

方波伏安法对 LiCl-KCl 共晶熔盐中 Sm³⁺的定量分析

成艳梅¹, 张 虎¹, 叶国安¹, 张华魁², 尹华意²

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 武汉大学 资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072

摘要: 系统研究了 Sm³⁺在 SmCl₃-LiCl-KCl 共晶熔盐体系中的电化学反应行为, 分析方波伏安法定量分析熔盐中 Sm³⁺浓度的可靠性。利用方波伏安法考察 Sm³⁺质量分数(*w*)在 1%~8% 范围内的电化学反应行为与传质机制, 揭示了 Sm³⁺/Sm²⁺电对的准可逆反应特性。研究发现: 在 Sm³⁺质量分数(*w*)低于 4% 范围内峰电流密度与浓度间存在较好的线性关系; 在高浓度(*w*>4%)条件下峰电流密度与浓度间的线性关系发生偏离, 这主要归因于非理想传质行为的影响。通过非法拉第电流校正可提升 *w* 在 1%~4% 范围内的定量准确性, 建立了线性良好 (*r*²=0.9993)的 *j*_p-*w* (*j*_p 为电流密度)标准曲线。通过方波伏安标准曲线法原位测定的 Sm³⁺质量分数与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)的测试结果偏差小于 5%。本研究为乏燃料干法后处理中稀土元素裂变产物的在线电化学监测提供了可靠的实验依据和方法支持。

关键词: 乏燃料后处理; 熔盐电解精炼; 方波伏安法; 定量分析; 稀土元素

中图分类号: TL941; TL271.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2026)02-0206-11

doi: 10.7538/hhx.2026.48.02.0206

Quantitative Analysis of Sm³⁺ in LiCl-KCl Eutectic Melt by Square Wave Voltammetry

CHENG Yanmei¹, ZHANG Hu¹, YE Guoan¹, ZHANG Huakui², YIN Huayi²

1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract: Molten-salt electrorefining is a key step in the pyroprocessing of spent nuclear fuel. During electrorefining, actinides and fission products gradually accumulate in the electrolyte, and the composition of the molten salt changes continuously. Such changes can influence current efficiency, deposition behavior, and product purity. Reliable on-line analysis of representative ionic species is therefore of practical importance for process monitoring and control. In this work, samarium was selected as a representative rare-earth fission product, and its quantitative determination in a SmCl₃-LiCl-KCl eutectic melt at 773 K was investigated by square wave voltammetry(SWV). The electrochemical behavior of the Sm³⁺/Sm²⁺ couple was first examined in order to identify the characteristic reaction region and to evaluate whether SWV could be used under high-temperature molten-salt conditions. The results show that the Sm³⁺/Sm²⁺ redox process can be treated as a quasi-reversible electrode reaction within the potential range adopted in this work. On this basis, SWV measurements were carried out for melts containing 1%-8%(mass

fraction, the same below) SmCl₃. Distinct and stable voltammetric peaks were obtained throughout the whole concentration range, indicating that SWV is capable of providing a useful analytical signal for Sm(III) in the chloride melt. In the low-concentration range, especially below 4% SmCl₃, the peak current density shows a good linear relationship with concentration. When the SmCl₃ concentration exceeds 4%, however, the response gradually deviates from linearity. This result indicates that the mass-transfer behavior in the concentrated melt is no longer as simple as that in the dilute region. To further clarify the origin of this deviation, the contribution of non-faradaic current was examined. Background-current measurements performed in a potential region without faradaic reaction show a clear dependence on SWV frequency, which means that the charging current cannot be neglected in quantitative analysis. After background-current correction, the calibration curve in the 1%-4% range is markedly improved, and the fitted relationship between peak current density and concentration give an r^2 value of 0.9993. The corrected calibration curve is then used for *in situ* determination of Sm(III) concentration. The values obtained by SWV agree well with those measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES), and the deviation is less than 5%. The results demonstrate that SWV, when combined with appropriate background-current correction, can be used for reliable quantitative analysis of Sm(III) in LiCl-KCl molten salt. This method may provide a practical basis for the on-line electrochemical monitoring of rare earth fission products during molten-salt electrorefining and may also be useful for process analysis in pyroprocessing systems.

Key words: spent fuel reprocessing; molten salt electrorefining; square wave voltammetry; quantitative analysis; rare earth elements

核能作为重要的低碳清洁能源,其发展受限于铀资源约束和核废料安全处置问题,乏燃料后处理技术成为破局关键^[1-4]。自20世纪末以来,美国^[5-7]、韩国^[8-9]、日本^[10-11]和中国^[12-13]等积极研发干法后处理技术,其中以高温冶金法,尤其是基于LiCl-KCl熔盐体系的电解精炼技术^[14-16]最受关注。通过电位控制选择性回收铀、钚等有用组分,回收率超过95%^[17-19]。在此过程中,熔盐内的锕系与稀土元素不断积累,导致其组成动态变化。因此,实时、准确地监测电解质中关键元素的浓度,对于优化工艺、保障安全及确定废盐处理方案至关重要。传统的离线分析方法操作复杂且存在滞后现象,难以满足实时控制需求。在线分析技术则可实现对熔盐组分的连续监测,是未来工程化应用不可或缺的环节^[20]。鉴于电解过程本身处于电化学环境,采用电化学方法进行在线监测具有快速、实时、无需标准物质、可远程操作等显著优势^[21-22]。

各国在熔盐电化学分析领域已取得一系列重要进展。例如,美国爱达荷国家实验室^[23]系统研究了U、Pu等在LiCl-KCl熔盐中的电化学行为,开发了基于循环伏安法(CV)、计时电位法(CP)和

阳极溶出伏安法(ASV)的定量方法,实现了UCl₃质量分数高达10%条件下的浓度分析,并利用Sand方程和Randles-Sevcik方程计算了扩散系数和电子转移数。阿贡国家实验室通过电极结构优化、数值模拟校正(如圆柱扩散与未补偿电阻影响)及多电极阵列传感器技术的应用,提升了高浓度U、Pu下的分析精度与在线监测能力^[24]。日本和韩国学者致力于脉冲伏安法的应用与改进,但在高浓度U、Pu(质量分数 $w > 2\%$)下仍存在校准曲线偏离线性的问题^[25]。中国多家机构在扩散系数精确测定、多物理场建模及热对流影响分析等方面进行了研究,发展了相对扩散系数概念和多参数协同校正方法,为复杂体系下U、Pu的定量分析提供了新途径^[26-28]。

