

吸收光谱法直接测定乏燃料溶解液 及 1AF 料液中 Pu(VI) 的含量

李定明, 张永申, 刘联伟, 张丽华, 李辉波

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 钚是乏燃料后处理过程最重要的产品。乏燃料溶解液和 1AF 料液中 Pu(VI) 的含量影响钚的收率, 因而需要准确测量。采用吸收光谱法研究建立了 1AF 料液中 Pu(VI) 的分析方法, 方法检测下限为 5.8 mg/L, 两次重加回收率分别为 103% 和 96%, 采用燃耗为 45 000 MWd/t(以 U 计)的乏燃料溶解液和 1AF 料液进行了总钚含量测量方法的验证, 测量结果与混合 K 边密度计-X 射线荧光法测量结果吻合, 相对偏差不大于 3%。

关键词: Pu(VI); 吸收光谱; 1AF 料液; 定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)06-0509-08

doi: 10.7538/hhx.2021.YX.2020081

Determination of Pu(VI) in Spent Fuel Solution and 1AF Feed by Absorption Spectrophotometric

LI Ding-ming, ZHANG Yong-shen, LIU Lian-wei, ZHANG Li-hua, LI Hui-bo

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

Abstract: Plutonium is the most important product in spent fuel reprocessing. The content of Pu(VI) in spent fuel solution and 1AF feed affects the recovery of plutonium, so it needs to be measured accurately. In this paper, an analytical method for Pu(VI) in 1AF was established by absorption spectrometry. The detection limit of the method is 5.8 mg/L, and the recovery are 103% and 96% respectively. Total plutonium content was verified by using the spent fuel solution and 1AF feed with burn-up of 45 000 MWd/tU. The determination results are consistent with those measured by Hybrid K-edge/XRF densitometer method, and the relative deviation is not more than 3%.

Key words: Pu(VI); spectrophotometry; 1AF feed; quantitative analysis

在 PUREX 流程中, 为了保证钚在 1A 中能完全萃取, 必须在萃取前将乏燃料溶解液中的钚调到易被磷酸三丁酯(TBP)萃取的 Pu(IV), 作为 PUREX 流程的 1AF 料液。在动力堆乏燃料元件溶解液中, 钚含量较高的同时, Pu(VI) 的含量

也高。对于快堆 MOX 乏燃料溶液, Pu(VI) 的含量甚至高达 30%^[1], 因此, 在萃取前对料液进行调价就十分必要, 而料液价态是否调整到位, 需要通过溶液中对钚的价态进行测量判定。文献中关于不同价态钚溶液的分析主要采用萃取分离之

后,再用其他方法进行测定^[2]。对于乏燃料溶解液和1AF料液中铀价态的分析,目前无成熟可靠的分析方法,其原因主要有以下两方面:其一,放射性活度高,对测量造成很大的困扰,必须在屏蔽热室内进行测量,如果要转至手套箱内测量,需对料液进行上千倍稀释,而稀释过程必将造成铀价态变化,同时也降低铀的浓度,增加测量难度,因而,测量过程尽量要求不对样品进行预处理,直接在热室中进行测量;另一方面,1AF料液组成复杂,存在大量的干扰基体,现有的大部分分析方法都要求对样品进行预先分离,难以直接测量,一旦进行分离,铀的价态组成必然发生变化,在铀的价态分析方法中,萃取分离、离子交换、沉淀载带等化学分析方法操作比较繁琐,在调节反应条件(尤其是调节酸度)以及操作过程中,往往会导致铀的价态改变而影响准确测定。铀价态及含量分析是保证铀回收的重要手段,因此,对于大型后处理厂,必须建立铀价态及含量的控制分析技术,以保证工艺按照设计参数运行。铀特殊的5f电子结构使得其水溶液中不同的氧化态在可见-近红外区均有着独特的吸收光谱,从而可以采用光谱法对铀价态和含量进行测量。

