

# 多边界X射线吸收光谱法同时测定溶液中铀、钚含量的分析方法

熊超杰 康海英 郑维明 朱海巧 吴玉龙 左 臣

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

**摘要** 针对快堆乏燃料后处理样品中铀、钚含量的测量,采用自研的多边界X射线吸收光谱法,建立了铀、钚浓度同时测量的非破坏性分析方法。通过分别利用铀、钚的K吸收边和L吸收边,建立标准化的光谱数据处理流程和多元线性拟合的定量分析模型,实现了多边界铀、钚含量定量分析方法。分析结果表明,样品中铀浓度在 $20\sim 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内、钚浓度在 $10\sim 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内时,铀、钚浓度定量分析结果的相对误差均在5%以内,铀的相对标准偏差在2.5%以内,钚的相对标准偏差可以达到3.4%以内。本文实现的K边界和L边界的多边界定量分析方法准确度良好、精密度高,均能够准确测量高浓度铀、钚样品中铀、钚含量,可用于实际样品的定量分析。

**关键词** 多边界, X射线吸收法, 铀钚同测

**中图分类号** TL27

**DOI:** 10.3724/j.0253-3219.2026.hjs.49.250330

**CSTR:** 32193.14.hjs.CN31-1342/TL.2026.49.250330

## X-ray absorption multi-edge analysis method for simultaneous determination of U and Pu concentrations in solution

XIONG Chaojie KANG Haiying ZHENG Weiming ZHU Haiqiao WU Yulong ZUO Chen

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract** [Background] Determination of uranium and plutonium in fast reactor spent fuel reprocessing is vital for the quality control of process and products. [Purpose] This study aims to establish a non-destructive analytical method for simultaneous determination of uranium and plutonium. [Methods] The X-ray absorption spectrum method based on K-edge and L-edge of U and Pu was applied to developing the determination method of uranium and plutonium content. After obtaining the spectra of standard mixture solutions of U and Pu samples, a standard data process for mathematical model based on multivariate linear fitting method was established to simultaneously measure the concentration of uranium and plutonium in solution. Finally, measurements were conducted on samples with different concentrations to evaluate the stability and accuracy of the quantitative analysis method. [Results] Measurement result shows that the relative deviation of measurement results is within 5% within the concentration range of  $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  for uranium and  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  for plutonium. The precision of uranium is better than 2.5% and the precision of plutonium was better than 3.4%. [Conclusions] The established method can be used for the quantitative analysis of uranium and plutonium with good measurement accuracy and repeatability, hence be

中核集团集中研发项目资助

第一作者: 熊超杰, 男, 1993年出生, 2018年于中国原子能科学研究院获硕士学位, 研究领域为分析化学

通信作者: 康海英, E-mail: kanghaiying@cnnemail.cn

收稿日期: 2025-08-30, 修回日期: 2025-10-30

Supported by China National Nuclear Corporation Centralized R&D Projects

First author: XIONG Chaojie, male, born in 1993, graduated from China Institute of Atomic Energy with a master's degree in 2018, focusing on analytical chemistry

Corresponding author: KANG Haiying, E-mail: kanghaiying@cnnemail.cn

Received date: 2025-08-30, revised date: 2025-10-30

used in practical application.

**Key words** Multi-edge, X-ray absorption, Simultaneous determination of uranium and plutonium

后处理工艺中,铀、钚的分析对于工艺控制、产品质量控制至关重要。X射线光谱分析技术作为一种快速、无损的分析技术,在乏燃料后处理工艺控制分析和核物料衡算上有广泛应用<sup>[1]</sup>。在铀钚分离流程(Plutonium Uranium Reduction Extraction, PUREX)中,第一萃取循环进料液(1AF)中铀、钚(U:Pu=100:1)的分析采用混合K边界密度计测定<sup>[2-6]</sup>,其他工艺点样品中高浓度的铀或者钚含量通常采用L边密度计测量<sup>[7-8]</sup>。后处理样品中铀、钚含量的共测可采用X射线吸收边法以及X射线荧光法(X-Ray Fluorescence, XRF)进行分析<sup>[9-10]</sup>。

