

后处理流程中关键元素的光谱分析技术研究进展

王雁林, 杨钰宁, 孙涛祥*

清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084

摘要: 后处理流程的稳定运行不仅取决于工艺的稳定性 and 设备的可靠性, 也依赖于分析监测技术的可靠性、及时性。在线光谱分析技术具有方法简单、信息丰富、及时可靠、非破坏性的特点, 可提高分析速率, 减少放射性废物的产生量, 并降低操作人员的辐射暴露风险, 有望在先进后处理流程中得到应用。本文对后处理流程中的关键元素(U、Np、Pu、Tc)以及镧系元素和硝酸根等的光谱定量分析技术进行了综述, 介绍了紫外-可见-近红外光谱与拉曼光谱在开发在线光谱分析技术中的应用, 并对在线光谱分析技术的应用前景进行了总结与展望。

关键词: 后处理; 光谱分析; 紫外-可见-近红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: TL941.1; O657.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)03-0199-14

doi: 10.7538/hhx.2025.47.03.0199

Research Progress on Spectroscopic Analysis of Key Elements in Reprocessing of Spent Nuclear Fuel

WANG Yan-lin, YANG Yu-ning, SUN Tao-xiang*

Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: The operation of the reprocessing processes depends not only on the stability of the process and the reliability of the equipment but also on the reliability and timeliness of the analytical technology. Due to the special characteristics of the reprocessing process samples, quantitative chemical analysis of the samples obtained from the reprocessing process is a challenging task. Traditional analytical techniques and methods can no longer meet the analytical requirements of the advanced reprocessing process. Therefore, to improve the speed and accuracy of the analysis of relevant components in the reprocessing process, as well as to reduce the amount of radioactive waste generated, the sampling time, and the risk of radiation exposure of operators, it is extremely important to realize the online monitoring and analysis of spent fuel. The online spectroscopic analysis technology is expected to be applied in advanced reprocessing processes due to its simplicity, information-richness, timeliness, reliability, and non-destructiveness. Currently available spectral analysis techniques include UV-Vis-NIR absorption spectroscopy, Raman spectroscopy and spectral coupling. Due to the special 5f electron orbital configuration, actinides of different valence states(U, Pu, Np) have different spectral characteristics in the visible-near infrared region. For example, U(IV) at 1080 nm, Np(V) at 980 nm, Pu(III) at 900 nm, and Pu(IV) at 815 nm have characteristic

收稿日期: 2024-04-19; 修订日期: 2024-07-07

* 通信联系人: 孙涛祥

absorption peaks, which can be used for the qualitative and quantitative analysis of actinides. There are a variety of groups with Raman activity in the reprocessed material. In nitric acid solutions, UO_2^{2+} at 860 cm^{-1} has a characteristic Raman peak that can be used for qualitative analysis. To reduce the relative error of measurement as well as to simultaneously analyze a variety of components, the technique of UV-Vis-NIR absorption spectroscopy combined with Raman spectroscopy can be used. This review provides an overview of spectroscopic analysis for key elements(U, Np, Pu, Tc) and other species(lanthanides and nitrate) in the reprocessing of spent nuclear fuel. The applications of UV-Vis-NIR spectroscopy and Raman spectroscopy in the development of online spectroscopic analysis techniques are introduced. The advantages, disadvantages, and prospects of the online spectroscopic analysis techniques are also summarized. UV-Vis-NIR spectroscopy data acquisition is suitable for high-speed online monitoring, but the specificity and sensitivity in the near-infrared region are limited. Raman spectroscopy structure analysis ability can be non-destructive in situ monitoring, but its signal-to-noise ratio is relatively low. The prospects of on-line spectral analysis technology was summarized. First, it is necessary to systematically study the chemical species and spectral patterns of different metal ions and establish a standard model to realize accurate analysis. Second, more efficient spectral analysis methods should be developed to meet the challenges of spectral overlap and baseline drift. Third, online devices and software should be further developed to meet the challenges of instantaneous output and analysis of spectral signals under real working conditions.

Key words: reprocessing of spent nuclear fuel; spectroscopic analysis; UV-Vis-NIR spectroscopy; Raman spectroscopy

自19世纪末人类发现放射性以来,经过100余年的发展,与人类生产生活密切相关的核能和核技术的研究、开发、应用均取得了重大突破。随着传统化石能源的枯竭和化石燃料的燃烧给人类生活环境的负面影响日益凸显,无论从经济上还是环保上来说,核能以其低碳环保、低消耗优势,成为了一种不可或缺的能源^[1]。自20世纪50年代前苏联建成第一座商业核电厂以来,根据国际原子能机构(IAEA)统计,截至2022年6月底,全球在运机组440台,总装机容量约3.94亿千瓦。然而,随着核能的应用和发展,不可避免地会产生大量的乏燃料,如何长期安全地处置这些乏燃料,是人们迫切需要解决关系到环境安全的重大问题。对乏燃料的处理处置,我国坚持可持续发展,走闭式核燃料循环之路。乏燃料后处理是核燃料闭式循环中最关键的一个环节,通过对乏燃料进行后处理,将其中可用的铀和钚从裂变产物中分离出来作为核燃料再利用,可以提高核资源利用率,减少高放废物处置量。目前世界上唯一实现工业规模生产的商用后处理技术为PUREX(plutonium uranium reduction extraction)流程。

PUREX流程属于水法后处理,是一种复杂的多级逆流萃取流程。它以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂,先将U(VI)、Pu(IV)一起从乏燃料溶解液当中萃取出来,再用还原剂将Pu(IV)还原至Pu(III),利用Pu(IV)和Pu(III)在硝酸水溶液和TBP-煤油有机相中分配系数的差异,使钚从有机相反萃到水相,从而实现了铀钚分离。从有机相反萃回收的铀和钚经过纯化后可重复利用^[2]。为提高后处理流程的可靠性、安全性和经济性,减少高放废物量,各国对后处理PUREX流程进行了改进,包括简化工艺流程以降低投资费用、采用无盐试剂以减少废物产生量等。

后处理流程能否有效稳定运行,不仅取决于流程自身的稳定性和设备的可靠性,分析监测技术的可靠性和及时性也至关重要。因此,研究后处理流程相关成分的快速分析方法,对于后处理工艺控制和工艺流程改进具有重要意义。而由于后处理流程工艺样品的特殊性,对从后处理流程中获得的样品进行定量化学分析是一项具有挑战性的任务,主要是由于:(1)后处理样品大多具有强放射性、强酸性,不仅限制取样量,还需要在封闭环境中远距离完成分析过程,要求分析方

法简洁且操作过程简单;(2)大多数后处理样品基体复杂,不同成分之间互相干扰明显,要求分析方法分辨率高、抗干扰能力强;(3)多数后处理工艺样品要求及时快速获得可靠的分析结果,以便及时控制和改进工艺流程^[3]。

目前我国现行的后处理设施运行过程中大部分分析样品还是采用早期开发的传统分析方法,需要加入试剂并进行样品转化分离等多步操作,不仅费时、费力、辐射暴露风险大,且往往只能给出单一分析对象的浓度,不能给出特定金属离子的价态、种态等信息,明显滞后且不够详细的信息严重影响了流程的有效运行。传统的分析技术和方法已无法满足后处理工艺样品的分析要求。因此为提高后处理流程中对相关成分分析的速度和准确度,以及减少放射性废物的产生量、取样时间、操作人员的辐射暴露风险等,实现乏燃料在线监测分析极为重要。

目前已有的乏燃料在线分析技术主要有 γ 射线测量技术、X射线测量技术、 α 射线测量技术、光谱分析技术、电化学在线分析技术等^[4]。由于 γ 射线和X射线有一定穿透力,传感部件无需与物料接触从而更耐用,因此基于 γ 射线和X射线测量的方法种类多样。 γ 射线测量技术主要包括 γ 射线吸收法、闪烁 γ 谱仪法、高分辨 γ 谱仪法等,已成功应用于水冷厂/后处理厂工艺溶液铀浓度、反应堆中气体放射性核素、后处理部分工艺料液中 γ 核素及总 γ 放射性活度浓度等的监测。然而,采用 γ 射线技术测定相关核素浓度容易受到料液或环境中其他 γ 核素的干扰,因此对探测器的分辨率要求很高。X射线测量法主要包括X射线闪烁计数法和能量色散X射线荧光法等。X射线闪烁计数法可用于后处理工艺溶液中的Pu的在线监测;能量色散X射线荧光法可用于在线监测铀系元素等,但X射线测量方法可能受到其他X射线共存物、康普顿散射、介质吸收 γ 射线和X射线等的干扰。 α 射线在线测量技术由于 α 射线穿透能力很低,对在线分析装置抗腐蚀、抗辐射能力要求较高,因此实际应用并不多,已有研究主要围绕Pu溶液的在线分析展开。电化学在线分析方法主要是对溶液电导、电极电位和电极反应电流进行测定,分为伏安分析法、溶液电导法、离子选择电极法等。伏安法主要用于监测铀和钚浓度,电导法与离子选择电极法主要用于