在乏燃料溶解液和1AF工艺点,U(VI)浓度是Pu(IV)浓度的上百倍,因而方法的选择性要求非常高,应避开干扰区。根据已有的工作^[3]:在700~1100 nm区间,UO₂²⁺没有吸收峰,Pu(IV)在该区域的吸收位置分别是:854、1070 nm;Pu(VI)的吸收位置分别是:831、953、983 nm。因此采用800~850 nm区间可以很好地实现Pu(VI)的价态及含量的分析,可以有效避免U(VI)、Pu(IV)对Pu(VI)测定的干扰。研究不同酸度下、不同时间内Pu(VI)和Pu(IV)的稳定性,以确定最佳的测量条件。已有研究工作表明,在0.62~5.55 mol/L硝酸浓度范围内,Pu(VI)位于831 nm处的摩尔消光系数(ϵ)变化不大^[4],但各个文献给出的摩尔消光系数却差别很大,从114 L/(mol·cm)到158^[5]、287.9^[6]、(313±9)^[7]、473.5 L/(mol·cm)^[8],再到550 L/(mol·cm)^[9]都有,Pu(IV)在1070 nm处的摩尔消光系数在6 mol/L硝酸以下几乎不变。因此,在光谱测量时需要考虑摩尔消光系数变化带来的影响,为实现强放射性条件下Pu(VI)和铀浓度的定量分析,本工作拟采用光纤光谱技术结合远程取样方法,通过化学计量学手段实现Pu(VI)浓度的测量。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

铀、钚、镎储备液:400 g/L硝酸铀酰溶液、42 g/L硝酸钚溶液、1 g/L钚溶液、1 g/L NpO₂(NO₃)₂,自制。14 mol/L硝酸溶液、10 mol/L高氯酸,分析纯,国药集团北京化学试剂公司,硝酸和高氯酸的浓度采用氢氧化钠标准溶液滴定。裂片及杂质元素标准物质,钢铁研究总院;除特殊说明以外,所有化学试剂来源于国药集团北京化学试剂公司,用水为超纯水。

硝酸铈铵,分析纯,配制成铈浓度为0.4 mol/L、硝酸浓度为1 mol/L的溶液。

Antariss-II傅里叶变换近红外光谱仪,美国热电,600 μ m石英光纤,2、10 mm石英比色皿,稀释配液仪,汉密尔顿公司;TQ Analyst化学计量学软件,用于定量校正模型建立;封闭式石墨晶体衍射X射线荧光仪、封闭式L边密度计、封闭式混合K边密度计,自制。

1.2 实验方法

(1) Pu(IV)、Pu(VI)溶液的制备

取10 mL硝酸浓度为1.5 mol/L的铀储备液(42 g/L)于小烧杯中,加入1 mL 3 mol/L的亚硝酸钠调节铀价态至四价,作为Pu(IV)储备液,铀浓度采用L边密度计测定。取2 mL上一步制备的Pu(IV)储备液于烧杯中,加入20 mg硝酸铈铵,调节Pu价态至六价,作为Pu(VI)的储备液,浓度采用X射线荧光法测定。

(2) 标准样品制备

根据1AF料液基本组成,制备一系列含有不同浓度裂片及杂质元素的含铀标准溶液,组成列入表1,其中2#-1-4、3#-1-10中加入裂片及元素组成列入表2。Pu(IV)质量浓度范围在0~2.82 g/L,硝酸浓度为1.50~6.00 mol/L,Pu(VI)质量浓度为0.0238~0.318 g/L,铀质量浓度为0~252 g/L,Np(V)质量浓度为0~0.10 g/L,共存裂片及杂质元素铝、钡、铬、铁、钾、钠、镧、锰、钼、镍、锶、磷、硫、钛等的质量浓度为0.05~5.00 g/L。

(3) 光谱采集

应用近红外光谱仪采集标准样品的近红外吸收光谱,10 mm光程比色皿,空气参比,分辨率为0.15、0.27、0.50、1.1、2.2、4.4 nm,累计次数64次。模拟样品测量在手套箱内完成,真实样品在屏蔽小室内完成。

表 1 1AF 料液中 Pu(VI)定量校正模型标准样品集

Table 1 Standard sample sets of Pu(VI) quantitative calibration model in 1AF feed