快堆乏燃料组成与压水堆不同,铀、钚比约为7:3<sup>[11]</sup>,铀、钚的含量比较接近。X射线荧光光谱法通常用于较低浓度( $<10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )的铀、钚含量的分析,当含量较高时,由于样品的自吸收,工作曲线会偏离线性。一般采用铀、钚的L系荧光进行分析,受限于探测器的分辨率,铀、钚的荧光峰会发生部分重叠,且钚衰变时自发的射线能量与铀的荧光能量相同,铀、钚同测时相互干扰较大,分析结果准确度较差。X射线吸收边法通常用于较高浓度( $>10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )的铀、钚含量的分析,常用的X射线吸收边法适用于简单体系中的单一元素测量。由于铀、钚的吸收边能量较为接近(K吸收边能量相差6.185 keV,  $L_{\text{III}}$ 边能量相差0.891 keV)<sup>[12]</sup>,存在很强的吸收效应,在铀、钚含量相近的样品体系中,采用单元素工作曲线法得到的定量分析结果偏差较大,无法实现铀、钚含量的准确测量<sup>[13]</sup>。目前,已有相关文献报道实现X射线吸收边法的铀、钚同测<sup>[13-15]</sup>,Esbelin等<sup>[14]</sup>采用K边密度计采集铀、钚混合样品的X射线吸收光谱图,改进数据处理算法,实现铀浓度100~200  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、钚浓度80~170  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合样品中铀、钚含量的同时测量。

快堆乏燃料中组分以铀、钚为主,其他元素含量比铀、钚至少低两个数量级,在X射线吸收边法中可以忽略这些元素的影响,重点关注铀、钚的分析。后处理工艺料液中含量比约为7:3,铀浓度一般不超过100  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。针对上述样品体系中铀、钚含量的直接、快速分析,本文开展多边界吸收边光谱法同时测量铀、钚含量的分析方法研究,建立多边界吸收边光谱法的数据处理方法和定量分析模型,重点解决铀、钚同测时因吸收效应而产生的相互干扰问题,提高分析方法的准确性,为快堆燃料后处理流程中源项和产品中铀、钚含量同测提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

多边界X射线吸收光谱仪为中国原子能科学研究院自主研发的设备,如图1所示,由X射线管、样品池、光路系统和探测器等部件组成。

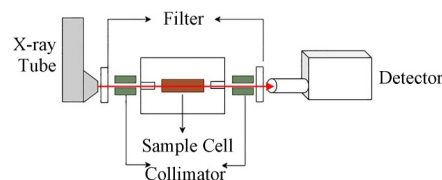


图1 多边界X射线吸收光谱仪示意图  
Fig.1 Diagram of multi-edge X-ray absorption spectrometer

Mettler AJ100 电子天平(美国Mettler公司):量程110 g,精密度0.1 mg;硝酸(分析纯,北京化学试剂公司);铀储备液:浓度为300  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,介质为3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸(由中国原子能科学研究院提供),采用自动电位滴定法<sup>[16]</sup>准确定值;钚储备液:浓度为90  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、介质为3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸(由中国原子能科学研究院提供),采用控制电位库仑法<sup>[17]</sup>准确定值。

### 1.2 标准样品制备

铀、钚混合溶液标准样品的制备:按照表1所示的浓度制备铀、钚混合标准溶液样品,按照所需铀、钚的浓度称取一定量的铀和钚储备液,用3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸在容量瓶中定容至所需的体积。标准样品中铀和钚的实际浓度由储备液浓度和称取量计算得到。

### 1.3 光谱数据采集

#### 1) K边界吸收光谱数据采集

仪器测量参数设置为:高压160 kV,电流10 mA。

取3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液于样品池(光程为3 cm)中,保持液面高度位于光路之上,测量600 s,获取参比光谱数据。取铀、钚混合溶液于样品池(光程为3 cm)中,保持液面高度位于光路之上,测量600 s,获取样品光谱数据。

#### 2) L边界吸收光谱数据采集

仪器测量参数设置为高压25 kV,电流30  $\mu\text{A}$ 。

取3  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液于样品池(光程为4 mm)中,保持液面高度位于光路之上,测量600 s,获取参比光谱数据。取铀、钚混合溶液于样品池(光程为4 mm)中,保持液面高度位于光路之上,测量600 s,获取样品光谱数据。