尽管已有大量研究证实,在LiCl-KCl^[29]以及FLiBe^[30]等熔盐体系采用电化学方法^[31-34]对于铀、钚等金属的电化学行为分析^[35-41]以及浓度的测定具备良好适用性^[42],但该技术目前仍未能成熟至可直接应用于工程级电解精炼过程的在线浓度监测,尚存在诸多问题亟待解决。例如,电化学方法仅适用于低浓度金属范围内的精确测定,高浓度条件下误差显著增大、测量重复性下降、校

准曲线线性变差等。这些局限严重制约了电化学检测技术在实际工程环境中的推广应用^[21, 43-46]。

本研究旨在建立适用于电解精炼过程熔盐中金属离子浓度的在线电化学分析方法, 选择 Sm^{3+} 作为研究对象, 主要基于以下三点考量: 首先, Sm^{3+} 与电解精炼的主要目标离子 U^{3+} 价态相同, 可作为其模拟研究对象; 其次, Sm^{3+} 本身是快堆乏燃料中的重要裂变产物, 其性质与熔盐中积累的大部分镧系稀土裂片元素相近; 第三, $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 对的氧化还原电位窗口适宜、峰形清晰, 是研究三价离子电极过程动力学与传质行为的理想模型体系。因此, 拟通过研究 Sm^{3+} 在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学行为, 建立基于方波伏安法的定量分析方法, 为电解精炼装置的设计与工艺运行提供关键数据支持。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

金属钨丝(纯度 99.99%, 直径 0.4 mm), Ag 丝(纯度 99.99%, 直径 1 mm), 润德金属材料有限公司; 高纯石墨棒, 纯度 99.9%, 直径 6 mm, 青岛宝丰石墨制品有限公司; LiCl 、 KCl 、 SmCl_3 和 AgCl , 纯度分别为 99.8%、99.8%、99.9% 和 99.9%, 麦克林

生化有限公司。

超净级净化手套箱 Advanced 系列, $w(\text{水}) < 8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $w(\text{氧}) < 14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 上海米开罗那机电技术有限公司; 辰华 CHI1140C 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; SX-02-500 井式电解炉, 武汉电炉有限公司; 莫来石管, 德国 Morgan Haldenwanger 公司; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES), 美国 Thermo Fisher Scientific。

1.2 电极加工制备

电化学测试采用三电极体系(图 1)。其中工作电极为金属钨丝, 研究采用物理高度测量法^[47]测定工作电极面积; 对电极为高纯石墨棒, 参比电极为自制 Ag/AgCl 电极。为保证电极表面洁净并避免对电解质的污染, 钨丝工作电极在使用前依次经不同目数砂纸打磨, 再用酒精超声清洗并干燥, 最后用镍铬丝固定于作为集流体的不锈钢上, 并用酒精擦拭备用。参比电极制备方法如下: 首先在手套箱中称取 1.5 g 烘干的 LiCl-KCl 熔盐和 0.2 g AgCl , 研磨均匀后转移至内径 5 mm 的莫来石管中, 插入直径 1 mm Ag 丝并使其尖端触及管底; 然后依次用聚四氟乙烯密封胶带和绝缘胶带密封管口, 再涂覆改性丙烯酸脂结构胶固化 12 h, 制成 Ag/AgCl 参比电极。

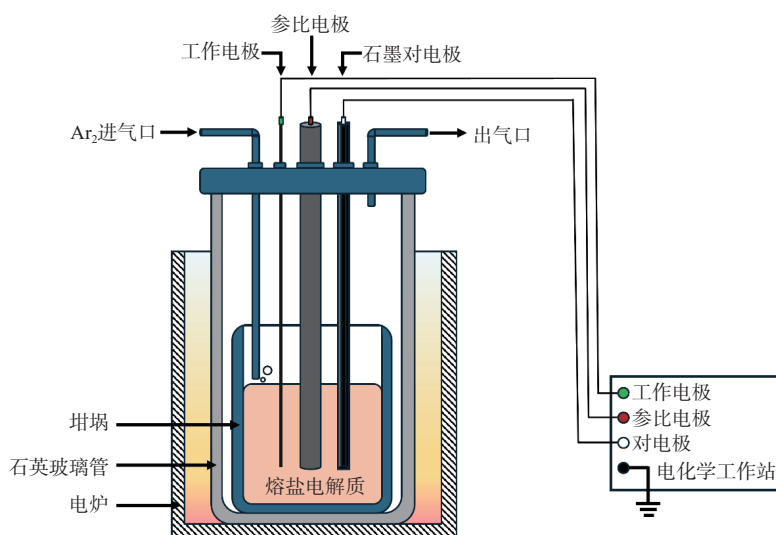


图 1 实验装置及测试方法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and measurement method

1.3 电解质与预处理

电解质选用 LiCl-KCl 共晶盐。按照 45 : 55 的质量比称取 500 g LiCl-KCl 混合盐, 在研钵中充分研磨后置于刚玉坩埚中。将坩埚置入电解炉, 在

氩气气氛下 1 K/min 升温至 573 K, 保温 24 h, 以去除挥发性杂质和残余水分。冷却后迅速转移至手套箱保存。称取 100 g 干燥后混合盐, 并根据测试需求加入不同浓度的 SmCl_3 (w 为 1%~8%),

在手套箱内研磨均匀后转移至刚玉坩埚中,将坩埚置于电解炉不锈钢反应器中,氩气气氛保护下以2 K/min升温至773 K并恒温2 h直至盐熔化。随后将电极插入坩埚中进行电化学实验。

1.4 电化学测试

电化学测试在辰华CHI1140C电化学工作站上进行,并由配套软件控制。采用方波脉冲伏安法,系统研究了不同SmCl₃浓度对Sm³⁺在LiCl-KCl熔盐中的电化学行为及其还原机理的影响,从而实现Sm³⁺在熔盐体系中的电化学定量分析。本实验中,方波脉冲的电位增量设置为0.004 V,幅值设置为0.025 V。为消除电极几何尺寸的影响,保证实验数据的标准化,同时揭示材料或界面的本征性质,所有测试电流值均转换成电流密度进行归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 Sm³⁺的电化学氧化还原行为

研究Sm³⁺在熔盐中的电化学行为是建立Sm³⁺浓度定量分析方法的基础。本研究采用循环伏安法(CV),结合热力学计算系统表征Sm³⁺在1%(质量分数,下同)SmCl₃-LiCl-KCl熔盐体系中的电化学氧化还原行为,结果示于图2(a)。由图2(a)可知:钨丝电极在-2.50~0.00 V电位区间内出现两对氧化还原峰,其中在-2.25 V左右出现的氧化还原峰归属于金属Li的沉积和氧化,-0.80~-0.20 V区间出现一对氧化还原峰对应于Sm³⁺/Sm²⁺的还原/氧化过程^[46-47](式(1)),与