监测溶液酸度。电化学在线分析方法具有便于遥控、不受放射性干扰的优点,但缺点是指示电极的耐久性和重现性较差,实际应用不够广泛。光谱在线分析技术具有分析速率快、可用光纤传输并能直接提供有关工艺流程中元素种态浓度的直接和即时信息等优点,是最有希望满足后处理工艺样品在线分析要求的技术之一。但目前实际应用较少,针对光谱在线分析技术需进一步研究。

目前可使用的光谱分析技术包括紫外-可见-近红外吸收光谱、拉曼光谱及光谱联用等^[5]。拉曼和紫外-可见-近红外光谱被广泛用于测量各种有机和无机化合物浓度,也包括铀系元素等。由于铀系元素具有特殊的5f电子轨道构型,不同价态的铀系元素(U、Pu、Np)在可见-近红外区均有不同的光谱特性,十分适合用吸收光谱进行测量。此外,后处理料液中还存在多种具有拉曼活性的基团,可利用拉曼光谱对后处理料液中各组分及浓度进行测定。为了减小测量某组分浓度的相对误差以及同时对多种成分进行在线分析,可采用紫外-可见-近红外吸收光谱结合拉曼光谱的分析技术。20世纪70年代,首次出现了利用紫外-可见-近红外光谱^[6]、拉曼光谱^[7]等光谱技术在线监测乏燃料后处理流程的可行性的研究报告。近年来有关研究取得了丰富的成果,已成功利用紫外-可见-近红外光谱、拉曼光谱等光谱技术建立了后处理工艺料液在线监测系统,其中部分在线监测系统已投入实际应用中。本文对后处理流程中的关键元素(U、Np、Pu、Tc)以及铀系元素和硝酸根等的光谱定量分析研究进行了综述,介绍了紫外-可见-近红外光谱与拉曼光谱在开发在线光谱分析技术中的应用,并对在线光谱分析技术的应用前景进行了总结和展望。

1 光谱分析方法简介

1.1 紫外-可见-近红外吸收光谱

紫外-可见-近红外吸收光谱是利用某些物质的分子吸收紫外-可见-近红外光谱区的辐射来进行分析测定的方法,这种分子吸收光谱产生于价层分子轨道上的电子能级跃迁。紫外-可见-近红外吸收光谱不仅可以用于有机和无机物质的定性鉴定,也可用于定量分析。依据朗伯比尔定律,通过测量入射光强度和透射光强度的关系,

结合摩尔吸光系数和光程,可计算样品的浓度。

由于锕系元素 5f 轨道的特殊性质,大部分锕系元素在紫外-可见-近红外光谱区具有特征吸收峰,这种 f-f 电子跃迁导致的特征吸收峰的谱峰窄而尖锐。后处理流程中关键锕系元素 U、Np、Pu 等在紫外-可见-近红外区间均有特征吸收光谱,例如 U(IV) 在 1 080 nm、Np(V) 在 980 nm、Pu(III) 在 900 nm、Pu(IV) 在 815 nm 附近具有特征吸收谱峰,这些特征谱峰可用于锕系元素的定性和定量分析。

1.2 拉曼光谱

拉曼光谱是对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面信息,可以提供样品化学结构、相和形态、结晶度及分子相互作用的详细信息。拉曼谱图通常由一定数量的拉曼峰构成,每个拉曼峰代表了相应的拉曼位移和强度,对应于一种特定的分子键振动,其中既包括单一的化学键,也包括由数个化学键组成的基团的振动。不同物质的拉曼位移不同,且对同一物质的拉曼位移与入射光频率无关,是表征分子振动-转动能级的特征物理量,这也是拉曼光谱定性分析与结构分析的依据。

后处理流程中,六价锕系元素 U(VI)、Np(VI)、Pu(VI) 以及五价锕系元素 Np(V) 一般以锕酰离子(MO_2^{2+})形式存在,呈 $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ 线性结构,其对称伸缩振动具有拉曼活性。在硝酸体系中, UO_2^{2+} 在 860 cm^{-1} 、 NpO_2^{2+} 在 863 cm^{-1} 、 PuO_2^{2+} 在 835 cm^{-1} 、 NpO_2^+ 在 767 cm^{-1} 附近具有拉曼特征峰,可以用于锕酰离子的定性分析。同时,水在 $700\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内具有拉曼特征峰,因此以水为内标,可以用于水溶液中锕酰离子的定量分析。

后处理流程中其他离子,如高锝酸根(TcO_4^-)、硝酸根(NO_3^-)也具有拉曼活性,其中 TcO_4^- 在 911 cm^{-1} 、 NO_3^- 在 717 cm^{-1} 和 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 处有拉曼特征峰,也可以用于拉曼光谱的定性与定量分析。

1.3 化学计量学

后处理流程中组分复杂,采用光谱法进行定量分析存在诸多干扰因素。例如,不同组分的光谱重叠、水相中 NO_3^- 与金属离子的配位导致谱峰的位移与强度变化等,导致使用单一波长来定量分析后处理流程中的各物流的组分是不可行的。将化学计量学与光谱相结合,即多变量方法,是一种可行的方法。

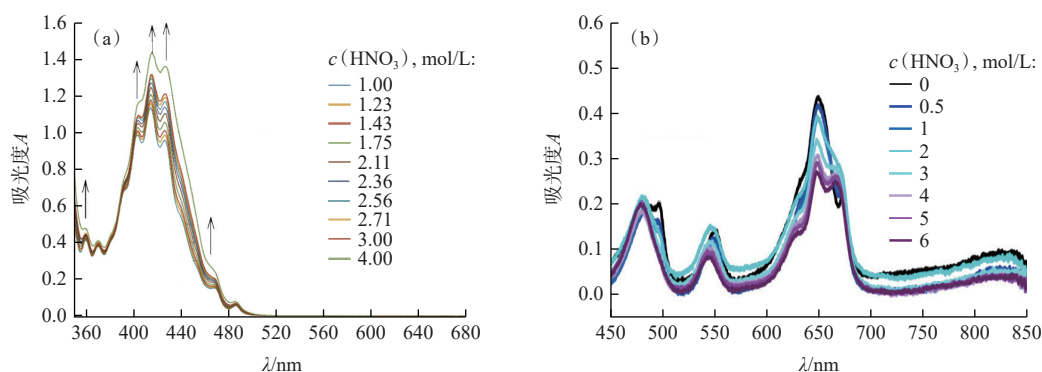
化学计量学可用来进行光谱定量分析,通过统计学或数学方法将光谱测量值与体系各成分浓度之间建立联系,即建立校正模型,从而确定两者间的定量关系。测量未知样光谱图,再根据得到的校正模型即可获得未知样各组分及其含量。常用的定量光谱化学计量学方法为多元校正方法,主要包括:多元线性回归(MLR)、主成分分析(PCA)、主成分回归(PCR)、偏最小二乘法(PLS)等^[8]。其中,偏最小二乘法是目前后处理光谱分析中使用最多和效果最好的一种方法。与其他方法相比,偏最小二乘法结合了因子分析和回归分析,对光谱信息的利用更充分,所建立的模型也更可靠,可用于分析复杂体系。

2 关键锕系元素的光谱分析方法

2.1 U 的光谱检测

后处理料液中 U(VI) 的浓度影响着其回收效率,并且有机相中过高的 U(VI) 浓度会导致第三相的形成和潜在的临界风险,因此对 U(VI) 浓度的实时监测就尤为重要。在后处理流程中,U(IV) 作为还原剂加入到铀钚分离段中,U(IV) 浓度的实时分析对监测铀钚分离过程也尤为重要。

铀酰离子(UO_2^{2+}) 在紫外-可见光区($350\sim 500\text{ nm}$) 存在特征吸收峰(图 1^[9])。Meinrath 等^[10-14] 采用多种化学计量方法详细分析了 U(VI) 在不同体系、不同 pH 等条件下水溶液的紫外-可见光谱,得到了 U(VI) 不同种态的单组分光谱。美国汉福德工厂最早利用吸收光谱开发了一种连续测定放射性工艺流程中 U(VI) 浓度的分光光度计并投入实际应用^[15]。Bostick 等^[6] 在 U(VI) 紫外-可见光谱基础上,开发了一种直接分光光度法用于测定含有 $20\sim 200\text{ g/L}$ 铀的 $3\sim 5\text{ mol/L HNO}_3$ 溶液,该方法测量铀的相对标准偏差在 5% 左右,适用于实时在线分析乏燃料水相铀浓度。Bürck 等^[16] 进一步结合偏最小二乘法建立了测定 U(VI) 的方法,研究表明运用偏最小二乘法可以有效地用于测定质量浓度 $1\sim 30\text{ g/L}$ 的铀,其结果的标准偏差为 0.19 g/L ,适用于 PUREX 流程在线监测分析。与直接分光光度法相比,结合偏最小二乘法建立的方法其标准偏差更小。Lascola 等^[17-19] 结合偏最小二乘回归法与吸收光谱测定了 U 质量浓度为 11 g/L 的溶液,其测量不确定度小于 0.30 g/L ,为美国萨凡纳河工厂运用分光光度计在线监测