表1 铀、钚标准样品浓度  
Table 1 The concentration of U and Pu for reference samples preparation

| 样品编号<br>Sample No. | U 浓度<br>U / g·L <sup>-1</sup> | Pu 浓度<br>Pu / g·L <sup>-1</sup> | 样品编号<br>Sample No. | U 浓度<br>U / g·L <sup>-1</sup> | Pu 浓度<br>Pu / g·L <sup>-1</sup> |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1                  | 20                            | 10                              | 11                 | 20                            | 30                              |
| 2                  | 40                            | 10                              | 12                 | 40                            | 30                              |
| 3                  | 60                            | 10                              | 13                 | 60                            | 30                              |
| 4                  | 80                            | 10                              | 14                 | 80                            | 30                              |
| 5                  | 100                           | 10                              | 15                 | 100                           | 30                              |
| 6                  | 20                            | 20                              | 16                 | 20                            | 40                              |
| 7                  | 40                            | 20                              | 17                 | 40                            | 40                              |
| 8                  | 60                            | 20                              | 18                 | 60                            | 40                              |
| 9                  | 80                            | 20                              | 19                 | 80                            | 40                              |
| 10                 | 100                           | 20                              | 20                 | 100                           | 40                              |

当测量硝酸溶液及低浓度的样品时,可以适当降低电流强度,以免探测器的死时间过大导致光谱数据失真。

铀/钚样品有一定的放射性,所有的实验均在手套箱中进行。

## 2 结果和讨论

### 2.1 光谱数据处理方法

按照图2所示的流程对光谱数据进行处理,得到最终的定量分析结果,具体步骤如下:

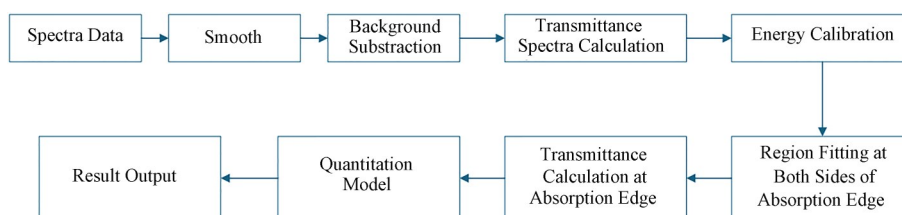


图2 光谱数据处理流程  
Fig.2 Flow chart for spectral data process

#### 1) 谱图平滑

采用多重滤波算法对光谱数据进行平滑处理,包括 Savitzky-Golay 滤波、中值滤波、傅里叶频域滤波等算法。谱图平滑效果如图3所示,在尽可能保证谱图形状不变的情况下,抑制高频噪声,降低噪声对后面步骤4)中区间拟合(尤其是U、Pu吸收边之间的拟合区间)准确度的影响。

#### 2) 背景扣除<sup>[2]</sup>

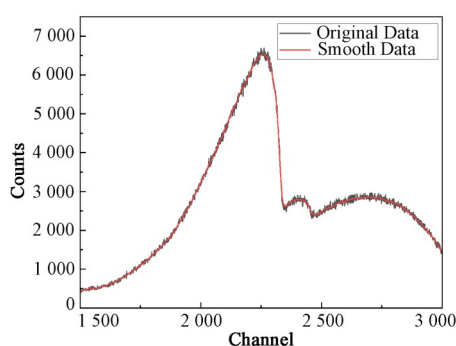


图3 光谱数据及平滑处理效果(彩图见网络版)  
Fig.3 Spectral original data and the smoothing effect (color online)

按式(1)计算背景谱图:

$$Y_{ib} = Y_l + (Y_r - Y_l) \left[ \sum_{j=l}^i Y_j / \sum_{j=l}^r Y_j \right] \quad (1)$$

式中:  $Y_{ib}$  为第  $i$  道的背景计数;  $l$  为背景计算区间的左边界道数;  $r$  为背景计算区间的右边界道数;  $Y_l$  为拟合区间左边界的平均计数;  $Y_r$  为拟合区间右边界的平均计数。

原始谱图减去计算得到的背景谱图,得到净计数谱图:

$$Y_{i,n} = Y_i - Y_{ib} \quad (2)$$

#### 3) 透射率谱计算

根据样品的净计数谱和参比的净计数谱计算样品的X射线透射率谱。

$$T_i = \frac{(Y_{i,n})_s}{(Y_{i,n})_r} \quad (3)$$

式中:  $T_i$  为第  $i$  道透过率;  $(Y_{i,n})_s$  为样品谱第  $i$  道的净计数;  $(Y_{i,n})_r$  为参比谱第  $i$  道的净计数。