Sm³⁺/Sm²⁺电对的热力学理论计算结果($E = -0.62$ V)基本一致。



为了验证CV测试结果,测试了方波伏安曲线(SWV)。方波伏安测试是通过在阶梯电位扫描的基础上,叠加对称方波,并在每个方波周期内进行两次采样,从而最大限度抑制背景噪声并放大目标电流信号,结果示于图2(b)。由图2(b)可知:SWV曲线在-0.80~-0.20 V区间出现还原峰,验证了CV的测试结果,同时还原峰峰形尖锐,表明方波伏安法对Sm³⁺响应具有较高的灵敏度。

2.2 Sm³⁺/Sm²⁺电对的电极过程动力学行为

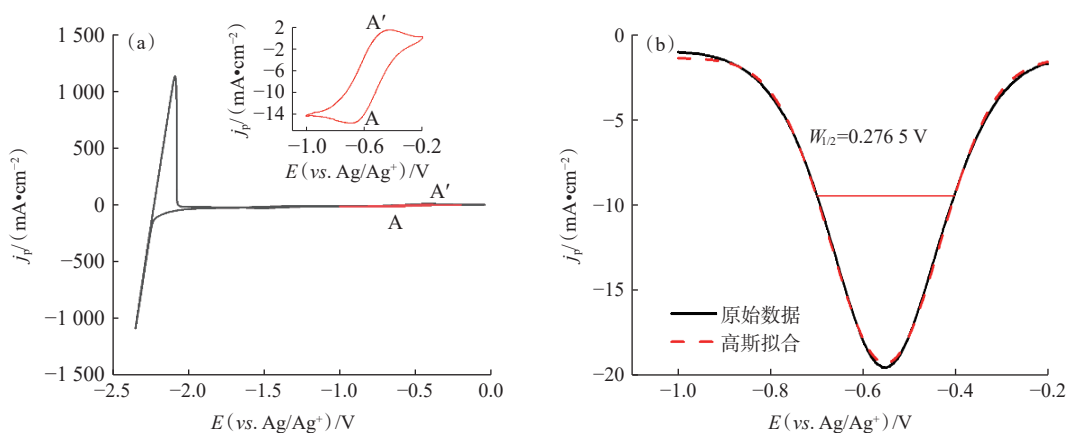
考察了不同Sm³⁺浓度下电极反应的可逆性及反应控制步骤。当反应受扩散控制时,SWV标准理论模型由式(2)和(3)^[48-49]进行描述。

$$i_p = \frac{nFAC(1-\tau)\sqrt{Df}}{(1+\tau)\sqrt{\pi}} \quad (2)$$

$$\tau = \exp\left(\frac{\Delta E n F}{2RT}\right) \quad (3)$$

式中: i_p 为峰值电流,A; n 为每摩尔交换的电子数,mol⁻¹; F 为法拉第常数,取96485 mol/C; A 为工作电极表面积,cm²; C 为分析物离子浓度,mol/cm³; D 为反应的扩散系数,cm²/s; R 为理想气体常数,取8.314 J/(mol·K); T 为温度,K; ΔE 是波电位平方的增量,V; f 是频率,Hz。

图3(a)~(f)展示了 w 分别为1%、2%和4%下的SWV结果。SWV曲线中还原峰电流密度(j_p)随方波频率增大而增大, j_p 与 $f^{1/2}$ 呈良好的

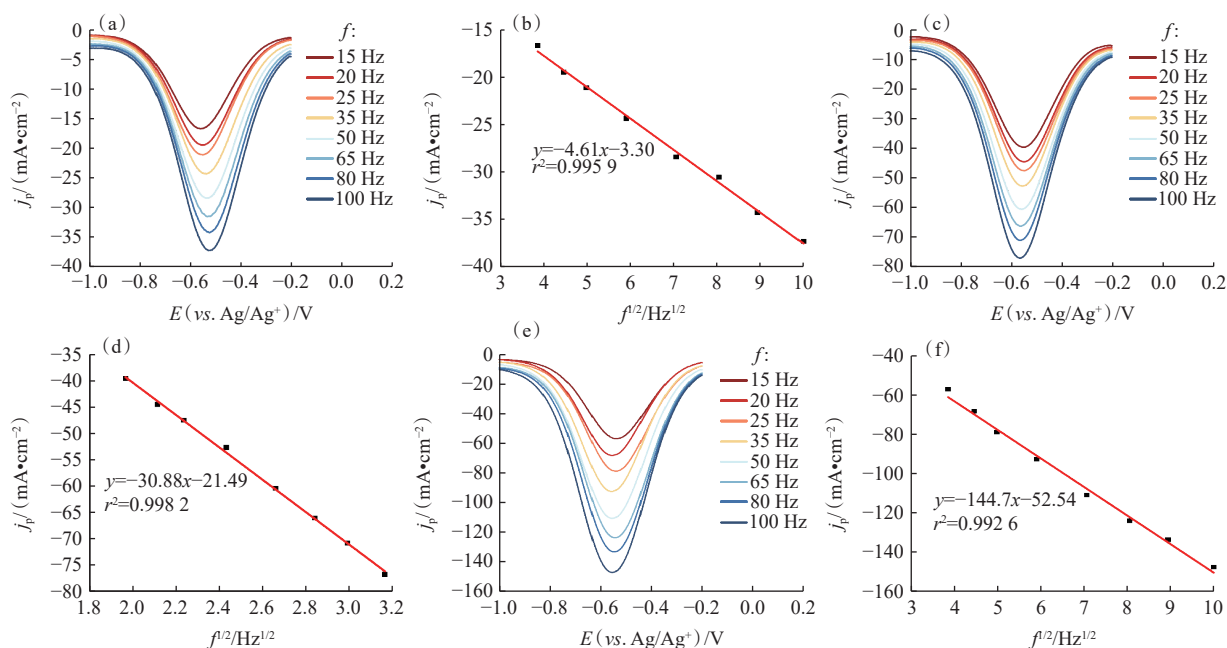


j_p , 峰值电流密度; $W_{1/2}$, 还原峰半峰宽;

(a)——扫速 $v=80$ mV/s; (b)——频率 $f=20$ Hz, $T=773$ K。

图2 1%SmCl₃-LiCl-KCl中的循环伏安曲线(a)和方波伏安曲线(b)

Fig. 2 CV curve with scan rate(a) and SWV curve(b) of 1%SmCl₃-LiCl-KCl



$T=773\text{ K}$; (a)、(b)—— $w=1\%$, (c)、(d)—— $w=2\%$, (e)、(f)—— $w=4\%$ 。

图3 不同 SmCl_3 含量的 SWV 响应曲线(a、c、e)及其峰电流密度与频率平方根的拟合结果(b、d、f)