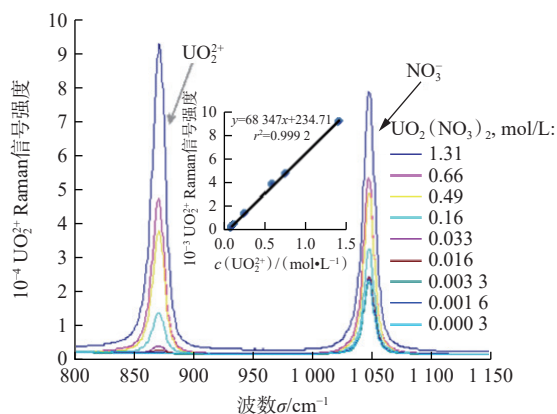
图1 0.125 9 mol/L U(VI)在1~4 mol/L HNO₃中的可见光谱图(a)^[9];以及0.02 mol/L U(IV)在0~6 mol/L HNO₃中的可见光谱图(b)^[23]Fig. 1 Visible spectra of 0.125 9 mol/L U(VI) in 1-4 mol/L HNO₃(a)^[9] and 0.02 mol/L U(IV) in 0-6 mol/L HNO₃(b)^[23]

U(VI)浓度提供技术支持,并在后续实际应用中不断改进完善^[20-21]。目前该技术用于汉福德工厂多个放射性储罐中U(VI)浓度的在线监测,测量U(VI)不确定度为5.3%。Li等^[22]运用多波长线性回归分光光度法结合最小二乘法测定了PUREX流程中的含U(VI)溶液,水相和有机相中U(VI)的测量质量浓度范围均在0.95~74.1 g/L内,测量精度在0.5%以内。该方法与结合偏最小二乘回归方法相比,除了水相的测量外还能同时测定有机相中的U(VI),且测量U(VI)的浓度范围更宽、准确性更高。

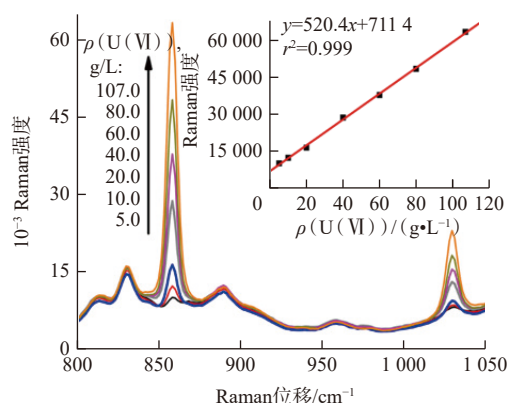
U(IV)在648 nm存在特征吸收峰(图1^[23]),可用于光谱分析。后处理工艺采用U(IV)-肼作为还原剂时,流程中铀钚分离段会同时存在U(VI)、U(IV),利用吸收光谱可同时分析四价铀和六价铀。日本东海后处理厂研发了一套紫外-可见光谱在线分析U(IV)和U(VI)的装置。裂变产物对铀的测定没有影响,可有望用于后处理流程中的第二个循环阶段、铀纯化循环以及铀质量浓度大于10 g/L、钚质量浓度小于0.5 g/L的溶液^[24]。王玲等^[25]将可见吸收光谱与偏最小二乘回归法相结合,进一步建立了一种U(IV)和U(VI)同时、快速测定方法, $\rho(\text{U(IV)})$ 测定范围为1.00~180.21 g/L, $\rho(\text{U(VI)})$ 测定范围为11.00~200.00 g/L,U(IV)和U(VI)测量的相对偏差分别小于7%和8%。该方法简单快速、准确性较高,且无需预处理。

铀酰离子的 ν_1 对称伸缩振动是拉曼活性的,水相中铀酰离子的特征峰在870 cm⁻¹左右,有机相中铀酰离子的特征峰在860 cm⁻¹左右。早在20世纪50年代,Sutton^[26]通过拉曼光谱初步研究

了 UO_2^{2+} 的结构。利用拉曼光谱可进一步深度研究 UO_2^{2+} 的U=O键的形成,同时,测定在不同溶液/介质中、不同条件下 UO_2^{2+} 的拉曼光谱,能为铀的物种鉴定提供一种更直观的方法^[27-30]。Bryan团队^[31-33]首次将拉曼光谱法用于水相中 UO_2^{2+} 的定量分析,并对PUREX流程水相料液中的U(VI)进行拉曼光谱在线监测。水相U(VI)拉曼光谱及定量校正曲线示于图2, UO_2^{2+} 的拉曼信号强度与U(VI)浓度在0~1.5 mol/L范围内呈现良好的线性关系。

图2 不同浓度U(VI)(0.000 3~1.31 mol/L)在0.8 mol/L 硝酸下的拉曼光谱及定量校正曲线图^[33]Fig. 2 Raman spectra and quantitative calibration curve of U(VI) (0.000 3-1.31 mol/L) in 0.8 mol/L HNO₃^[33]

白雪等^[34-36]进一步建立完善了PUREX流程后处理工艺水相和有机相料液中U(VI)的拉曼光谱分析方法,其中有机相中U(VI)拉曼光谱及定量校正曲线如图3所示。对于水相体系,870 cm⁻¹处 UO_2^{2+} 的拉曼谱峰强度与U(VI)质量浓度在5.0~

图3 有机相中U(VI)的拉曼光谱及定量校正曲线图^[36]Fig. 3 Raman spectra and quantitative calibration curve of U(VI) in organic phase^[36]

450.0 g/L 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 1.2 g/L。对于 $\varphi=30\%$ TBP-煤油有机相体系, 扣除硝酸铀酰有机溶液拉曼光谱的荧光背景后, 使用 $1\,065\text{ cm}^{-1}$ 处 $\varphi=30\%$ TBP-煤油的拉曼谱峰作为内标峰, 860 cm^{-1} 处 U(VI) 对称伸缩振动峰强度与内标峰强度的比值与 U(VI) 质量浓度在 5.0~107.0 g/L 范围内呈现良好的线性关系, 检出限为 2.7 g/L。这些均表明拉曼光谱可用于 PUREX 流程工艺中水相、有机相中 U(VI) 的定量检测。

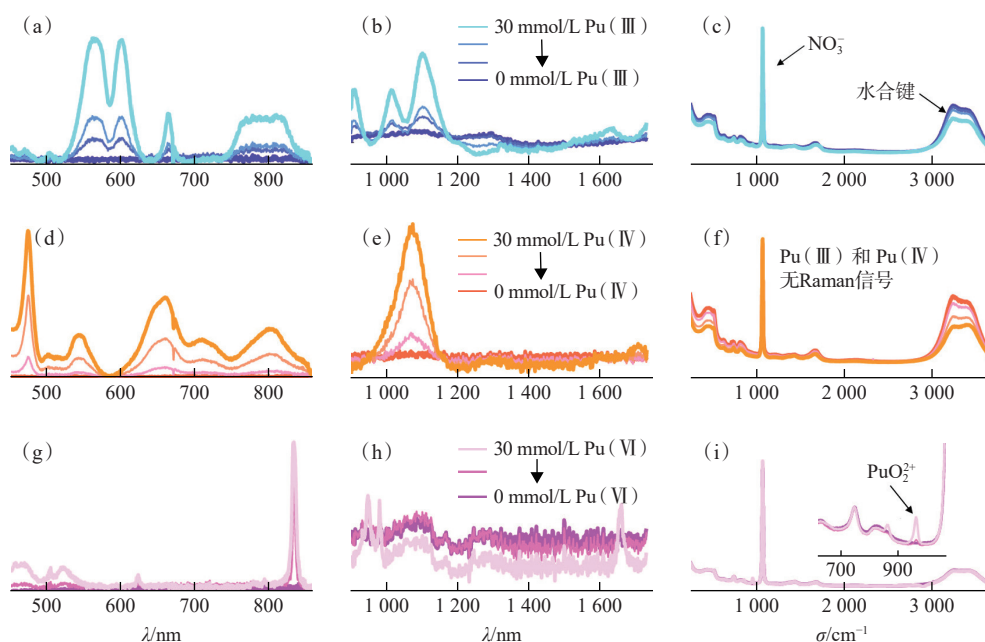
紫外-可见-近红外吸收光谱与拉曼光谱均可对水相、有机相中的 U(VI) 进行定量测定。拉曼

光谱定量检测方法主要采用拉曼峰强度或者内标法直接定量分析 U(VI) 浓度, 无需结合各种化学计量方法进行光谱数据处理, 数据处理方法相对更为简单; 而紫外-可见-近红外光谱检测方法虽然需要结合化学计量学方法进行光谱数据处理, 但该方法测定 U(VI) 浓度的检出限更低, 测定质量浓度下限可低至 0.95 g/L。