#### 4) 探测器能量刻度

从吸收光谱图中读出荧光峰的能量值与道数,建立能量值与道数的拟合关系式,通常采用线性拟合,将光谱中的道数与X射线能量值一一对应。

### 5) 区间拟合

在X射线吸收边定量计算过程中,吸收边两侧的拟合区间的选取对测量结果精密度有很大影响,以同一样品的多次测量结果的相对标准偏差  $s$  为考察指标,采用最优化坐标轮换法,得到  $s$  最优点的边界值<sup>[7]</sup>:

$$s = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$$

其中:  $(x_1, x_2)$ 、 $(x_3, x_4)$ 、 $(x_5, x_6)$  分别为选定的三个拟合区间(图4、图5)。由于两个元素吸收边之间数据点较少,  $(x_3, x_4)$  同时作为第一个元素的上拟合区间和第二个元素的下拟合区间。

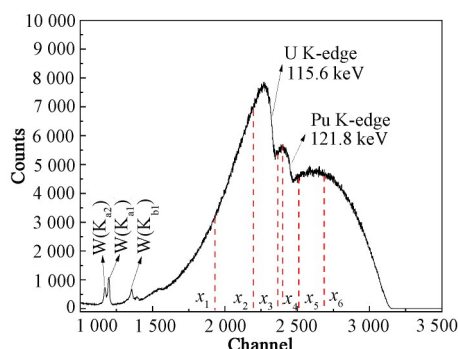


图4 铀、钚混合样品的K边界吸收谱图:点 $x_1 \sim x_6$ 确定吸收边两侧的拟合区间选取范围

Fig.4 X-ray absorption spectrum (K-edge) of mixed sample of U and Pu: three fitting ranges determined by points  $x_1$  to  $x_6$

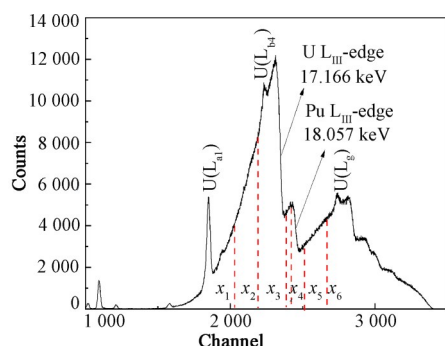


图5 铀、钚混合样品的L边界吸收谱图:点 $x_1 \sim x_6$ 确定吸收边两侧的拟合区间选取范围

Fig.5 X-ray absorption spectrum (L-edge) of mixed sample of U and Pu: three fitting ranges determined by points  $x_1$  to  $x_6$

对于元素  $j$  吸收边两侧的区间,分别作  $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{T_i}\right)\right) \sim \ln(E_i)$  进行线性拟合,得到如式(4)的两个回归方程:

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{T_i}\right)\right) = c \ln(E_i) + d \quad (4)$$

式中:  $E_i$  为第  $i$  道能量的数值, keV;  $c$ 、 $d$  为拟合系数。

### 6) 定量分析模型建立

在元素  $j$  吸收边两侧选择能量标记点  $E_{j-}$  和  $E_{j+}$ , 分别代入步骤5)中得到的上下拟合区间的拟合方程,得到透射率值  $T(E_-)$  和  $T(E_+)$ , 计算  $\ln\left(\frac{T(E_-)}{T(E_+)}\right)$ 。

计算每个元素吸收边处的  $\ln\left(\frac{T(E_-)}{T(E_+)}\right)$ , 建立如式(5)

所示的多元线性拟合的数学模型。

$$\begin{bmatrix} c_1 & c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中:  $c_1$  和  $c_2$  为样品中待测元素的浓度;  $A_1$  和  $A_2$  为对应元素吸收边处的  $\ln\left(\frac{T(E_-)}{T(E_+)}\right)$ ;  $a_{11}$ 、 $a_{12}$ 、 $a_{21}$ 、 $a_{22}$  是拟合系数。

### 7) 结果计算

得到样品光谱数据后,依据上述步骤1)~5)进行数据处理,再应用步骤6)中建立的定量分析模型给出计算结果。

## 2.2 K边界定量分析结果

图4为典型的铀、钚混合溶液K边界X射线吸收谱图,其中U的吸收边能量为115.6 keV, Pu的吸收边能量为121.8 keV。K边界X射线吸收光谱仪采用钨作为X射线光管的靶材料,在X射线吸收光谱图上可以看到钨的特征荧光信号,图4中标注的荧光峰能量分别为:57.981 keV( $K_{\alpha 2}$ )、59.318 keV( $K_{\alpha 1}$ )、67.244 keV( $K_{\beta 1}$ ),可使用这些荧光峰的能量进行探测器的能量刻度。