No.	$\rho(\text{Pu(VI)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Pu(IV)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{U})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Np(V)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{HNO}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
1#	0.318				3.00
1#-1	0.265				4.83
1#-2	0.227				4.14
1#-3	0.199				4.50
1#-4	0.177				4.78
1#-5	0.159				5.00
1#-6	0.144				5.18
1#-7	0.132				5.33
1#-8	0.122				5.46
1#-9	0.113				5.57
1#-10	0.106				5.67
1#-11	0.099 4				5.75
1#-12	0.093 5				5.82
1#-13	0.088 3				5.88
1#-14	0.083 7				5.95
1#-15	0.079 5				6.00
2#	0.047 7		252	0.095	3.44
2#-1	0.038 2		202	0.076	1.64
2#-2	0.031 8		168	0.063	1.58
2#-3	0.027 2		144	0.054	2.52
2#-4	0.023 8		126	0.048	2.37
3#	0.125	2.820	221	0.095	2.99
3#-1	0.114	2.564	200	0.086	2.84
3#-2	0.104	2.350	184	0.079	2.71
3#-3	0.096 2	2.169	170	0.073	2.60
3#-4	0.089 3	2.014	116	0.068	2.51
3#-5	0.083 3	1.880	147	0.063	2.43
3#-6	0.078 1	1.762	138	0.059	2.36
3#-7	0.073 5	1.659	130	0.056	2.29
3#-8	0.069 4	1.567	123	0.053	2.24
3#-9	0.065 8	1.484	116	0.050	2.19
3#-10	0.062 5	1.410	110	0.048	2.14

2 结果与讨论

2.1 钚储备液中价态的确认

钚价态的调节进度采用吸收光谱法进行确认, Pu(VI)在硝酸溶液中的近红外吸收光谱示于图 1。当溶液中 854 nm 和 1 070 nm 附近的 Pu(IV)特征峰消失, 只出现 831 nm 附近的 Pu(VI)的特征峰时, 表明 Pu 已完全转化为 Pu(VI)。

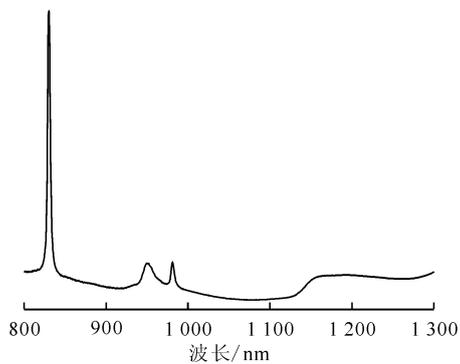
2.2 Pu(VI)吸光度的影响因素

2.2.1 仪器分辨率对 Pu(VI)摩尔消光系数的影响 文献[5-9]表明, Pu(VI)在硝酸溶液中的摩尔

消光系数各不相同, 差别较大, 主要原因是由于仪器分辨率的不同, 吸光度测量有误差, 因而需要对不同分辨率下的摩尔消光系数进行研究。图 2 是不同分辨率下的 Pu(VI)的吸收光谱。从图 2 可以看出: 当仪器分辨率小于 1 nm 时, 所获得的摩尔消光系数均在 500 L/(mol·cm) 左右; 仪器分辨率大于 1 nm 时, 摩尔消光系数减小; 仪器分辨率达到 4.4 nm 时, 其摩尔消光系数降至 300 L/(mol·cm) 以下。因而, 实际应用中需要确保一定的分辨率, 才可以达到最佳的检测效果, 以下实验过程选用的仪器分辨率为 0.27 nm。

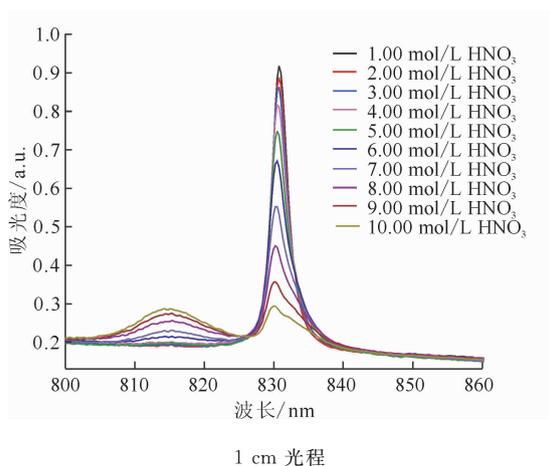
表2 IAF 料液中共存元素的组成
Table 2 Composition of coexisting elements in IAF feed

