行校正。采用玻璃毛细管取样,显微镜聚焦,使焦点透过玻璃毛细管落在溶液中,采用拉曼光谱仪静态扫描,设置 600 cm⁻¹ 为中心,激光打在样品上的功率约为 20 mW,设定积分时间为 50 s,累积次数为 3 次,采集不同样品的拉曼谱图。

1.4 定量校正模型建立

由于拉曼散射信号较弱,灵敏度相对较低,工艺料液体系复杂,光谱干扰严重。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复杂体系中的光谱定量分析奠定了基础。目前普遍采用因子分析与拉曼光谱相结合进行定量分析,尤其是偏最小二乘回归法(PLS),PLS 算法既考虑了主成分的提取,又考虑了自变量和因变量之间的相关性,该方法充分利用了多个波长下的有用信息,且能滤去原始数据的噪声,提高信噪比,是拉曼光谱分析中使用最多和效果最好的方法之一。定量校正模型评价指标包括校正标准偏差(RMSEC)、预测标准偏差(RMSEP)、相关系数(r)等^[32],PLS 分析过程示于图 1。

2 结果与讨论

2.1 高铈酸根的特征拉曼光谱

2.1.1 硝酸介质中高铈酸根的拉曼光谱 后处理燃耗为 33 000 MWd/t 的乏燃料中,TcSW 中 $\rho(\text{Tc}) \approx 0.30 \text{ g/L}$, $c(\text{HNO}_3) \approx 4 \text{ mol/L}$,因此,本工作研究了硝酸介质中铈的拉曼光谱。硝酸介质中高铈酸根样品的拉曼光谱示于图 2。从图 2 可

以看出, TcO_4^- 的拉曼光谱特征峰位置出现在 911 cm^{-1} 附近, 自由的 TcO_4^- 属于 Td 点群, 其对称振动有较高的拉曼活性, 该 911 cm^{-1} 特征信号源于其对称伸缩振动。 NO_3^- 特征拉曼峰位于 $717, 1\,047\text{ cm}^{-1}$, TcO_4^- 与 NO_3^- 的两个特征拉曼散射峰能很好的分辨。

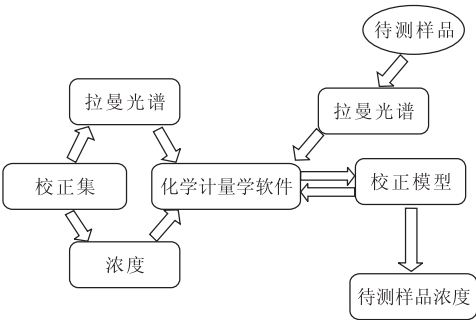


图1 偏最小二乘法定量分析过程
Fig.1 Process of PLS analysis

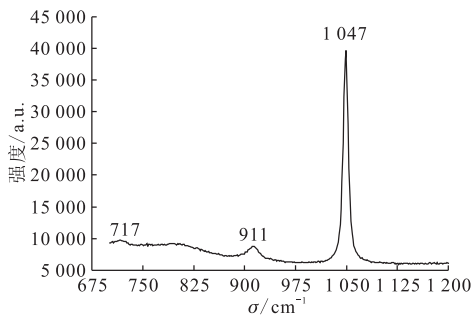


图2 硝酸介质中高锝酸根样品的拉曼光谱
Fig.2 Raman spectroscopy of pertechnetate in the HNO_3 solution

2.1.2 大量铀存在时高锝酸根的拉曼光谱 TcSW 中 $\rho(\text{U}) \approx 20\text{ g/L}$, 它以硝酸铀酰的形式存在, 铀酰基团具有拉曼活性, 因而需要研究铀酰对锝拉曼信号的影响。不同锝浓度、相同铀酰浓度样品的拉曼光谱示于图3。由图3可知, 铀酰离子在 870 cm^{-1}