2.2 Pu 的光谱检测

Pu 在溶液中主要以 Pu(III)、Pu(IV) 和 Pu(VI) 三种价态存在, 这三种价态在溶液中均具有特征吸收光谱^[37-41], 如图 4^[42] 所示。Pu(III) 和 Pu(IV) 在 450~1 200 nm 范围内有多个吸收峰, 但这些特征峰容易受其他离子干扰, 因此通常会结合化学计量法与吸收光谱进行浓度测定。Pu(VI) 在 830 nm 处有一个尖锐的吸收峰, 与 Pu(III) 和 Pu(IV) 的吸收峰相比具有较大的摩尔吸光系数, 且在此波长区域内其他离子的干扰较低, 因此可直接用分光光度法测定 Pu(VI) 的浓度。PuO₂²⁺ 虽具有拉曼活性, 但拉曼特征峰强度较低, 且易受 NO₃⁻ 拉曼特征峰影响, 不适用于后处理流程光谱定量分析。

20 世纪 80 年代, Carey 等^[43] 建立了一种偏最小二乘回归方法结合吸收光谱方法用于定量分析 Pu(III), 其测定质量浓度范围为 1.99~29.9 g/L, 测量标准偏差为 0.20 g/L。对 Pu(IV) 吸收光谱的

图4 Pu(III)(a—c)、Pu(IV)(d—f)、Pu(VI)(g—i)的紫外-可见(a、d、g)、近红外光谱(b、e、h)以及拉曼光谱(c、f、i)^[42]Fig. 4 UV-Vis(a, d, g), NIR(b, e, h) spectra and Raman spectrum(c, f, i) of Pu(III)(a-c), Pu(IV)(d-f), Pu(VI)(g-i)^[42]

研究, Lipis 等^[38]研究了 Pu(IV) 在 0.5~10 mol/L HNO₃ 溶液中的吸收光谱的变化, 结果表明 Pu(IV) 随着 NO₃⁻ 浓度的升高形成四价铀的硝酸根配合物, 导致吸收峰发生显著偏移。Bailly 等^[44]通过偏最小二乘法建模成功预测了后处理流程中 5~12 mol/L HNO₃ 溶液中的 Pu(IV) 浓度, 其吸收光谱图如图 5 所示。该方法无需预处理, 相对标准偏差小于 5%, 证实了偏最小二乘法结合吸收光谱在线监测 Pu(IV) 的可行性。李定明等^[45]利用 Pu(IV) 和 HNO₃ 的近红外吸收光谱, 结合偏最小二乘回归法建立了 Pu(IV) 的定量校正模型, 进一步建立了同时快速分析后处理工艺有机相料液中 Pu(IV) 和 HNO₃ 含量的方法。该方法中 Pu(IV) 和 HNO₃ 的浓度测量范围分别为 0.15~15 g/L 和 0.05~0.80 mol/L, 相对标准偏差分别小于 2% 和 5% ($n=5$), 可用于后处理有机相料液大部分工艺点 Pu(IV) 和 HNO₃ 的测量, 且无需预处理。Lines 等^[46]详细测定了不同 HNO₃ 浓度下 Pu(IV) 的吸收光谱, 结合化学计量分析方法建立了单独定量分析 Pu(IV) 的化学计量模型。该方法无需测定 HNO₃, 极大地扩展了光谱测定 Pu(IV) 技术的应用范围。法国阿格后处理厂运用分光光度法直接测定后处理相关溶液中铀的含量, 测量的质量浓度范围在 0.5~20 g/L, 相对标准偏差为 0.3% ($n=10$)。与传统分析方法相比, 该方法无需加入显色剂可直接测定 Pu 离子的吸光度, 快速简单, 通过计算机解谱可实现在线测量^[47]。Dhamodharan 等^[48]开发了一种用于监测快堆乏燃料水相后处理流程中高放射性样品中的 Pu(VI) 浓度的光谱方法, 该方法将 Pu 的价态调节至 Pu(VI), 在 70~400 g/L

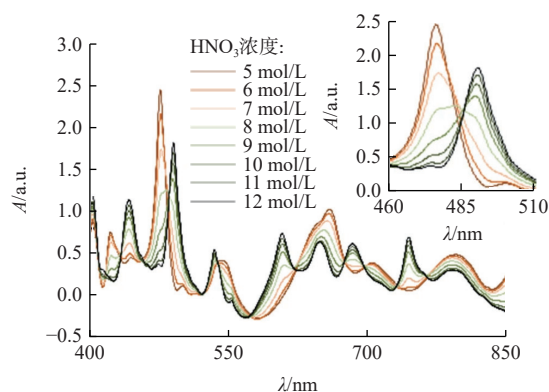


图5 不同硝酸浓度下 Pu(IV) 的紫外-可见吸收光谱图^[44]

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Pu(IV) at different nitric acid concentrations^[44]

质量浓度范围内, 吸光度与浓度呈线性关系, 准确度为 $\pm 1.1\%$, 无需纯化步骤。

吸收光谱法同样可用于不同价态 Pu 混合体系的定量分析。Mahildoss 等^[49]确定了 Pu(III)、Pu(IV) 和 Pu(VI) 在 HNO₃ 中的吸收光谱, 研究了不同价态 Pu 光谱随 HNO₃ 浓度的变化; 同时优化了分析各价态 Pu 浓度方法, 可用于不同氧化态 Pu 的定量测定。根据优化后的各价态 Pu 浓度计算方法, 测定 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI) 的浓度范围分别为 0.001 4~0.026、0.000 23~0.011 8、0.000 105~0.001 5 mol/L, 相对标准偏差小于 5%。李定明等^[50]利用可见-近红外吸收光谱研究了乏燃料后处理流程中不同工艺点 Pu 的价态组成及分布, 并进行了定量分析。这些研究工作证实了利用近红外光谱定量分析具有强放射性和复杂成分的真实乏燃料溶液中 Pu 的不同氧化态的可行性。

Sadargaski 等^[51]进一步利用可见-近红外光谱结合多元曲线分辨率交替最小二乘法成功建立了可用于实时监测放射化学热室中的 ²³⁸Pu 阴离子交换柱流出物中 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI) 浓度的偏最小二乘回归模型, 该模型适用性更为广泛。Lascola 等^[52]建立了一种分段局部系列偏最小二乘法模型, 可应用于处理吸光光谱, 测定乏燃料溶液中的总 Pu 浓度和 Pu 氧化态分布。与多元曲线分辨率交替最小二乘法不同, 该方法根据溶液吸光度、酸度和氧化态分布对光谱进行了分类, 简化了模型计算复杂度。图 6 为不同氧化态 Pu 在 0.4 mol/L HNO₃ 溶液中的紫外-可见吸收

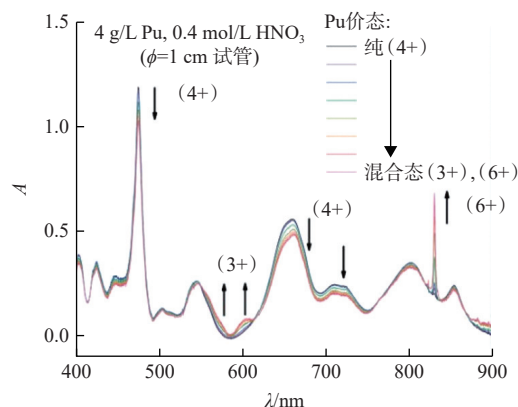


图6 Pu 不同氧化态(Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI))的紫外-可见吸收光谱图^[52]

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of Pu in different oxidation states(Pu(III), Pu(IV), Pu(VI))^[52]

光谱图^[52]。

目前实验室研究运用光谱单独定量测定 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI), 其测定质量浓度范围分别为 1.99~29.9、0.5~20、70~400 g/L, 其中测量 Pu(III) 标准偏差为 0.20 g/L, 测量 Pu(IV) 相对标准偏差为 0.3%, 测量 Pu(VI) 准确度为 $\pm 1.1\%$ 。与不同价态 Pu 单组分体系相比, 光谱定量测定混合体系中不同价态 Pu 浓度时测量浓度范围较窄、误差较大。不同价态 Pu 混合体系中 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI) 测定质量浓度范围分别为 0.35~6.2、0.055~2.8、0.025~0.36 g/L, 相对标准偏差小于 5%。

实际乏燃料后处理工艺料液中 Pu 的定量分析挑战更大。Kirsanov 等^[53] 测量了乏燃料后处理工艺流程模拟料液的紫外-可见光谱, 并采用偏最小二乘回归方法对光谱数据进行处理, 得到 Pu(IV) 浓度。运用偏最小二乘法测定模拟料液中 Pu 浓度的平均相对偏差为 4.7%, 而运用单因子分析法测定 Pu 浓度的平均相对偏差为 12%, 这表明偏最小二乘法对 Pu 浓度的测量精度更高, 方法结果更可靠。该方法可在铀存在的情况下, 在较大浓度范围内快速简单地分析钚。该研究证明了光谱与化学计量数据处理相结合可用于对乏燃料后处理过程中获得的模拟溶液进行 Pu 浓度的分析。