No.	$\rho/(g \cdot L^{-1})$														
	Al	Ba	Cr	Fe	K	La	Mn	Mo	Na	Ni	P	S	Sr	Ti	Y
2#-1	0.649	0.012 9	0.185	2.02	1.66	2.52	0.007 80	0.133	3.30	0.386	0.041 0	0.373	0.029 0	0.088 4	0.009 80
2#-2	1.08	0.021 5	0.308	3.36	2.77	4.20	0.013 1	0.222	5.49	0.645	0.068 3	0.622	0.048 0	0.147	0.016 4
2#-3	1.39	0.027 7	0.395	4.32	3.56	5.40	0.016 9	0.285	7.06	0.829	0.087 9	0.799	0.062 1	0.189	0.021 1
2#-4	1.62	0.032 3	0.461	5.05	4.16	6.31	0.019 7	0.333	8.24	0.967	0.103	0.932	0.072 5	0.221	0.024 6
3#-1	0.295	0.005 88	0.083 9	0.917	0.76	1.15	0.003 58	0.060 4	1.50	0.176	0.018 6	0.170	0.013 2	0.040 2	0.004 47
3#-2	0.540	0.010 8	0.154	1.68	1.39	2.10	0.006 57	0.111	2.75	0.322	0.034 2	0.311	0.024 1	0.073 7	0.008 20
3#-3	0.748	0.014 9	0.213	2.33	1.92	2.91	0.009 09	0.153	3.80	0.446	0.047 3	0.430	0.033 5	0.102	0.011 3
3#-4	0.926	0.018 5	0.264	2.88	2.37	3.60	0.011 2	0.190	4.71	0.553	0.058 6	0.533	0.041 4	0.126	0.014 0
3#-5	1.08	0.021 5	0.308	3.36	2.77	4.20	0.013 1	0.222	5.49	0.645	0.068 3	0.622	0.048 3	0.147	0.016 4
3#-6	1.22	0.024 3	0.346	3.78	3.12	4.73	0.014 8	0.249	6.18	0.725	0.076 9	0.699	0.054 1	0.160	0.018 4
3#-7	1.34	0.026 6	0.380	4.16	3.42	5.19	0.016 2	0.274	6.79	0.796	0.084 4	0.768	0.059 7	0.182	0.020 2
3#-8	1.44	0.028 7	0.410	4.48	3.69	5.60	0.017 5	0.296	7.32	0.859	0.091 1	0.829	0.064 4	0.196	0.021 9
3#-9	1.54	0.031 0	0.437	4.78	3.94	5.97	0.018 7	0.315	7.81	0.916	0.097 1	0.883	0.068 6	0.209	0.023 3
3#-10	1.62	0.032 3	0.462	5.05	4.16	6.31	0.019 7	0.332	8.24	0.967	0.103	0.932	0.072 5	0.221	0.024 6

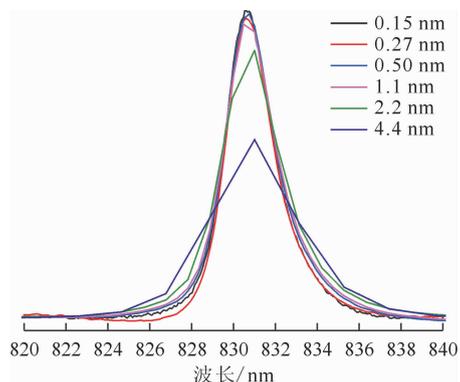


2.5 g/L Pu(VI)-0.83 mol/L HNO₃,
光程 2 mm,分辨率 0.27 nm

图 1 硝酸溶液中 Pu(VI) 的近红外吸收光谱
Fig. 1 Near infrared absorption spectra of Pu(VI) in nitric acid solution



1 cm 光程
图 3 不同硝酸浓度下 Pu(VI) 的近红外吸收光谱
Fig. 3 Near infrared absorption spectra of Pu(VI) in different HNO₃ concentration



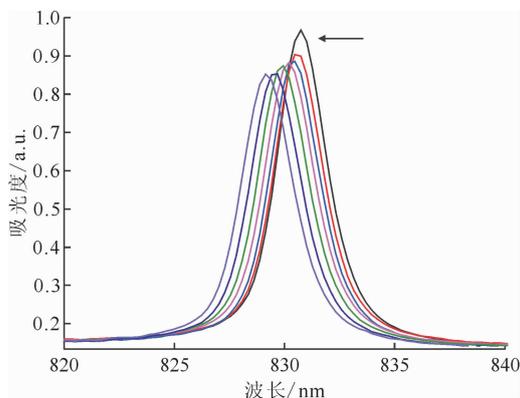
钚质量浓度为 0.318 g/L, c(HNO₃)=3.00 mol/L

图 2 不同分辨率下硝酸溶液中 Pu(VI) 的近红外吸收光谱
Fig. 2 Near infrared absorption spectra of Pu(VI) at different resolution