Fig. 3 SWV response curves at different SmCl_3 contents(a, c, e) and fitting results of peak current density vs. square root of frequency(b, d, f)

线性关系, 拟合结果中 r^2 值达到 0.99 以上, 符合式(2)中描述的模型, 表明 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 电对电极反应在测试浓度范围内为扩散控制过程^[50-52]。

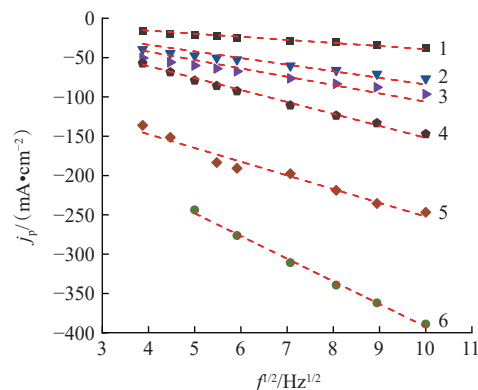
为了研究更高浓度范围的反应动力学规律, 对 w 为 1%~8% 下 SWV 曲线中 j_p 与 $f^{1/2}$ 的关系进行了线性拟合, 结果示于图 4。由图 4 可知: 拟合结果均呈现良好的线性关系, 表明 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 的氧化还原反应在 w 为 1%~8% 范围内均主要受扩散控制。

为判断 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 电对的电化学可逆性, 依据方波伏安理论对关键参数进行了分析^[48, 53]。在方波伏安法中, 判断一个氧化还原电对是否具有电化学可逆性, 其核心判据有两点: 第一, 对于一个完全可逆的单电子还原过程, SWV 还原峰的峰电位 E_p 不随 f 的改变而变化; 第二, 对于一个完全可逆的单电子反应, 在特定温度下, 其 SWV 还原峰的半峰宽 $W_{1/2}$ 应接近于一个理论常数, 用式(4)可以描述。

$$W_{1/2} \approx \frac{3.52RT}{nF} \quad (4)$$

式中: $W_{1/2}$ 为还原峰的半峰宽, mV; T 为温度, K; n 为反应转移电子数; R 为理想气体常数, 取 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; F 为法拉第常数, 取 $96465\text{ mol}/\text{C}$ 。

在本实验温度下, 计算得到 $W_{1/2}$ 为 235 mV 。 E_p



w : 1——1%, $y=-0.00324x-0.00486$, $r^2=0.9893$; 2——2%, $y=-0.00601x-0.01723$, $r^2=0.9981$; 3——3%, $y=-0.00737x-0.02317$, $r^2=0.9966$; 4——4%, $y=-0.01447x-0.00525$, $r^2=0.9926$; 5——6%, $y=-0.01746x-0.07763$, $r^2=0.9612$; 6——8%, $y=-0.02886x-0.10378$, $r^2=0.9956$;
 $T=773\text{ K}$ 。

图4 w 为 1%~8% 下 SWV 峰电流密度与频率平方根的线性拟合曲线

Fig. 4 Linear fitting curves of SWV peak current density vs. square root of frequency with content of 1%-8% SmCl_3

与 $\ln f$ 的变化规律示于图 5(a)。由图 5(a)可知: 在低频区 ($< 35\text{ Hz}$), E_p 不随 $\ln f$ 发生显著漂移, 这与可逆体系的特征初步相符; 随着频率升高 ($> 50\text{ Hz}$), E_p 漂移量明显增大, 这表明在高频扰动下, $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 电对呈现出动力学上的阻滞, 表现为准可逆特征。

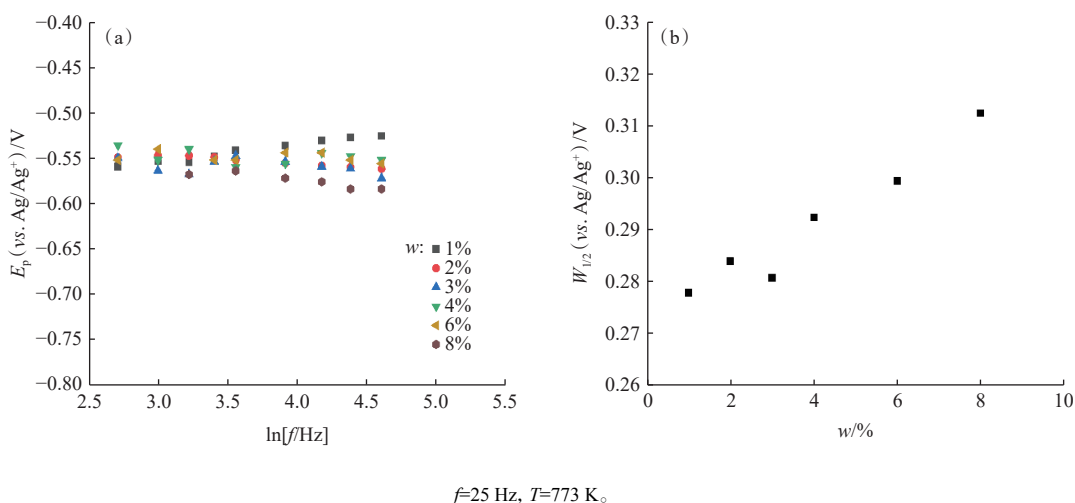


图5 w 为 1%~8% 的 SWV 曲线
Fig. 5 SWV curves for $w=1\%-8\%$

半峰宽值与浓度变化规律示于图5(b)。由图5(b)可知: w 在 1%~3% 范围内, 实测的半峰宽值虽然相对稳定, 但显著大于上述计算得到的 235 mV 理论值, 且随着 w 升高到 4% 以上, 半峰宽进一步增大, 证实了反应不可逆性的增加, 这可能与高浓度下离子间相互作用增强、传质过程复杂化有关。综上所述, 结合半峰宽持续大于理论可逆值与高频下峰电位显著飘移这两个关键证据, 可以判定 Sm³⁺/Sm²⁺电对在 LiCl-KCl 熔盐中是一个准可逆体系。其在低频、低浓度下可近似按可逆过程处理, 但随着频率或浓度升高, 其不可逆程度增加。这一结论与文献 [54-55] 中将 Sm³⁺/Sm²⁺ 视为完全可逆体系的结果相似, 但存在轻微差异。通过 CV 和 SWV 的交叉验证表明, Sm³⁺/Sm²⁺ 电对并非完全可逆, 随着 Sm³⁺ 浓度升高电对接近可逆