2.3 Np 的光谱检测

与 U、Pu 相比, 后处理流程中有关 Np 的在线光谱分析技术的研究较少, 可能是因为: (1) U、Pu 作为后处理流程中主要回收的产物, 其含量的快速测定方法一直备受关注, 随着先进乏燃料后处理理念的提出, 人们才逐渐将目光转向 Np 并开始研究其种态以及浓度的定量分析方法; (2) 在后处理流程中 Np 的价态多变, 种态丰富, 导致难以开发相关的在线光谱分析技术。

不同价态 Np 的特征吸收峰基本在可见-近红外区, 因此主要采用可见-近红外吸收光谱对 Np 进行光谱测定和在线分析。Np(V) 和 Np(VI) 溶液的近红外吸收光谱如图 7^[54] 所示。为改进后处理流程工艺, Birkett 等^[55] 采用在线紫外-可见-近红外分光光度计对产品物流和萃余液中 Np 的种态和浓度进行了监测。Debus 等^[56] 应用多元曲线分辨率交替最小二乘法处理吸收光谱数据, 从而实现 PUREX 流程中 Np 还原过程的在线监测。Arrigo 等^[54] 利用近红外吸收光谱在线定量分析了

后处理料液中不同价态 Np 的浓度, 根据位于 980 nm 处 Np(V) 和 1220 nm 处 Np(VI) 的吸收峰建立线性校正曲线, 对两种价态的 Np 进行了 8 h 的连续在线测定。分析结果显示, Np(V) 的平均测量浓度为 0.092 mmol/L, 相对标准偏差为 5.6%; Np(VI) 平均测量浓度为 0.910 mmol/L, 相对标准偏差为 1.08%。

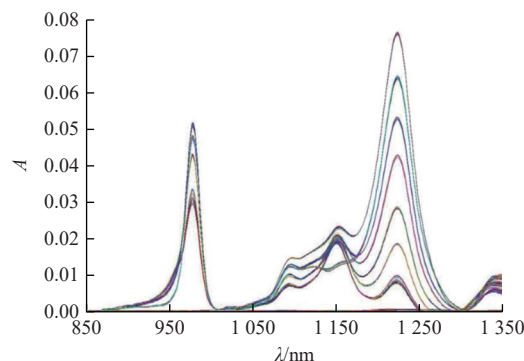


图7 水溶液中 Np(V) 在 980 nm 和 Np(VI) 在 1220 nm 附近的特征峰^[54]

Fig. 7 Characteristic peaks of Np(V) at 980 nm and Np(VI) near 1220 nm in aqueous solutions^[54]

李定明等^[50] 对后处理流程中各工艺点的物流进行了吸收光谱测量, 基于吸收光谱获得了不同价态的 Np 在溶解段和共去污段的水相和有机相中的分布。图 8 为 1BP 料液的近红外吸收光谱, 根据光谱中 Np 的特征吸收峰可获知料液中 Np 的浓度, 该数值与质谱测得的 Np 浓度基本接近。

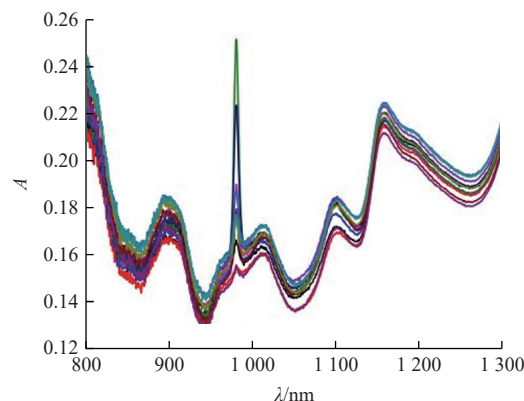


图8 含不同价态 Np 的 1BP 料液的近红外吸收光谱图^[50]
Fig. 8 NIR absorption spectra of 1BP material containing Np of different valence states^[50]

Kirsanov 等^[53,57] 采用近红外吸收光谱结合偏最小二乘法对 2.0 mol/L HNO₃ 溶液中 Np 的浓度

进行测定, HNO_3 溶液中同时含有 U(VI) 、 Np(V) 、 Pu(IV) 以及少量的 Pu(III) 。根据偏最小二乘法得到 Np(V) 浓度测量的平均相对误差为 7.1%, 而根据单变量校正法得到 Np(V) 浓度测量的平均相对误差为 21%。该结果说明, 与单变量校正法相比, 偏最小二乘法是测量后处理料液中 Np 浓度更为准确的一种计量学方法, 且所建立的方法可以在 U(VI) 存在的情况下, 对浓度范围很广的 Np 进行快速的分析。例如, 在 2.0 mol/L HNO_3 溶液中, Pu 和 Np 的质量浓度范围为 0.05~1.55 g/L 时, 最终测量 Np 浓度的相对误差不超过 6.0%。

Bryan 等^[31] 将燃料耗为 70 MWd/kg (以 U 计) 的

ATM-109 燃料溶解于 HNO_3 中, 利用可见-近红外吸收光谱在线测量后处理料液中 Np 的价态和浓度。图 9 为不同 HNO_3 浓度下燃料溶解液的可见-近红外吸收光谱图, 图中显示 Np 的种态主要为 Np(V) 、 Np(VI) 以及 Np(V) 与 U(VI) 的配合物。将吸收光谱测得的 Np(V) 浓度与 ORIGEN-ARP 软件获得的理论计算值以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量值进行对比可发现, 低酸度下三者的吻合度很好, 但在高酸度下由于 Np(V) 会氧化为 Np(VI) , 因此光谱测量值小于 ICP-MS 测量值。上述结果表明后处理料液中酸度对不同元素种态的影响很大, 在实际应用中需要考虑。

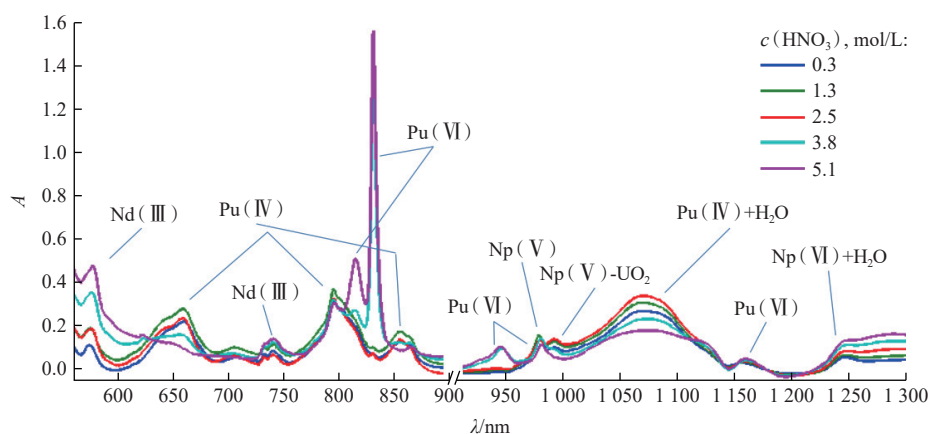


图 9 不同 HNO_3 浓度下燃料溶解液的可见-近红外吸收光谱图^[31]

Fig. 9 Vis-NIR absorption spectra of spent fuel solutions at different HNO_3 concentrations^[31]

3 其他离子的光谱检测

3.1 Tc 的光谱检测

TcO_4^- 可发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在 300 nm 以下有很强的吸收光谱, 但 NO_3^- 、 ClO_4^- 等阴离子在此处均有类似强度的宽形吸收峰, 所以 TcO_4^- 不适合用吸收光谱进行分析检测。 Tc(V) 、 Tc(VI) 等在可见光区有吸收光谱, 随种态的不同吸收峰位置不同, 但由于不稳定、存在时间短等原因, 利用吸收光谱进行分析的可行性不高。

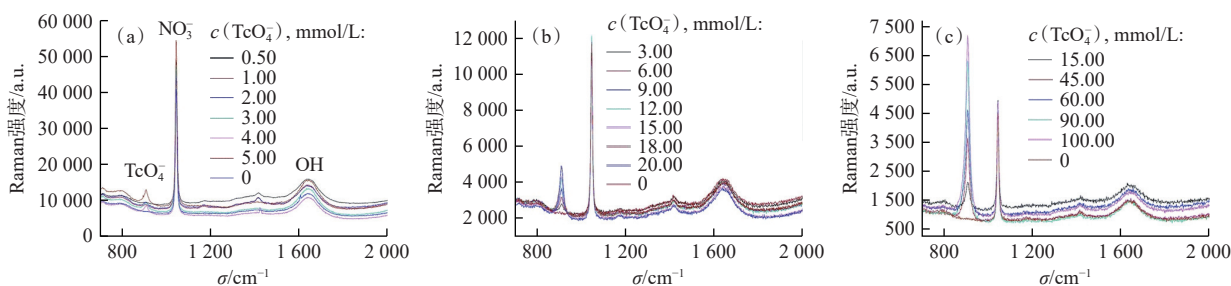
HNO_3 体系中的 TcO_4^- 虽然不适合用吸收光谱作为探测手段, 但 TcO_4^- 属于 T_d 点群, 具有较高的拉曼活性, 在 911 cm^{-1} 处有特征拉曼峰, 可用于 TcO_4^- 的浓度检测。 TcO_4^- 的拉曼信号与 NO_3^- 的拉曼信号具有很好的区分度, 因此拉曼光谱可应用于 HNO_3 溶液中 TcO_4^- 的定量分析。图 10 为不同浓度 TcO_4^- 在 HNO_3 体系中的拉曼光谱变化图^[58]。