2.2.2 硝酸浓度对 Pu(VI) 的吸收光谱的影响 在后处理料液中,硝酸是最为重要的介质,需要对不同硝酸浓度下 Pu(VI) 的吸收光谱进行研究。图 3 是 Pu(VI) 在不同浓度硝酸溶液中的吸收光谱。从图 3 可以看出:随着硝酸浓度从 1.00 mol/L 增加到 10.00 mol/L,830.60 nm 处的吸光度(A)逐渐降低,以 1.00 mol/L 硝酸时 Pu(VI) 的吸光度为基准,硝酸浓度每增加 1 mol/L,吸光度下降约 3%,当硝酸浓度增大至 10.00 mol/L 时,吸光度下降至 0.295,比 1.00 mol/L 时的 0.924,下降了 68%;另一方面,随着硝酸浓度的增加,815 nm 的吸收带不断增强,有人认为此峰是 [PuO₂(NO₃)₃]⁻ 的特征峰,说明随着硝酸浓度的增加,形成的 Pu(VI) 的三硝酸根配合物 [PuO₂(NO₃)₃]⁻ 浓度增大^[5],但也有研究者认为,815 nm 的吸收为 [PuO₂(NO₃)₃]⁺,

而不是三硝酸根配合物,在晶体结构中才存在 [PuO₂(NO₃)₂],因此,更可信的是形成了单硝酸根配合物^[10]。

2.2.3 离子强度对 Pu(VI) 吸收光谱的影响 溶液的离子强度在后处理体系中变化较大,因而其对 Pu(VI) 的吸收光谱的影响需要研究。图 4 是不同浓度高氯酸溶液(不同离子强度)中 Pu(VI) 的吸收光谱。由图 4 可知:随着离子强度的增大,溶液中 Pu(VI) 位于 830 nm 附近的吸收峰逐渐降低且朝短波方向蓝移。高氯酸浓度 1 mol/L 时最大吸收峰是 830.74 nm, A=0.968;2 mol/L 时最大吸收峰是 830.55 nm, A=0.903;3 mol/L 时最大吸收峰是 830.42 nm, A=0.886;4 mol/L 时最



高氯酸浓度从右到左依次增加,为 1、2、3、4、5、6、7 mol/L
图 4 不同离子强度下 Pu(VI) 的近红外吸收光谱
Fig. 4 Near infrared absorption spectra of Pu(VI) in different ionic strength

大吸收峰是 830.20 nm, $A=0.883$; 5 mol/L 时最大吸收峰是 829.94 nm, $A=0.874$; 6 mol/L 时最大吸收峰是 829.67 nm, $A=0.853$; 7 mol/L 时最大吸收峰是 829.14 nm, $A=0.852$ 。

2.3 Pu(VI) 定量校正模型建立

2.3.1 模拟 1AF 样品配制 从 2.2 节可以看出, Pu(VI) 在硝酸溶液中的吸光度容易受到硝酸浓度的影响, 此外, 由于后处理料液中的组成较为复杂, 对光谱测量影响较大, 直接采用工作曲线回归方法无法满足数据处理要求, 采用偏最小二乘回归法建立数学模型, 可以实现数学分离代替化学分离的功能, 在标准样品组成的铀、钷、酸范围内满足复杂体系下光谱定量需求。根据 1AF 工艺点样品的理论组成, 配制成分为 0.125 g/L Pu(VI)-2.82 g/L Pu(NO₃)₄-220.5 g/L UO₂(NO₃)₂-0.095 g/L NpO₂(NO₃)-3.00 mol/L HNO₃ 的模拟 1AF 料液。获得的模拟 1AF 料液光谱与真实乏燃料溶解液的吸收光谱进行比较, 如图 5。由图 5 可知: 830.60 nm 处的峰为 Pu(VI) 的吸收峰, 位于 854 nm 和 1070 nm 附近的吸收属于 Pu(IV), Np(V) 位于 980 nm 附近的吸收峰明显, 同时铀酰与钷酰形成的阳-阳络合离子峰位于 992 nm 处; 模拟 1AF 料液与真实乏燃料溶解液的区别在于 Pu(VI)