状态的准可逆过程, 反映了其在熔盐中电极反应行为的复杂性。

2.3 Sm³⁺方波伏安法定量分析模型

根据式(2)可知, Sm³⁺方波伏安曲线还原峰电流密度(j_p)与 Sm³⁺质量分数在一定范围内存在线性关系, 通过该线性关系可以建立 j_p - w 标准曲线, 为定量分析模型提供分析基础。为了建立 j_p - w 标准曲线, 测试了不同 Sm³⁺浓度下的方波伏安曲线, 结果示于图6。由图6可知: w 在 1%~4% 范围内, 峰电流密度与 w 呈良好线性关系, 线性拟合方程为 $y = -18.62x - 5.40$, $r^2 = 0.9717$ 。当 $w > 4\%$ 时, 其电流响应明显偏离线性拟合曲线。

为分析 Sm³⁺传质行为随含量变化的规律, 依据式(2)、(3)计算不同 Sm³⁺质量分数下的扩散系数(D), 结果与文献对比汇总于表1。需要指出,

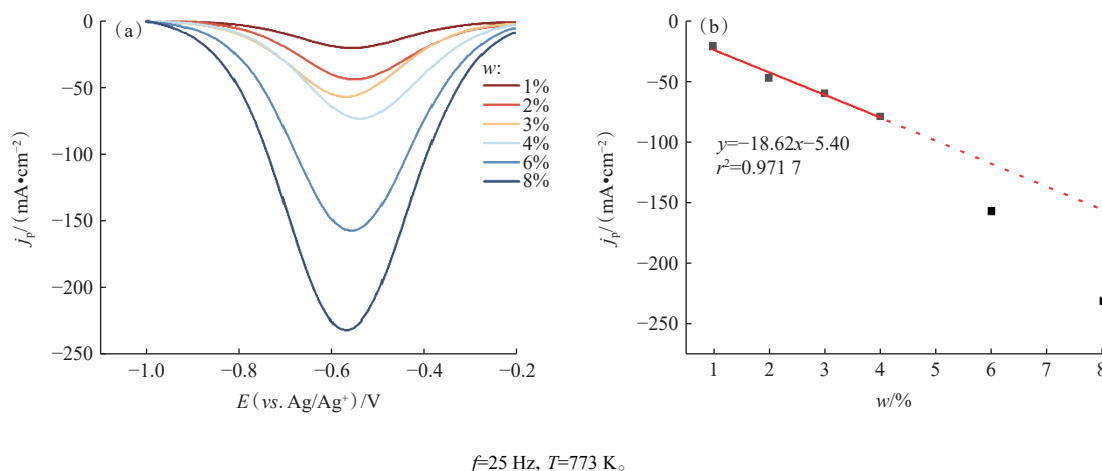


图6 不同浓度 SmCl₃ 的 SWV 曲线(a) 及其拟合结果(b)

Fig. 6 SWV curves(a) and their fitting results(b) at different concentrations of SmCl₃

表1 本工作计算的扩散系数与文献值的对比
Table 1 Comparison of diffusion coefficients calculated in this work with reference data

熔盐体系	温度/K	w/%	测试方法	$10^5 D / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	文献
LiCl-KCl	773	1	SWV	0.789	本研究
			SWV	0.874	
			SWV	0.517	
			SWV	0.569	
MgCl ₂ -KCl-SmCl ₃	1023	4	CA	0.368	[54]
LiF-CaF ₂	1103	1.67	CV	0.296	[40]
LiCl-KCl	773	0.4~2.0	CV	1.30	[38]
			CP	0.98	
LiCl-KCl	783	1.5	LSV	0.743	[34]
			CV	0.945	

不同熔盐体系间 D 的差异并不能简单归因于含量变化。在氯化物熔盐中, $\text{Sm}(\text{III})$ 可形成以 SmCl_6^{3-} 为代表的氯配位结构, 其物种比例可能随温度及 SmCl_3 含量改变, 从而影响有效迁移单元的尺度与动力学特征。在氟化物熔盐中, 稀土离子通常表现出更高配位数, 并更容易与熔体结构与黏度变化耦合, 导致扩散系数偏低^[56]。实际扩散系数可由式(5)^[57-59]表达。

$$\tilde{D} = D^* \cdot \frac{d \ln a}{d \ln C} \quad (5)$$

式中: \tilde{D} 为实际扩散系数; D^* 为自扩散扩散系数; a 为 Sm^{3+} 活度; C 为 Sm^{3+} 的本体浓度。

通常情况下, 浓度越高, 离子相互作用越强, 同时体系黏度更大, 这种变化会导致 \tilde{D} 减小。

由表1可知: 扩散系数 D 随 w 从1%到2%时略增, w 在4%时 D 明显下降, 而 $w=6\%$ 时略有回升, 但总体处于下行趋势。可能是由于在低浓度下 Sm^{3+} 和 Cl^- 的解离导致熔盐的自由体积略有增加, 从而降低了离子迁移阻力, 因此扩散系数略微上升。而后 D 值明显下降则是因为熔盐黏度升高导致的离子间相互作用增强的因素影响。总体而言, 在 SmCl_3 -KCl-LiCl 体系内, 本工作所得扩散系数与已有报道^[34,38,40,54] 处于同一数量级, 说明所用电化学模型与数据处理具有一致性。

如图6所示, Sm^{3+} 在高浓度区 ($w > 4\%$) 出现非理想传质行为, 说明在高浓度下, 简单的 Fick 扩散定律已不足以描述电极表面的传质过程, 离子间相互作用、熔盐局部微观结构重组以及黏度变化等复杂因素共同影响了传质行为, 导致了定量