张倩慈等^[58-59] 以 NO_3^- 、 OH^- 为内标, 建立了一种采用拉曼光谱定量测定水溶液中 TcO_4^- 浓度的方法, 检测限为 0.42 mmol/L; 以铀酰离子为内标, 结合偏最小二乘回归法建立了一种直接测定含 U(VI) 介质中 TcO_4^- 浓度的方法, 检测下限为 0.015 g/L, 精密度优于 5% ($n=5$)。两种方法的校准曲线均表现出良好的线性关系, 且均不需要预处理样品。该方法可应用于 Tc 洗槽工艺点中 TcO_4^- 的直接测定。

3.2 NO_3^- 的光谱检测

在后处理流程中, HNO_3 浓度是影响锕系元素分离的主要因素; 同时, 由于酸度会影响金属离子的水解、 NO_3^- 可与金属离子配位, HNO_3 浓度会影响目标元素的种态, 从而影响其提取效率和选择性。因此, 连续在线监测 HNO_3 /硝酸盐浓度对于分离不同元素过程的性能和控制至关重要。

目前已有相关研究报道通过近红外吸收光谱

图 10 TcO_4^- 和 NO_3^- 的拉曼光谱随 TcO_4^- 浓度的变化^[58]Fig. 10 Raman spectra of TcO_4^- and NO_3^- with the variation of TcO_4^- concentration^[58]

测定料液特征吸收峰的吸光度来获得溶液中 HNO_3 浓度。李定明等^[60] 结合偏最小二乘法建立了一种水相和有机相中 HNO_3 浓度的近红外快速分析测定模型,其预测结果相关系数 r^2 为 0.9997,检出限为 0.03 mol/L,测定浓度范围为 0.10~3.00 mol/L,相对标准偏差小于 5% ($n=5$)。该方法无需消耗任何试剂,分析速率快,可满足现场快速分析的需要,但需要对光谱数据进行预处理操作。进一步地,李定明等^[61] 利用 TBP 萃取 HNO_3 后其近红外吸收光谱的变化与 HNO_3 含量呈一定相关性这一特点,结合偏最小二乘法建立了近红外光谱对乏燃料后处理含铀有机相中 HNO_3 含量的测定方法。该方法相关系数 r^2 为 0.999,检出限为 0.05 mol/L,测量结果的相对标准偏差 $\leq 4\%$ ($n=6$)。运用该方法测定模拟样品,其结果与滴定法结果相吻合,表明近红外分析方法是可靠的。

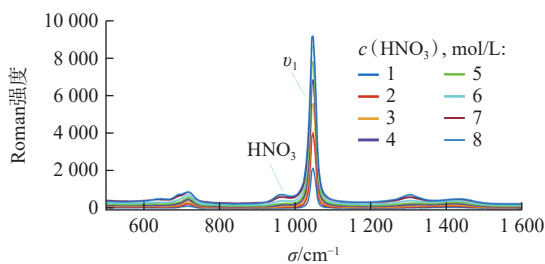
除了近红外光谱法,拉曼光谱同样适用于测定料液中 HNO_3 含量。 NO_3^- 阴离子具有拉曼活性,在 600~2 000 cm^{-1} 区域显示出一系列特征振动峰(图 11^[62]),可应用于定量分析。但是,因为乏燃料组分复杂并存在许多金属离子,这些金属离子会与 NO_3^- 配位形成硝酸盐复合物,影响 NO_3^-

的化学形态,因此利用 NO_3^- 阴离子的特征拉曼振动峰进行定量分析具有一定的困难。

Casella 等^[63] 尝试使用水分子中 O—H 伸缩振动拉曼特征峰来测定 HNO_3 浓度。通过结合偏最小二乘法与拉曼光谱建立校准模型,测定在不同浓度、离子强度、密度和温度等条件下溶液中 NO_3^- 的浓度,结果表明该模型能够准确测定 HNO_3 浓度,但缺点是需进行预处理。考虑到水与溶质的相互作用以及溶液中水的占比对水的伸缩振动拉曼峰形状的影响,王淦麟等^[64-65] 以水在 2 700~3 900 cm^{-1} 范围内的拉曼峰为内标峰,采用拉曼光谱法定量分析水溶液中 NO_3^- 和 HNO_3 的浓度。 NO_3^- 的拉曼峰面积与水拉曼峰面积的比值与二者浓度比值呈现良好的线性关系,相关系数 r^2 为 0.999 1,检出限为 0.008 0 mol/L; HNO_3 浓度测定范围为 0.1~4.8 mol/L,相关系数 r^2 为 0.999 9,检出限为 0.005 6 mol/L。

Lines 等^[66] 采用一种新型微拉曼探针应用于微流体设备内溶液的在线监测。实验表明通过结合化学计量分析方法,在存在重叠或混淆的光谱带的情况下,仍然可以准确测定溶液中 HNO_3 和 NaNO_3 的浓度。更进一步地,在微尺度流中存在其他含 NO_3^- 物种的情况下,使用偏最小二乘回归法仍可以高精度定量分析 HNO_3 的浓度。这一研究也证明了拉曼光谱用于在线监测 NO_3^- 是可行的。

运用近红外光谱和拉曼光谱均可结合偏最小二乘法对水相中的 NO_3^- 进行定量检测,但相关研究表明运用近红外光谱还可对含铀有机相中的 NO_3^- 进行定量检测,适用性更广。此外,运用近红外光谱检测 HNO_3 浓度方法的检出限为 0.03 mol/L,测定范围为 0.10~3.00 mol/L,而拉曼光谱检测方法的检出限更低、测定 HNO_3 浓度范围更广,检出限为 0.005 6 mol/L,测定范围为 0.1~4.8 mol/L^[60-66]。

1 048 cm^{-1} 处为 NO_3^- 的 ν_1 振动特征峰图 11 浓度为 1~8 mol/L 硝酸水溶液的拉曼光谱^[62]Fig. 11 Raman spectra of 1-8 mol/L nitric acid solutions^[62]

4 混合体系的光谱检测

PUREX 后处理流程涉及多组分、多价态的变化,实际体系非常复杂。因此研究不同混合体系的在线光谱检测十分重要。在 PUREX 后处理流程中,主要目的是为实现铀系元素铀、钚的分离并回收利用,因此测定混合溶液中不同铀系元素浓度至关重要。由于不同铀系元素在紫外-可见-近红外吸收光谱中的特征峰不同,可直接利用紫外-可见-近红外吸收光谱实现铀系混合溶液的定量分析。英国唐瑞厂研制了一种光纤自动分光光度计,可用于分析快堆燃料后处理各工序的钚浓度(包括不同价态)和镅浓度^[67]。日本东海后处理厂用分光光度计直接测定工艺溶液中铀、钚含量及钚价态。样品位于热室内,采用光纤传送信号直接分析高放样品,还可直接测定水相中 Pu(III) 的浓度^[24]。英国核燃料公司(BNFL)应用在线可见-近红外分光光度计监测产品和萃残液中 Np 和 Pu 的浓度和种态,用燃耗为 70 MWd/kg (以 U 计)的料液验证了分光光度法测量后处理料液中钚和镅的方法,并与 ORIGEN-ARP 软件的理论计算值进行比较,以 ICP-MS 校正作为参考方法比较,结果表明吸收光谱测定铀系混合溶液具有很好的可行性与稳定性^[67]。Sinkov 等^[9]结合化学计量学方法测定了不同硝酸浓度下 U(VI)、U(IV)、Pu(III) 混合溶液的吸收光谱,并计算了摩尔吸光系数,与前人结果相比,该研究测定的浓度与 ICP-MS 测量结果一致性更好,确定了紫外-可见-近红外光谱用于监测铀系混合溶液的可靠性。Mattio 等^[68]结合微流体技术,在微流控尺度上耦合拉曼光谱和紫外-可见光谱^[69]成功测定了 U(VI)、U(IV) 和 Pu(IV) 混合溶液中各组分的浓度。该技术的分析浓度范围拓宽至三个数量级,这为光谱在线监测铀系混合体系开辟了更广阔的前景。

除了铀系元素混合体系的光谱测定,如何运用光谱同时检测铀系元素及 HNO₃ 浓度对控制后处理流程的工艺条件十分重要。德国利用光谱完成了 U(VI)、Pu(IV)、Pu(III) 和 HNO₃ 浓度的测量并投入实际应用^[67]。Kirsanov 等^[57]测定了后处理流程模拟料液有机相和水相的紫外-可见-近红外光谱,通过偏最小二乘法回归处理光谱数据,可以有效精准测定 U、Np、Pu、HNO₃ 等的浓度,