的吸收峰, 在真实的溶解液及调料过程中没有出现 Pu(VI) 的吸收峰, 其余光谱位置一致。

2.3.2 定量校正模型建立与验证 将采集得到的标准样品吸收光谱与 Pu(VI) 浓度进行关联, 选择最佳的建模波长和预处理方式, 应用偏最小二乘回归法(PLS)建立 Pu(VI) 浓度的测量数学模型, 获得模型的参数示于图 6。由图 6 可知: 校正模型的校正标准偏差(σ_R)为 1.95 mg/L, 按照 3 倍 σ_R 计算检测下限, 方法的检测下限为 5.8 mg/L。

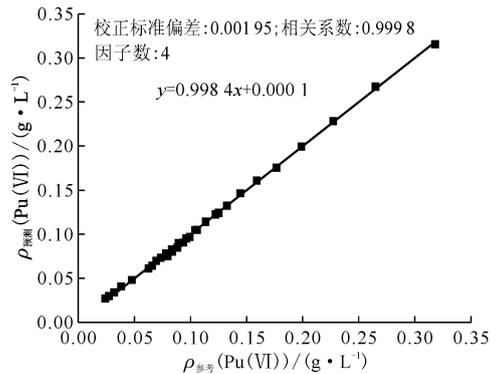


图 6 Pu(VI) 定量校正模型参数

Fig. 6 Calibration model parameter of Pu(VI)

2.3.3 模拟 1AF 料液中 Pu(VI) 测量精密性及重加回收率 配制 1AF 料液模拟样品, 测量方法的精密度和重加回收率, 测量结果列入表 3。取 2.5 mL 表 3 中 4# 样品, 往其中加入 0.318 g/L 的标准样品(表 1 中 1# 样品)0.25 mL, 记为重加 1, 取 2.75 mL 表 3 中 5# 样品, 往其中加入 0.25 mL 标准样品(表 1 中 1# 样品), 记为重加 2, 并计算回收率。经测试, 重加 1 的模型测量值为 0.0510 g/L, 重加 2 的模型测量值为 0.0742 g/L, 重加回收率分别为 96% 和 103%。

2.4 真实样品测量

应用建立的数学模型, 对某燃料溶解过程溶解液中的 Pu(VI) 进行测量, 获得的谱图和分析结果示于图 7。由图 7 可知: 溶解液中吸收光谱的基线较高, 分析原因为溶解液中有不溶颗粒, 影响光谱吸收信号, Pu(VI) 的质量浓度测量结果为 0.02 g/L, 分离铀后采用 X 荧光法测量结果为 0.019 g/L, 两者结果一致。

2.5 钷总量的测定

根据以上的研究结果, 考虑将本方法用于溶液中钷总量的测量, 实现大量铀中微量钷的分光光度测量。

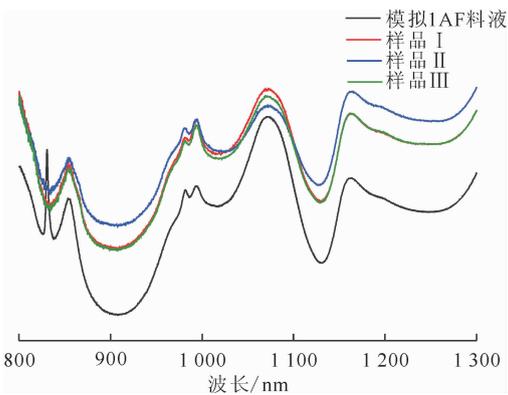


图 5 模拟 1AF 料液和真实乏燃料溶解液的近红外吸收光谱

Fig. 5 Near infrared absorption spectra of simulation 1AF feed and spent nuclear fuel solution

模拟 1AF 料液: 0.125 g/L Pu(VI)-2.82 g/L Pu(NO₃)₄-220.5 g/L UO₂(NO₃)₂-0.095 g/L NpO₂(NO₃)-3.00 mol/L HNO₃;
 样品 I: 溶解完毕后的真实乏燃料溶解液, 组成为 4.18 g/L Pu(NO₃)₄-368.7 g/L UO₂(NO₃)₂-3.15 mol/L HNO₃;
 样品 II: 样品 I 初步调料后的样品, 组成为 3.619 g/L Pu(NO₃)₄-348.12 g/L UO₂(NO₃)₂-3.8 mol/L HNO₃;
 样品 III: 样品 I 进一步调料后的样品, 组成为 2.975 g/L Pu(NO₃)₄-289.22 g/L UO₂(NO₃)₂-3.15 mol/L HNO₃