存在其特征拉曼信号, 高锝酸根的拉曼位移处于 911 cm^{-1} , 在相同铀浓度下, 随着锝浓度的增加, 其 911 cm^{-1} 处的拉曼强度也增加。

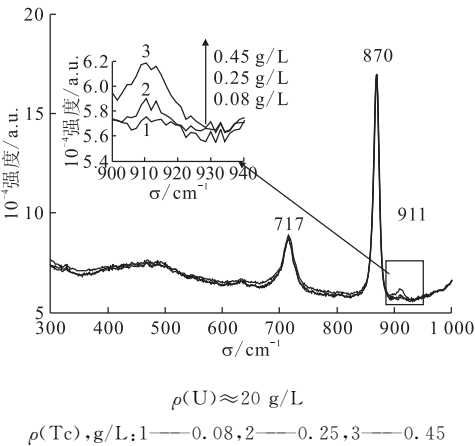


图3 不同锝浓度、相同铀浓度样品的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectroscopy of samples with the same concentration of UO_2^{2+} and different concentration of Tc

2.2 高锝酸根定量校正模型建立

2.2.1 定量校正模型的建立 选取铀酰特征拉曼光谱峰峰强度值 (870 cm^{-1}) 作为归一化参照, 结合 TQ Analyst9.0 软件提供的偏最小二乘法对数据进行解析, 建立锝洗槽料液中高锝酸根的拉曼光谱定量校正模型。考虑到高锝酸根的拉曼位移在 911 cm^{-1} 附近, 因此主要围绕该波段选择建模波段。不同光谱预处理方式对建模结果的影响列入表1。从表1可以看出, 采用 $800\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 区间外加7点平滑预处理结果最佳, $\text{RMSEC} = 0.005$, $\text{RMSEP} = 0.004$, $r = 0.999\,3$ 。以3倍 RMSEC 为检测下限, 计算得到该方法检测下限为 0.015 g/L 。应用优化后的波数范围建模, 将校正集样品代入模型计算, 得到高锝酸根的预测值, 对预测值 ($\rho_{\text{pre}}(\text{Tc})$) 与参考值 ($\rho_{\text{ref}}(\text{Tc})$) 进行一元线性回归, 结果示于图4。

表1 不同预处理方式对建模结果的影响
Table 1 Effect of pretreatment on calibration results

光谱预处理方法	因子数	RMSEC	RMSEP	r	波数范围/ cm^{-1}
原始光谱	4	0.006	0.007	0.999 2	800~950
多元散射校正	4	0.007	0.01	0.998 5	800~950
一阶导数	5	0.005	0.08	0.999 4	800~950
一阶导数+7点平滑	5	0.005	0.06	0.999 2	800~950
二阶导数	5	0.01	0.13	1	800~950
二阶导数+7点平滑	5	0.01	0.1	0.997 1	800~950
7点平滑	4	0.005	0.004	0.999 3	800~950
多元散射校正+7点平滑	4	0.007	0.01	0.998 4	800~950

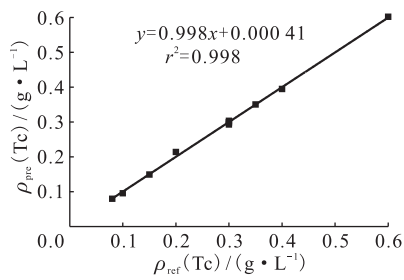


图4 校正集预测值与参考值的相关性

Fig. 4 Correlation curve of reference concentration and prediction concentration

2.2.2 校正模型评价 采用验证样品对所建立的高锆酸根定量模型进行评价,以验证模型的适用性。该模型对模拟样品的预测结果列入表2。由表2可知,所建立的校正模型对验证样品具有很好的预测能力,相对偏差都在10%以内。

表2 验证集样品的预测结果

Table 2 Prediction results of validation set

No.	$\rho_{\text{ref}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{pre}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	残差/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对 偏差/%
1	0.45	0.45	0.00	0
2	0.50	0.50	0.00	0
3	0.25	0.26	0.01	4

2.2.3 分析方法的重复性 应用该模型对5个样品进行重复测试,计算相对标准偏差(s_r),以考察分析方法的精密度。精密度测试结果列入表3。由表3可知,除个别浓度较低样品的测量 s_r 较大外($\rho(\text{Tc}) \approx 0.077 \text{ g/L}$),当 $\rho(\text{Tc}) > 0.15 \text{ g/L}$ 时,样品的 s_r 都在5%($n=6$)以内。