平均相对误差不超过 10%。Bryan 课题组^[62,70-71]研制了新型微拉曼探针,用于在线实时监测乏燃料后处理相关溶液中的 U(VI)/HNO₃ 的浓度,进一步证明了实时在线光谱测量铀系元素及 HNO₃ 浓度的可行性。

更进一步地,真实乏燃料料液中除铀系元素外还含有镅系元素,针对混合体系中铀系元素、镅系元素浓度测定的光谱研究已有报道。Bryan 等^[31]对乏燃料进料溶液、萃余液和负载 TBP/正十二烷有机组分进行了 Raman 和 Vis-NIR 光谱测量,并利用光谱定量分析了 U(VI)、Pu(IV)、Pu(VI)、Np(V) 和 Nd(III) 的浓度,结果与 ICP-MS 和 ORIGEN 计算结果相当。随后, Bryan 等^[33]结合偏最小二乘法,评估了拉曼和分光光度法实时在线监测乏燃料后处理相关溶液中 U(VI)/HNO₃ 和 Pu(IV)/Np(V)/Nd(III) 的能力,并将建立的校准模型在离心萃取实验上进行验证,证明应用拉曼和紫外-可见-近红外技术开发乏燃料后处理过程在线监测器的可行性(图 12)。

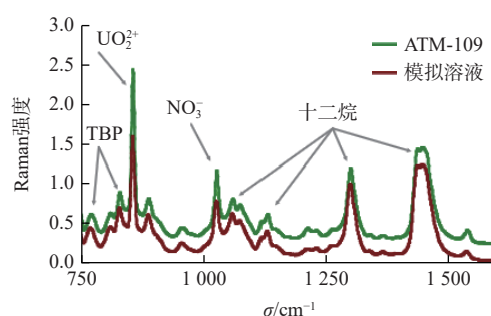


图 12 ATM-109 商用燃料的 TBP-十二烷萃取溶液和模拟溶液的拉曼光谱图^[33]

Fig. 12 Raman spectra of TBP-dodecane solutions after extraction of solutions of ATM-109 commercial fuel and fuel simulant^[33]

5 总结与展望

后处理流程中关键组分,包括铀系元素、镅系元素、NO₃ 等,具有紫外-可见-近红外光谱或拉曼光谱特征信号,因此紫外-可见-近红外光谱和拉曼光谱可用于定量分析水相和有机相中金属离子、NO₃ 等的浓度,进而可用于开发乏燃料后处理流程在线监测技术。结合多种化学计量分析方法,建立物种浓度测定模型,获得可靠的分析数据,可实时监测后处理流程中相关工艺段的

关键组分组成,有助于后处理流程的稳定运行和工艺优化。

发展后处理流程在线光谱分析技术,未来仍然需要开展更多的研究工作,主要包括以下几方面。

(1) 后处理流程所涉及的体系非常复杂,这导致金属离子的化学种态较为复杂。不同的化学种态的光谱不同,且受溶剂环境等因素的影响。要实现不同组分的准确分析,需要系统研究不同金属离子在复杂体系中的化学种态以及各种态的光谱随酸度、离子强度、共存离子、温度等条件的变化规律,建立不同金属离子化学种态分析的标准模型。

(2) 后处理流程中体系的复杂性会导致各组分的光谱重叠以及基线漂移等,因此对光谱的解析较为困难。尽管已有多种化学计量学方法用于复杂体系的光谱解析,但发展新的更适合光谱解析的化学计量学方法仍是必要的。

(3) 目前,基于紫外-可见-近红外光谱和拉曼光谱开发在线光谱分析技术已有部分进行应用,例如日本东海后处理厂、法国阿格后处理厂、英国德瑞厂、美国汉福德工厂、德国等均将在线光谱技术投入实际应用,主要用于在线监测 $U(VI)$ 或 $Pu(IV)$ 的浓度。但目前对复杂体系的多组分光谱分析仍然停留在实验室研究阶段,未来还需要进一步研制在线光谱分析装置,研发在线光谱分析软件。后处理流程中真实工况的光谱信号将比实验室所测得的实验结果更加复杂,如何实现后处理流程中相关物流的光谱信号的即时输出与解析是极具挑战性的工作。

参考文献:

- [1] Mathew M D. Nuclear energy: a pathway towards mitigation of global warming[J]. *Prog Nucl Energy*, 2022, 143: 104080.
- [2] Paiva A P, Malik P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261(2): 485-496.
- [3] 李定明,张丽华,王玲. 光纤光谱技术在后处理过程控制分析中的应用[J]. 中国核科学技术进展报告, 2017, 5: 85-94.
- [4] 贾瑞和,丁戈龙. 核燃料循环分析技术[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2013.
- [5] Tse P, Bryan S A, Bessen N P, et al. Review of on-line and near real-time spectroscopic monitoring of processes relevant to nuclear material management[J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1107: 1-13.
- [6] Bostick D T. Simultaneous analysis of uranium and nitrate, Oak Ridge, TN, F, 1978[C]. United States: Oak Ridge National Lab, 1978.
- [7] Brooker M H, Huang C B, Sylwestrowicz J. Raman spectroscopic studies of aqueous uranyl nitrate and perchlorate systems[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1980, 42(10): 1431-1440.
- [8] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 第2版. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- [9] Sinkov S I, Hall G B, Lumetta G J. Molar absorptivities of $U(VI)$, $U(IV)$, and $Pu(III)$ in nitric acid solutions of various concentrations relevant to developing nuclear fuel recycling flowsheets[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 324(2): 773-789.
- [10] Meinrath G. Uranium(VI) speciation by spectroscopy[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1997, 224(1-2): 119-126.
- [11] Meinrath G. Chemometric analysis: uranium(VI) hydrolysis by UV-Vis spectroscopy[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 275-277: 777-781.
- [12] Meinrath G. Chemometric and statistical analysis of uranium(VI) hydrolysis at elevated $U(VI)$ concentrations[J]. *Ract*, 1997, 77(4): 221-234.
- [13] Meinrath G, Klenze R, Kim J I. Direct spectroscopic speciation of uranium(VI) in carbonate solutions[J]. *Radiochim Acta*, 1996, 74(s1): 81-86.
- [14] Meinrath G, Schweinberger M. Hydrolysis of the uranyl(VI) ion: a chemometric approach[J]. *Ract*, 1996, 75(4): 205-210.
- [15] Scott F A, Dierks R D. Photometer for continuous determination of uranium in radioactive process streams[J]. *Anal Chem*, 1960, 32(2): 268-272.
- [16] Bürck 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.
- [17] Lascola R, Livingston R R, Sanders M A, et al. Online spectrophotometric measurements of uranium and nitrate concentrations for Savannah River Site's H-canyon[J]. *Journal of Process Analytical Chemistry*, 2007(1): 7.
- [18] Lascola R J, Livingston R R, Sanders M A. On line spectrophotometric measurement of uranium and nitrate in H canyon[R]. United States: Office of Entific & Technical Information Technical Reports, 2002.
- [19] Lascola R. Feasibility of uranium concentration measurements for H canyon tank 16.7[R]. United States: Office of Entific & Technical Information Technical Reports, 2003.
- [20] Lascola R. Recalibration of H canyon online spectrophotometer at extended uranium concentration[R]. Aiken, SC, United States: Savannah River Site(SRS), 2008.