关系的偏离。

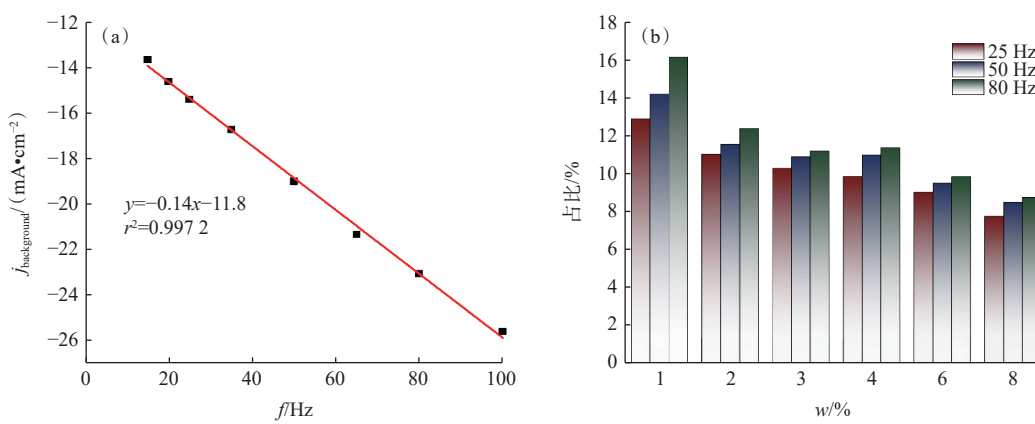
除扩散系数外, 非法拉第电流是影响 j_p - w 标准曲线的另一个重要干扰因素。通常非法拉第电流(双电层充电电流)与 f 成正比, 而法拉第电流与频率的平方根 $f^{1/2}$ 成正比。在高浓度和高频下, 非法拉第电流的贡献显著增大, 导致总电流信号失真, 从而削弱了峰电流与浓度之间的线性关系。从图2(a)中显示在 $-0.20 \sim 0.00$ V 区间无任何可辨识的法拉第峰, 表明无目标反应发生, 该电位区间显著正于 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 的还原电位(约 -0.6 V), 从热力学上排除了 Sm^{3+} 还原的可能性。此外, 体系中不存在电位更正的干扰性氧化还原电对。因此, 在此区间内测得的 SWV 响应可认定为纯粹的非法拉第电流(主要为双电层充电电流), 并用于后续校正。因此, 在 $-0.20 \sim 0.00$ V 电位窗口进行方波伏安测试, 测量背景电流, 并绘制 $j_{\text{background}}-f$ 拟合曲线, 结果示于图7(a)。由图7(a)可知: 在不发生法拉第反应的区间内背景电流密度与频率之间存在良好的线性正相关 ($r^2=0.9972$), 根据该关系可以对反应峰电流进行校准。图7(b)更直观地展示了非法拉第电流在不同操作条件下的占比, 可以观察到两个关键趋势: 第一, 对于任意给定浓度, 频率越高, 非法拉第电流占总电流的比例越大, 最高可超过15%, 这会显著增大测量误差; 第二, 对于任意给定频率, 浓度越低, 非法拉第贡献占比越高。因此, 低浓度样品在高频条件下的定量精度较差。为提高分析准确性, 应在保证信噪比的前提下采用较低方波频率, 并进行背景电流校正。

2.4 浓度定量曲线校正

为了提高 j_p - w 标准曲线的准确性, 需对非法拉第电流等非理想行为进行校正, 在实验中测试了在给定方波参数下不同浓度的背景电流 ($i_{\text{background}}$), 得到了 $i_{\text{background}} = kf + b$ 的关系曲线 (k 、 b 分别为斜率和截距), 并将 Sm^{3+} 还原峰处测得的总峰电流 (i_{total}) 进行校正(式(6)), 以获取纯净的法拉第电流。

$$i_{\text{corrected}} = i_{\text{total}} - i_{\text{background}} \quad (6)$$

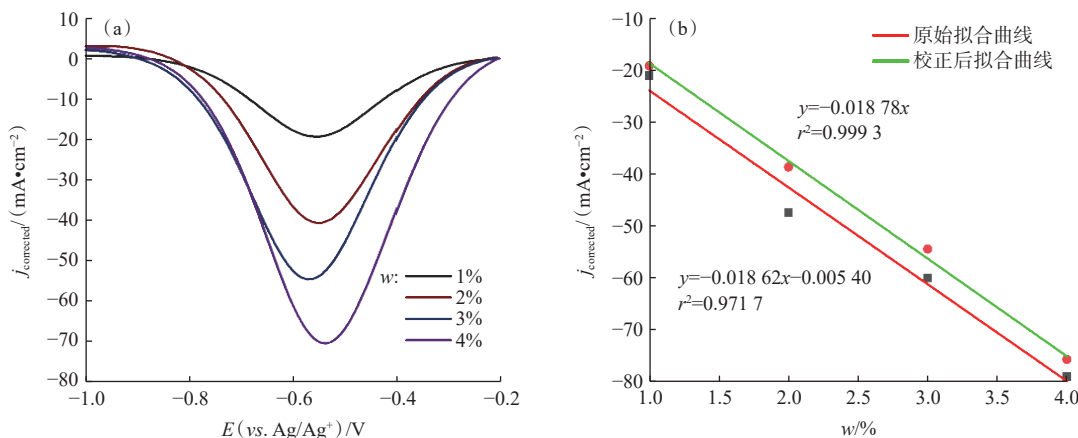
通过式(6)获得校正后的电流 ($i_{\text{corrected}}$), 计算得到校正后电流密度 ($j_{\text{corrected}}$), 用于构建 $j_{\text{corrected}}-w$ 定量曲线, 结果示于图8。由图8可知: 相比校正前, 校正后拟合直线的斜率基本保持不变, 这是由于斜率反映的是 $j_{\text{corrected}}$ 随 w 变化的灵敏度, 非法拉第电流作为一个与含量无关的假性背景, 从



电位区间: -0.20~0.00 V。

图7 6%SmCl₃下背景电流密度与频率的线性拟合关系(a)及非法拉第电流在总峰电流中的占比(b)

Fig. 7 Linear fitting relationship between background current density and frequency at 6%SmCl₃(a); percentage of non-Faradaic current in total peak current at different concentrations(b)



T=733 K; (a)——w为1%~4%的SWV曲线, (b)——定量关系校正前后对比。

图8 SWV定量曲线的校正结果

Fig. 8 Calibration results of SWV quantitative curve

总电流 i_{total} 中扣除非法拉第电流, 相当于将图6(b)中的数据点整体沿y轴向下平移一个“与频率相关、与浓度无关”的量。这种平移会改变曲线的截距, 使其呈现的结果更加符合方波伏安标准理论模型(式(2)和式(3)), 而使得校正前后线性拟合的斜率保持相对稳定。而消除非法拉第电流后, 在低Sm³⁺含量下(1%~4%) $j_{corrected}-w$ 的线性关系明显提高, r^2 由0.9717提升至0.9993, 表明校正后的 $j_{corrected}-w$ 关系具有极高的线性度和可靠性。这保证了在w为1%~4%范围内, 基于该校准曲线进行含量预测的精密度和准确度显著提高, 为电解精炼过程中低Sm³⁺含量区的在线监测提供了坚实的定量基础。

为了证明校正后曲线的定量准确性, 实验配

制了四个浓度熔盐进行定量验证。分别采用ICP-AES法和获得的定量分析曲线进行浓度检测, 结果列入表2。由表2可知: w在0.5%~3.5%范围内, ICP-AES法测试结果和本实验原位测试结果均表现出较好的一致性, 相对误差均低于5%, 说

表2 本方法和ICP-AES法获得的分析结果对比

Table 2 Comparison of data obtained using developed electrochemical technique and ICP-AES analysis results