表3 测量结果的精密度

Table 3 Precision of results

No.	$\rho(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$						$s_r/\%$
	1	2	3	4	5	6	
1	0.50	0.49	0.46	0.47	0.46	0.45	4
2	0.078	0.088	0.079	0.070	0.072	0.072	9
3	0.16	0.15	0.15	0.14	0.15	0.14	5
4	0.26	0.24	0.25	0.24	0.24	0.23	4
5	0.34	0.32	0.32	0.33	0.31	0.33	3

2.2.4 模拟样品测定结果 配制一定组成的模拟样品,采集样品的拉曼光谱,应用所建模型对样品进行预测,结果列入表4。采用模型对模拟样品进行了测试,当样品中锆质量浓度在0.065~0.56 g/L时,测定结果相对偏差优于±10%。

2.2.5 铀浓度的影响 当样品中铀浓度与标准样品中不同时,需要先将采集到的光谱归一化。假设标准样品中硝酸根浓度为 c_0 ,而样品中硝酸根浓度为 c ,令采集到的光谱乘以 c/c_0 ,除以实际采集得到的硝酸根拉曼峰强度值,再代入模型进行预测,铀浓度发生改变时光谱计算方法相同。采用前面建立的模型,预测不同铀浓度对锆浓度预测的影响,结果列入表5。由表5可知:当 $\rho(\text{U})$ 由31.25 g/L增至50.00 g/L时,预测得到的锆浓度值与参考值无显著性差异,即在该浓度范围内,硝酸根和铀浓度的改变对Tc浓度的测定不产生干扰。

表4 对模拟样品的预测结果

Table 4 Prediction results of simulated samples

No.	$\rho_{\text{ref}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{pre}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	残差/ $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对 偏差/%
1	0.065	0.061	-0.004	6
2	0.090	0.087	-0.003	-3
3	0.12	0.12	0	0
4	0.18	0.18	0	0
5	0.22	0.22	0	0
6	0.28	0.27	-0.01	-4
7	0.32	0.32	0	0
8	0.38	0.35	-0.03	-8
9	0.42	0.44	0.02	5
10	0.48	0.49	0.01	2
11	0.56	0.57	0.01	2

表5 不同质量浓度铀对Tc分析的影响

Table 5 Effect of the mass concentration of U on the determination of Tc

$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{ref}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{pre}}(\text{Tc})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	相对 偏差/%
31.25	0.30	0.29	-3
37.50	0.30	0.31	3
50.00	0.30	0.29	-3

3 结 论

本工作建立了内标法结合偏最小二乘回归法直接测定锆洗槽工艺点中锆的拉曼光谱分析方法。以铀酰离子为内标对光谱进行归一化处理,建立的模型RMSEC=0.005,RMSEP=0.004, $r=0.9993$ 。当锆质量浓度高于0.15 g/L时,方法精密度优于5%($n=6$)。应用拉曼光谱对样品进行定量分析具有选择性高、样品制备方法简单、在复杂体系中分析待测物不需要分离并可应用于实时测量跟踪等优点。该方法可应用于锆洗槽工艺点中锆的直接测定。

参考文献:

- [1] 章泽甫,王俊峰. 动力堆核燃料后处理工学[M]. 北京:原子能出版社,2013.
- [2] 许君政,李平,刘昇平,等. ^{99}Tc 的液液萃取-分光光度法分析研究[J]. 广州化工,2010,38(7):141-143.
- [3] 张绪立,冯光汉. ^{99}Tc 的萃取光度分析[J]. 原子能科学技术,1976,10(2):169-176.
- [4] Chen L S, Wang T H, Hsieh Y K, et al. Accurate technetium-99 determination using the combination of TEVA resin pretreatment and ICP-MS measurement and its influence on the Tc-99/Cs-137 scaling factor calculation[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 299: 1883-1889.
- [5] Wang L X, Tang L, Yang T Z, et al. Determination of technetium-99 from complex matrix[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 296: 739-742.
- [6] Bartošová A, Rajec P, Klimeková A. Determination of technetium-99 in soils and radioactive wastes using ICP-MS[J]. Chem Pap, 2006, 60(2): 125-131.
- [7] Song M, Probst T U. Rapid determination of technetium-99 by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry with sodium chlorate and nitric acid as modifiers[J]. Anal Chim Acta, 2000, 413: 207-215.
- [8] Lahoda K G, Engelmann M D, Farmaer O T, et al. Recovery and determination of adsorbed technetium on Savannah river site charcoal stack samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 275(3): 509-513.
- [9] Chao J H, Tseng C L, Lee C J. Sequential extraction separation for determination of technetium-99 in radwastes by ICP-MS[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 251(1): 105-112.
- [10] 梁俊福,杨大助,刘秀琴.效率示踪-液闪法测定后处理厂中 ^{99}Tc [J]. 原子能科学技术,1997,31(5):446-451.
- [11] 初泉丽,班莹,张亮. ^{99}Tc 的分析方法[J]. 辐射防护通讯,2008,28(6):19-22.
- [12] 朱国辉,谢武成.用液体闪烁计数法测定含铀、钚体系中的 ^{99}Tc [J]. 核化学与放射化学,1996,18(3): 181-186.
- [13] Bihari Á, Szűcs Z, Mogyorósi M, et al. Combined determination of ^{99}Tc and $^{108}\text{Ag}^{\text{m}}$ in L/ILW liquid wastes[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 286(3): 759-763.
- [14] Kameo Y, Katayama A, Hoshi A, et al. Simple determination of ^{99}Tc in radioactive waste using Tc extraction disk and imaging plates[J]. Appl Radiat Isot, 2010, 68(1): 139-143.
- [15] 杨明华,孙雪妹,陈桂良.甲硝唑注射液共聚焦显微拉曼光谱法定性与定量分析[J]. 药学实践杂志, 2013,31(4):273-276.
- [16] 吴正洁,王成,林正春.拉曼光谱对血红蛋白浓度的定量分析[J]. 暨南大学学报(自然科学版),2013,34(1):87-90.
- [17] 郝勇,孙旭东,耿响.拉曼光谱法定量分析山茶油中脂肪酸[J]. 食品科学,2013,34(18):137-140.
- [18] 王志彦,何书美,张倩,等.拉曼光谱法测定煤化工产品粗苯中苯、甲苯、二甲苯的含量[J]. 现代化工, 2014,34(1):169-171.
- [19] 李水芳,张欣,李姣娟,等.拉曼光谱法无损检测蜂蜜中的果糖和葡萄糖含量[J]. 农业工程学报,2014, 30(6):249-255.
- [20] 董海胜,张丽芬,钟悦,等.拉曼光谱结合偏最小二乘法测定血清胆固醇含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2013,33(5):1253-1256.
- [21] 墨玉欣.拉曼光谱在L-谷氨酸多晶型定量分析中的应用研究[J]. 化学工程师,2013,27(8):28-30.
- [22] 郭世珺,曾常春,李丽君,等.亚硝酸钠化高铁血红蛋白的拉曼光谱量化检测研究[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(7):1805-1809.
- [23] 邹晓艳,吕新彪,何谋春.常见酸根离子浓度的激光拉曼光谱定量分析[J]. 岩矿测试,2007,26(1):26-28.
- [24] 吴正洁,黄耀熊,王成,等.对强荧光背景拉曼光谱定量分析的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(7):1798-1801.
- [25] 叶美芳,王志海,唐南安.盐水中常见阴离子团的激光拉曼光谱定量分析研究[J]. 西北地质,2009,42(3):120-126.
- [26] 刘燕德,叶冰.基于拉曼光谱技术的氧乐果含量定量分析[J]. 中国农机化学报,2014,35(1):88-91.
- [27] 原长海,梁志岗,姚志湘,等.基于偏最小二乘和拉曼光谱检测聚氨酯中游离-NCO含量[J]. 涂料工业,2013,43(12):61-68.
- [28] Hohimer J P. Laser-based analytical monitoring in nuclear-fuel processing plants, SAND78-1522[R]. USA: USDOE, 1978.
- [29] Arrigo L M, Bryan S A, Casella A J. FY2009 progress: process monitoring technology demonstration at PNNL, PNNL-191136 [R]. USA: USDOE, 2009.
- [30] Grantner E, Steinert D. Applications of laser Raman spectrometry in process control, using optical fibers[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1990, 338(1): 2-8.
- [31] 白雪,李定明,常志远,等.铀(VI)的拉曼光谱定量分析[J]. 核化学与放射化学,2014,36(增刊):27-34.
- [32] 王森.在线分析仪器手册[M]. 北京:化学工业出版社,2008:10.