- [21] Lascola R J, O'rourke P E, Immel D M, et al. Spectrophotometers for uranium monitoring in H canyon[R]. Aiken, SC, United States: Savannah River Site(SRS), 2018.
- [22] 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(1): 325-330.
- [23] Lines A M, Hall G B, Sinkov S, et al. Overcoming oxidation state-dependent spectral interferences: online monitoring of U(VI) reduction to U(IV) *via* Raman and UV-Vis spectroscopy[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(19): 8894-8901.
- [24] Kuno T, Hiyama T, Okano M, et al. In-line determination of uranium, plutonium and acidity in spent fuel reprocessing for process monitoring on advanced nuclear material verification, IAEA, F 2010-07-01, 2010[C]. International Atomic Energy Agency, Department of Safeguards, Vienna(Austria); Institute of Nuclear Materials Management(INMM), Deerfield, IL(United States); European Safeguards Research and Development Association(ESARDA), European Commission Joint Research Centre, Ispra, Varese(Italy), 2010.
- [25] 王玲,刘焕良,张丽华,等.1BX 制备过程中 U(IV) 和 U(VI) 的同时快速分析[J].*核化学与放射化学*,2014,36(1): 39-46.
- [26] Sutton J. Configuration of the uranyl ion[J]. *Nature*, 1952, 169: 235-236.
- [27] Bullock J I. Raman and infrared spectroscopic studies of the uranyl ion: the symmetric stretching frequency, force constants, and bond lengths[J]. *J Chem Soc, A*, 1969: 781.
- [28] Lu G, Forbes T Z, Haes A J. Evaluating best practices in Raman spectral analysis for uranium speciation and relative abundance in aqueous solutions[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(1): 773-780.
- [29] Maya L, Begun G M. A Raman spectroscopy study of hydroxo and carbonato species of the uranyl(VI) ion[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1981, 43(11): 2827-2832.
- [30] Toth L M, Begun G M. Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid[J]. *J Phys Chem*, 1981, 85(5): 547-549.
- [31] Bryan S A, Levitskaia T G, Johnsen A M, et al. Spectroscopic monitoring of spent nuclear fuel reprocessing streams: an evaluation of spent fuel solutions *via* Raman, visible, and near-infrared spectroscopy[J]. *Radiochim Acta*, 2011, 99(9): 563-572.
- [32] Schwantes J M, Bryan S A, Orton C R, et al. Advanced process monitoring safeguards technologies at Pacific northwest national laboratory[J]. *Procedia Chem*, 2012, 7: 716-724.
- [33] Bryan S A, Levitskaia T G. Spectroscopic online monitoring for process control and safeguarding of radiochemical fuel reprocessing streams, F, 2013[C]. American Nuclear Society, LA Grange Park, IL, United States(US). 2013.
- [34] 白雪,李定明,常志远,等.拉曼光谱内标法定量分析 Purex 有机体系中的 U(VI)[J].*核化学与放射化学*,2015,37(3): 143-152.
- [35] 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.
- [36] Bai X, Li D M, Chang Z Y, et al. On-line monitoring of the U(VI) concentration in 30vol.% TBP/kerosene: an evaluation of real-time analysis in polyetheretherketone (PEEK) containers *via* Raman spectroscopy[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305(2): 643-652.
- [37] 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.
- [38] Lipis L V, Pozharskii B G, Fomin V V. Spectrophotometric study of the complex formation[J]. *J Struct Chem*, 1960, 1(2): 125-133.
- [39] Cohen D. The absorption spectra of plutonium ions in perchloric acid solutions[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1961, 18: 211-218.
- [40] Nikitina S A, Gogoleva T D, Voronina S N. Spectrophotometric method for precision determination of elements of the nuclear fuel cycle[J]. *Radiochemi*, 2012, 54(5): 419-430.
- [41] Carey W P, Wangen L E. Determining chemical characteristics of plutonium solutions using visible spectrometry and multivariate chemometric methods[J]. *Chemom Intell Lab Syst*, 1991, 10(1-2): 245-257.
- [42] Lines A M, Hall G B, Asmussen S, et al. Sensor fusion: comprehensive real-time, on-line monitoring for process control *via* visible, near-infrared, and Raman spectroscopy[J]. *ACS Sens*, 2020, 5(8): 2467-2475.
- [43] Carey W P, Wangen L E, Dyke J T. Spectrophotometric method for the analysis of plutonium and nitric acid using partial least-squares regression[J]. *Anal Chem*, 1989, 61(15): 1667-1669.
- [44] Bailly G, Maloubier D, Legay G. Plutonium(IV) quantification in acidic process solutions using partial least-squares regression applied to UV-Vis spectrophotometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2022, 331(3): 1267-1273.
- [45] 李定明,张丽华,龚焱平,等.后处理有机相料液中 Pu(IV) 和硝酸的同时快速分析[J].*原子能科学技术*,2016, 50(2):235-241.
- [46] Lines A M, Adami S R, Sinkov S I, et al. Multivariate analysis for quantification of plutonium(IV) in nitric acid

- based on absorption spectra[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(17): 9354-9359.
- [47] Pouyat D, Couston L, Noire M H, et al. Real time analysis by in line spectrophotometry using optical fibre: application to nuclear fuel reprocessing solutions, France, F, 1998[C]. Paris(France): Societe Francaise d'Energie Nucleaire(SFEN); European Nuclear Society(ENS), Bern(Switzerland), 1998.
- [48] Dhamodharan K, Pius A. Determination of plutonium present in highly radioactive irradiated fuel solution by spectrophotometric method[J]. *Nucl Eng Technol*, 2016, 48(3): 727-732.
- [49] Mahildoss J D, Ravi T N. Spectrophotometric determination of plutonium III, IV, and VI concentrations in nitric acid solution[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 294(1): 87-91.
- [50] Li D, Zhang Y, Liu Q, et al. Absorption spectra of neptunium and plutonium in spent fuel reprocessing active test[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(4): 867-875.
- [51] Sadargaski L R, Myhre K G, Delmau L H. Multivariate chemometric methods and Vis-NIR spectrophotometry for monitoring plutonium-238 anion exchange column effluent in a radiochemical hot cell[J]. *Talanta Open*, 2022, 5: 100120.
- [52] Lascola R, O'Rourke P E, Kyser E A. A piecewise local partial least squares(PLS) method for the quantitative analysis of plutonium nitrate solutions[J]. *Appl Spectrosc*, 2017, 71(12): 2579-2594.
- [53] Kirsanov D, Babain V, Agafonova-Moroz M, et al. Combination of optical spectroscopy and chemometric techniques: a possible way for on-line monitoring of spent nuclear fuel(SNF) reprocessing[J]. *Radiochim Acta*, 2012, 100(3): 185-188.
- [54] Arrigo L M, Christensen R N, Fraga C G, et al. FY 2009 progress: process monitoring technology demonstration at PNNL, F, 2009[C]. Pacific Northwest National Lab(PNNL), Richland, WA(United States), 2009.
- [55] Birkett J E, Carrott M J, Fox O D, et al. Plutonium and neptunium stripping in single cycle solvent extraction flowsheets: recent progress in flowsheet testing[C]. Atalante 2004. Nimes France, CEA, 2004: 5.
- [56] Debus B, Kirsanov D, Ruckebusch C, et al. Restoring important process information from complex optical spectra with MCR-ALS: case study of actinide reduction in spent nuclear fuel reprocessing[J]. *Chemom Intell Lab Syst*, 2015, 146: 241-249.
- [57] Kirsanov D O, Babain V, Agafonova-Moroz M, et al. Approach to on-line monitoring of PUREX process using chemometric processing of the optical spectral data[J]. *Radiochim Acta*, 2013, 101(3): 149-154.
- [58] Zhang Q, Zhu H, Chang Z, et al. A quantitative method study on pertechnetate in aqueous solution using Raman spectroscopy[J]. *Anal Methods*, 2016, 8(7): 1549-1556.
- [59] 张倩慈,朱海巧,常志远,等.拉曼光谱结合偏最小二乘法定量分析锆洗槽工艺点样品中的锆[J].*核化学与放射化学*, 2017, 39(2): 174-178.
- [60] 李定明,朱海巧,王玲,等.水溶液中硝酸的近红外光谱定量分析[J].*原子能科学技术*, 2010, 44(z1): 69-74.
- [61] 李定明,张丽华,邓军,等.近红外光谱法测定 30%TBP/正十二烷中硝酸含量[J].*化学分析计量*, 2015, 24(1): 46-50.
- [62] Nelson G L, Lines A M, Casella A J, et al. Development and testing of a novel micro-Raman probe and application of calibration method for the quantitative analysis of microfluidic nitric acid streams[J]. *Analyst*, 2018, 143(5): 1188-1196.
- [63] Casella A J, Levitskaia T G, Peterson J M, et al. Water O-H stretching Raman signature for strong acid monitoring via multivariate analysis[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(8): 4120-4128.
- [64] 王淦麟,柳倩,李定明,等.基于水内标的 NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- 拉曼光谱定量分析研究[J].*光谱学与光谱分析*, 2022, 42(6): 1855-1861.
- [65] 王淦麟,柳倩,李定明,等.基于水内标的 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 拉曼光谱定量分析研究[J].*广东化工*, 2021, 48(15): 220-222.
- [66] Lines A M, Nelson G L, Casella A J, et al. Multivariate analysis to quantify species in the presence of direct interferents: micro-Raman analysis of HNO_3 in microfluidic devices[J]. *Anal Chem*, 2018, 90(4): 2548-2554.
- [67] 任凤仪,周镇兴.国外核燃料后处理[M].北京:中国原子能出版社,2006.
- [68] Mattio E, Caleyron A, Miguirditchian M, et al. Microfluidic *in situ* spectrophotometric approaches to tackle actinides analysis in multiple oxidation states[J]. *Appl Spectrosc*, 2022, 76(5): 580-589.
- [69] Rodriguez-Ruiz I, Lamadie F, Charton S. Uranium(VI) on-chip microliter concentration measurements in a highly extended UV-visible absorbance linearity range[J]. *Anal Chem*, 2018, 90(4): 2456-2460.
- [70] Casella A, Lines A, Nelson G, et al. MicroRaman measurements for nuclear fuel reprocessing applications[J]. *Procedia Chem*, 2016, 21: 466-472.
- [71] Nelson G L, Asmussen S E, Lines A M, et al. Micro-Raman technology to interrogate two-phase extraction on a microfluidic device[J]. *Anal Chem*, 2018, 90(14): 8345-8353.