$w_{实验}/\%$	$w_{ICP-AES}/\%$	$w_{SWV}/\%$	相对误差/%
0.5	0.5±0.01	0.52	2.0
1.5	1.5±0.03	1.51	3.3
2.5	2.49±0.11	2.48	4.8
3.5	3.49±0.13	3.45	4.6

注: n=6。

明在此浓度区间, SWV法获得的信号具有足够的信噪比($S/N > 5$), 进一步说明建立的预测模型与ICP-AES的分析结果有较好的一致性。

3 结论

研究了 $\text{SmCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 共晶熔盐体系中 Sm^{3+} 的电化学行为, 将方波伏安法成功应用于高温 $\text{SmCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ 熔盐体系 Sm^{3+} 的定量分析, 得到以下结论。

(1) 在 w 为1%~8%范围内获得了信噪比较高、峰形锐利的 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 方波伏安响应曲线, 表明该法适用于强腐蚀熔盐环境下 Sm^{3+} 的在线电化学检测与定量表征。

(2) 通过 $E_p\text{-ln}f$ 及半峰宽随浓度变化等参数的综合分析得知, $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 电对在 LiCl-KCl 熔盐中电极过程为扩散过程占优的准可逆体系。在 Sm^{3+} 低含量区表现为近理想传质行为, 在 Sm^{3+} 高含量区($w > 4\%$)扩散系数随含量升高而减小, 表现出显著的非理想传质行为。

(3) 在方波伏安测试中, 非法拉第电流干扰随着 Sm^{3+} 含量升高而降低, 随着频率升高而升高, 在低含量、高频率时, 其对总电流的贡献可以达到15%以上, 对方波伏安低含量区定量曲线的线性与精密度产生明显影响。在该类工况下开展定量分析时, 需要对非法拉第电流进行识别和修正。

(4) 在非法拉第电流校正的基础上, 获得了线性度优异($r^2=0.9993$)的峰电流密度-浓度校准曲线, 构建了较为简洁、可操作性较强的定量分析模型。该模型可直接用于 LiCl-KCl 熔盐中 Sm^{3+} 含量的定量估算, 对乏燃料干法后处理中稀土元素裂变产物的在线监测与工艺条件优化具有一定参考价值。

参考文献:

- [1] 杨勇,周培德,叶国安,等.先进核能发展情景研究[J].*原子能科学技术*,2025,59(增刊1):27-33.
- [2] Zhan L, Bo Y, Lin T, et al. Development and outlook of advanced nuclear energy technology[J]. *Energy Strategy Rev*, 2021, 34: 100630.
- [3] Malinina T V, Murina V I, Medvedeva L N, et al. Organizational and economic solutions to create facilities for storing and reprocessing spent nuclear fuel[J]. *At Energy*, 2019, 126(1): 59-61.
- [4] Zhong Y K, Liu Y L, Liu K, et al. *In-situ* anodic precipitation process for highly efficient separation of aluminum alloys[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5777.
- [5] Willitt J L, Miller W E, Battles J E. Electrorefining of uranium and plutonium: a literature review[J]. *J Nucl Mater*, 1992, 195(3): 229-249.
- [6] Benedict R W, Solbrig C, Westphal B, et al. Advanced nuclear fuel cycles and systems[J]. *Global*, 2007, 2007: 741-747.
- [7] Laidler J J, Battles J E, Miller W E, et al. Development of pyroprocessing technology[J]. *Prog Nucl Energy*, 1997, 31(1-2): 131-140.
- [8] Choi E Y, Jeong S M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: an overview of oxide reduction in pyroprocessing technology[J]. *Prog Nat Sci Mater Int*, 2015, 25(6): 572-582.
- [9] Lee H S, Park G I, Kang K H, et al. Pyroprocessing technology development at KAERI[J]. *Nucl Eng Technol*, 2011, 43(4): 317-328.
- [10] Inoue T, Koyama T, Arai Y. State of the art of pyroprocessing technology in Japan[J]. *Energy Procedia*, 2011, 7: 405-413.
- [11] Koyama T, Sakamura Y, Iizuka M, et al. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle[J]. *Procedia Chem*, 2012, 7: 772-778.
- [12] 刘雅兰,叶国安,柴之芳,等.铝合金化技术在乏燃料干法后处理中的应用研究进展[J].*核化学与放射化学*,2017,39(1):13-21.
- [13] Lan J H, Jiang S L, Liu Y L, et al. Separation of actinides from lanthanides associated with spent nuclear fuel reprocessing in China: current status and future perspectives[J]. *Radiochim Acta*, 2019, 107(9-11): 951-964.
- [14] Shen Y, Wang Z, Liu Y, et al. Electrochemical extraction of the fission element samarium from tin electrodes and its kinetic analysis in an electrolytic refining process in LiCl-KCl molten salts[J]. *Radiochim Acta*, 2023, 111(5): 343-355.
- [15] Liu Z Y, Liu Y C, Zhao Z J, et al. Co-reduction behavior and efficient extraction of Al-Ln ($\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd}$) in a low-temperature molten salt system[J]. *Sep Purif Technol*, 2026, 382: 135656.
- [16] 曾国智,肖益群,姚本林,等. LiCl-KCl 共晶熔盐中金属铀与氯化锌的反应行为及机理[J].*核化学与放射化学*,2024,46(3):205-212,10001.
- [17] Kuznetsov S A, Hayashi H, Minato K, et al. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl_4 and UCl_3 dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(4): C203.