表 3 1AF 模拟样品中 Pu(VI)浓度的测量精密度
Table 3 Determination accuracy of Pu(VI) in simulation 1AF samples

No.	$\rho(\text{Pu(VI)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$						$\bar{\rho}(\text{Pu(VI)})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	标准偏差/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$s_r/\%$
	1	2	3	4	5	6			
1#	0.071 5	0.070 8	0.072 9	0.073 1	0.071 5	0.070 9	0.071 8	0.000 99	1
2#	0.046 4	0.046 0	0.046 8	0.046 7	0.047 8	0.046 7	0.046 7	0.000 60	1
3#	0.033 4	0.034 0	0.033 8	0.034 6	0.034 0	0.032 5	0.033 7	0.000 71	2
4#	0.025 3	0.026 0	0.025 9	0.025 3	0.025 6	0.026 0	0.025 7	0.000 33	1
5#	0.051 0	0.052 0	0.051 0	0.051 1	0.051 8	0.050 4	0.051 2	0.000 59	1

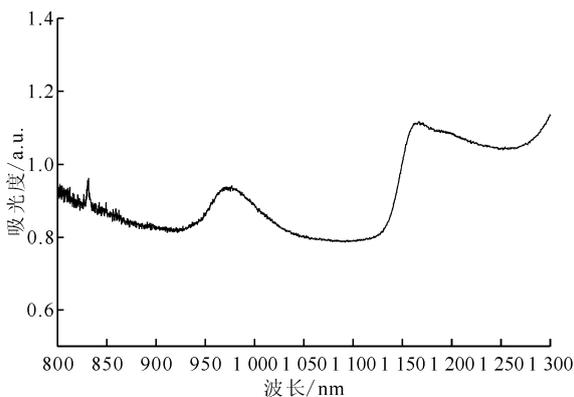
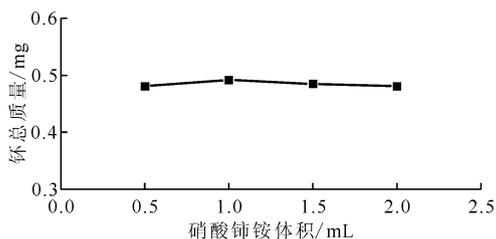


图 7 某真实溶解液中 Pu(VI)的近红外吸收光谱
Fig. 7 Near infrared absorption spectra of Pu(VI) in spent nuclear fuel solution

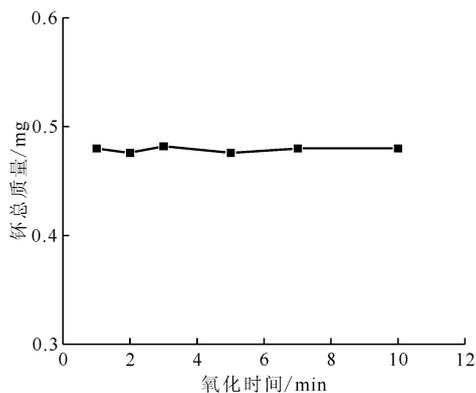
2.5.1 氧化剂用量对测量结果的影响 将本方法用于总钚测量时,需要确保样品中的钚能全部氧化,因而需要研究氧化剂的用量。在 4 只样品管中分别加入相同体积钚储备液(42 g/L),使每一个样品的钚总质量为 0.5 mg,之后向每一只样品管中分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0 mL 0.4 mol/L 硝酸铈铵,并定容至相同的体积,采集样品的光谱信号,应用建立的模型进行预测,以确定氧化剂的量。图 8 是不同氧化剂用量时的钚总量测量结果。由图 8 可知:对于不含还原剂的钚溶液样品,当钚总质量为 0.5 mg、加入 0.4 mmol 的硝酸铈铵时,测量得到的结果最接近参考值(0.5 mg);随着氧化剂的量增加,钚总量测量结果减小。因而氧化剂的量并不是越多越好,需要合适的比例,推荐硝酸铈铵与钚的摩尔比为 200 : 1 最为合适。

2.5.2 氧化时间对测量结果的影响 为保证氧化完全,因而需要对硝酸铈铵氧化钚的时间进行研究,取 0.5 mL 1 g/L 钚储备液,加入 1 mL 硝酸铈铵溶液,定容至 2 mL,在 1 cm 比色池中测定

不同时刻的吸收光谱,采用建立的模型预测浓度,计算钚样品中钚总质量。不同氧化时间获得的测量结果示于图 9。由图 9 可知:加入氧化剂后,钚的总质量随着时间增加而逐渐增加,在 3 min 后达到最大值,因此在实际样品测量时,氧化 3 min 即可开始进行光谱测量。



钚总质量为 0.5 mg,0.4 mol/L 硝酸铈铵溶液
图 8 氧化剂用量对测量结果的影响
Fig. 8 Effect of oxidation reagent on plutonium measurement



0.5 mL 1 g/L 钚储备液,1 mL 硝酸铈铵溶液
图 9 氧化时间对测量结果的影响
Fig. 9 Effect of oxidation time on plutonium measurement

2.5.3 真实乏燃料溶解液中钚总量的测定 取 2.4 mL 硝酸铈铵于离心管中,加入 0.1 mL 的真

实乏燃料溶解液,混匀后,测量吸光度,并采用建立的数学模型进行预测,换算稀释倍数后得到样品中总钚最终的实际浓度(ρ_{tot}),将光谱法获得的结果与混合 K 边密度计-X 射线荧光法的结果($\rho_{\text{混合K边,tot}}$)进行比较,所得结果列入表 4。由表 4 可知:将样品用硝酸铈铵氧化后,采集样品的近红外吸收光谱,代入测量模型进行预测,测量精度 $s_r \leq 2\%$;得到的分析结果与参考方法吻合较好,两方法的相对偏差不大于 3%。

表 4 乏燃料溶解液及 1AF 料液中钚的光谱测量结果与混合 K 边密度计-X 射线荧光法比较
Table 4 Comparison of two methods for determination of plutonium concentration in spent fuel solution and 1AF feed

No.	吸收光谱法			$\rho_{\text{混合K边,tot}} /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	方法的 相对 偏差/%
	$\rho_{\text{tot}} /$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	标准偏差/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$s_r / \%$		
1#	3.24	0.034	1	3.34	-3
2#	2.63	0.016	1	2.60	1
3#	2.54	0.040	2	2.54	0

注:1) $n=6$

2) 1# 样品为乏燃料溶解液,2# 和 3# 样品为调料过程中取的不同时间的 1AF 料液样品

3) 燃耗为 45 000 MWd/t(以 U 计)

3 结 论

应用光纤光谱技术在屏蔽小室内建立了乏燃料溶解液及 1AF 料液中 Pu(VI)的分析方法,同时对方法进行扩展,采用硝酸铈铵作为氧化剂,建立了溶解液样品中总钚浓度的分析方法,并与混合 K 边密度计-X 射线荧光法进行了对比,两者具有较好的吻合性,该方法准确度好,具有实用性。

参考文献:

- [1] 侯小琳,张绍琦,胡景妍,等. Purex 流程 1AF 料液中调节钚价态的研究 I: 二步法调价[J]. 原子能科学技术,1994,28(2):143-149.
- [2] 隗秀芳,张清轩. PMBP 萃取法分析硝酸介质中钚的价态[J]. 原子能科学技术,1991,25(3):62-66.
- [3] 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: 21-26.
- [4] 罗文宗. 钚的分析化学[M]. 北京:中国原子能出版社,1991.
- [5] Lee M H, Park Y J, Kim W H. Absorption spectroscopic properties for Pu(III, IV and VI) in nitric and hydrochloric acid media[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 273 (2): 375-382.
- [6] Wilson R E, Hu Y J, Nitsche H. Low-level detection and quantification of plutonium(III, IV, V, and VI) using a liquid core wave guide[C]// Plutonium Futures, Albuquerque, USA, July 6-10, 2003.
- [7] Yi X W, Dang H J, Zeng B, et al. Spectrophotometric investigation of plutonium(IV) oxidation by cerium(IV)[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2016, 310: 201-205.
- [8] Mahildoss D J, Ravi T N. Spectrophotometric determination of plutonium III, IV, and VI concentrations in nitric acid solution[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2012, 294: 87-91.
- [9] 武藤博,吉岡善行,青柳寿夫,等. Pu(VI)-吸光度法による硝酸溶液中プルトニウムの定量(株)東芝・受託調査結果報告,JAERI-M 86-032[R]. 日本原子力研究所東海研究所化学部,1986.
- [10] Gaunt A J, May I, Neu M P, et al. Structural and spectroscopic characterization of plutonyl(VI) nitrate under acidic conditions[J]. Inorg Chem, 2011, 50: 4244-4246.