- [18] Serp J, Konings R J M, Malmbeck R, et al. Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 561: 143-148.
- [19] 白雪,常志远.乏燃料干法后处理研究中的分析方法[J].*核化学与放射化学*,2016,38(3):145-153.
- [20] 王哲,黄丽钦,孙贤,等.熔盐电解后处理工艺中的在线监测技术[J].*核化学与放射化学*,2021,43(6):482-491.
- [21] Tylka M M, Willit J L, Prakash J, et al. Application of voltammetry for quantitative analysis of actinides in molten salts[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(12): H852-H859.
- [22] Tylka M M, Willit J L, Williamson M A. Electrochemical nucleation and growth of uranium and plutonium from molten salts[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(8): H5327-H5335.
- [23] Bychkov A V, Skiba O V. Review of non-aqueous nuclear fuel reprocessing and separation methods[M]//Chemical separation technologies and related methods of nuclear waste management. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999: 71-98.
- [24] Hoyt N C, Willit J L, Williamson M A. Communication: quantitative voltammetric analysis of high concentration actinides in molten salts[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(2): H134-H136.
- [25] Kim T J, Ahn D H, Paek S W, et al. Study on electrodeposition of Ce(III) at a tungsten electrode in a LiCl-KCl molten salt solution[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8(7): 9180-9186.
- [26] Zhao D, Yan L, Jiang T, et al. Multiphysics simulation study of the electrorefining process of spent nuclear fuel from LiCl-KCl eutectic molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2022, 169(7): 072501.
- [27] Ding Y, Xu X, Zhang X, et al. CeCl₃ concentration effects on cyclic voltammogram overlap in LiCl-KCl eutectic molten salt[J]. *J Electroanal Chem*, 2024, 972: 118620.
- [28] Yin T Q, Xue Y, Yan Y D, et al. Recovery and separation of rare earth elements by molten salt electrolysis[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2021, 28(6): 899-914.
- [29] 张金宇,林如山,王有群,等.LiCl-KCl-GaCl₃ 熔盐体系共沉积提取 Sm 的电化学[J].*核化学与放射化学*,2023,45(3): 201-208.
- [30] 张祺,张小联,杨初斌.SmF₃-LiF-Sm₂O₃ 熔盐中 Sm(III) 在钨与镍电极上的电化学还原[J].*赣南师范大学学报*,2020, 41(6):48-51.
- [31] 蒋锋,黄卫,余长锋,等.FLiBe 熔盐中铀与镧系 (Eu、Sm、Yb、La、Ce 和 Ho) 氟化物的电化学性质及分离[J].*核技术*,2024,47(6):060301.
- [32] Li J, Lai H, Fan B, et al. Electrodeposition of RE-TM (RE=La, Sm, Gd; TM=Fe, Co, Ni) films and magnetic properties in urea melt[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 477(1-2): 547-551.
- [33] Yin T Q, Chen L, Xue Y, et al. Electrochemical behavior and underpotential deposition of Sm on reactive electrodes (Al, Ni, Cu and Zn) in a LiCl-KCl melt[J]. *Int J Miner Metall Mater*, 2020, 27(12): 1657-1665.
- [34] Yang W, Choi S, Park T H, et al. Rotating disk electrode study of Sm(III)/Sm(II) in LiCl-KCl eutectic molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2024, 171(9): 096508.
- [35] Xue Y, Zhou Z P, Yan Y D, et al. Electrochemistry of Zn and co-reduction of Zn and Sm from LiCl-KCl melt[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(29): 23114-23121.
- [36] Bhatt A I, May I, Volkovich V A, et al. Structural characterization of a lanthanum bistriflimide complex, La(N(SO₂CF₃)₂)₃(H₂O)₃, and an investigation of La, Sm, and Eu electrochemistry in a room-temperature ionic liquid, [Me₃NnBu] [N(SO₂CF₃)₂][J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(14): 4934-4940.
- [37] Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, et al. Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(22): 5300-5306.
- [38] Cordoba G, Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl+KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, 572(1): 145-151.
- [39] Bae S E, Jung T S, Cho Y H, et al. Electrochemical formation of divalent samarium cation and its characteristics in LiCl-KCl melt[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(14): 8299-8306.
- [40] Massot L, Chamelot P, Taxil P. Cathodic behaviour of samarium(III) in LiF-CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(28): 5510-5517.
- [41] 康佳,刘玉宝,于兵,等.熔盐电解法制备 Sm 合金的研究进展[J].*中国材料进展*,2022,41(2):148-155.
- [42] Kim G Y, Yoon D, Paek S, et al. A study on the electrochemical deposition behavior of uranium ion in a LiCl-KCl molten salt on solid and liquid electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 2012, 682: 128-135.
- [43] Shirai O, Iwai T, Shiozawa K, et al. Electrolysis of plutonium nitride in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 277(2-3): 226-230.
- [44] Hoover R O, Shaltry M R, Martin S, et al. Electrochemical studies and analysis of 1-10wt% UCl₃ concentrations in molten LiCl-KCl eutectic[J]. *J Nucl Mater*, 2014, 452(1-3): 389-396.
- [45] Kim D H, Bae S E, Park T H, et al. Real-time monitoring of metal ion concentration in LiCl-KCl melt using

- electrochemical techniques[J]. *Microchem J*, 2014, 114: 261-265.
- [46] Tylka M M, Willit J L, Prakash J, et al. Method development for quantitative analysis of actinides in molten salts[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(9): H625-H633.
- [47] Rappleye D, Horvath D, Wang Z, et al. Methods for determining the working electrode interfacial area for electroanalytical measurements of metal ions in molten LiCl-KCl[J]. *ESC Transactions*, 2016, 75(15): 79.
- [48] 阿伦·J·巴德, 拉里·R·福克纳. 电化学方法原理和应用 [M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [49] Song Y, Jiao S, Hu L, et al. The cathodic behavior of Ti(III) ion in a NaCl-2CsCl melt[J]. *Metall Mater Trans B*, 2016, 47(1): 804-810.
- [50] Paek S, Kim T J, Kim G Y, et al. Determination of lanthanide ions in a LiCl-KCl molten salt by square wave voltammetry[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9(9): 4925-4931.
- [51] Wang Z H, Rappleye D, Simpson M F. Voltammetric analysis of mixtures of molten eutectic LiCl-KCl containing LaCl₃ and ThCl₄ for concentration and diffusion coefficient measurement[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 29-43.
- [52] Fabian C P, Luca V, Le T H, et al. Cyclic voltammetric experiment-simulation comparisons of the complex mechanism associated with electrochemical reduction of Zr⁴⁺ in LiCl-KCl eutectic molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(2): H81-H86.
- [53] Williams T, Shum R, Rappleye D. Review: concentration measurements in molten chloride salts using electrochemical methods[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(12): 123510.
- [54] 张晓虎, 黄晶明, 文棠根, 等. MgCl₂-KCl-SmCl₃ 熔盐中 Sm³⁺在钨电极上的电化学行为[J]. *稀有金属*, 2021, 45(8): 944-951.
- [55] Zhao J, Liu Z, Liang W, et al. Evaluation of the local structure and electrochemical behavior in the LiCl-KCl-SmCl₃ melt[J]. *J Mol Liq*, 2022, 363: 119818.
- [56] Xu C, Hu X, Yu J, et al. Raman spectroscopy and quantum chemical calculation on SmCl₃-KCl-LiCl molten salt system[J]. *J Mol Liq*, 2024, 394: 123693.
- [57] Becker K D, Schmalzried H, von Wurmb V. The chemical diffusion coefficient in (low temperature) α -Ag₂S determined by an electrochemical relaxation method[J]. *Solid State Ion*, 1983, 11(3): 213-219.
- [58] Zhou W, Zhang J. Chemical diffusion coefficient calculation of U³⁺ in LiCl-KCl molten salt[J]. *Prog Nucl Energy*, 2016, 91: 170-174.
- [59] Bisquert J. Chemical diffusion coefficient of electrons in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(7): 2323-2332.