根据§1.2中标准样品的K吸收边界测量谱图,采用§2.1中数据处理方法建立定量分析模型,计算上述标准样品中铀、钚的浓度,如表2所示。结果表明,采用定量分析模型计算混合溶液中铀、钚浓度测量结果的相对偏差在±5%以内。

制备3个不同的铀钚混合样品,进行多次测量,计算分析结果的平均值和相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)对方法的精密度进行评价,结果如表3所示。

由表3可知,对于铀、钚混合溶液,铀浓度在20 g·L<sup>-1</sup>以上时,RSD小于2%,钚浓度在20~40 g·L<sup>-1</sup>时,RSD小于3.4%。

K边界吸收光谱法通常用于测量50 g·L<sup>-1</sup>以上浓度的铀、钚样品,对于较低浓度的样品,由于光电吸收效应导致的光谱数据不连续效应更加难以处理,会导致测量结果的准确度变差<sup>[14]</sup>。由于钚的吸收边在铀的吸收边右侧,铀对钚的吸收边两侧的大

表2 K边界测量溶液中铀、钚浓度的准确度  
Table 2 Veracity for the measurement concentration of U and Pu by K-edge

| 样品序号<br>Sample No. | 参考值 Reference value   |                        | 测量值 Measuring value   |                                    |                        |                                      |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                    | U / g·L <sup>-1</sup> | Pu / g·L <sup>-1</sup> | U / g·L <sup>-1</sup> | U 相对偏差<br>U relative deviation / % | Pu / g·L <sup>-1</sup> | Pu 相对偏差<br>Pu relative deviation / % |
| 1                  | 100.201 9             | 39.985 7               | 101.20                | 1.00                               | 40.915                 | 2.32                                 |
| 2                  | 100.198 3             | 29.989 3               | 99.136                | -1.06                              | 30.413                 | 1.41                                 |
| 3                  | 100.206 7             | 19.992 8               | 99.114                | -1.09                              | 20.937                 | 4.72                                 |
| 4                  | 100.233 4             | 9.996 4                | 99.707                | -0.53                              | 10.488                 | 4.92                                 |
| 5                  | 79.728 1              | 39.985 7               | 79.703                | -0.03                              | 39.434                 | -1.38                                |
| 6                  | 80.116 7              | 29.989 3               | 81.287                | 1.46                               | 29.677                 | -1.04                                |
| 7                  | 79.638 1              | 19.992 8               | 80.034                | 0.50                               | 19.716                 | -1.38                                |
| 8                  | 79.864 0              | 9.996 4                | 80.046                | 0.74                               | 10.482                 | 4.86                                 |
| 9                  | 59.539 2              | 39.985 7               | 58.663                | -1.47                              | 39.850                 | -0.34                                |
| 10                 | 59.521 3              | 29.989 3               | 59.308                | -0.36                              | 29.667                 | -1.07                                |
| 11                 | 59.532 1              | 19.992 8               | 59.322                | -0.35                              | 19.265                 | -3.64                                |
| 12                 | 59.626 9              | 9.996 4                | 60.510                | 1.48                               | 10.425                 | 4.29                                 |
| 13                 | 39.444 5              | 39.985 7               | 38.687                | -1.92                              | 41.282                 | 3.24                                 |
| 14                 | 39.422 5              | 29.989 3               | 39.463                | 0.10                               | 29.600                 | -1.30                                |
| 15                 | 39.398 0              | 19.992 8               | 39.608                | 0.53                               | 20.264                 | 1.36                                 |
| 16                 | 39.402 8              | 9.996 4                | 40.144                | 1.88                               | 9.679                  | -3.18                                |
| 17                 | 19.178 7              | 39.985 7               | 18.482                | -3.63                              | 39.542                 | -1.11                                |
| 18                 | 19.321 1              | 29.989 3               | 19.503                | 0.94                               | 31.017                 | 3.43                                 |
| 19                 | 19.464 2              | 19.992 8               | 19.442                | -0.11                              | 19.363                 | -3.15                                |
| 20                 | 19.376 6              | 9.996 4                | 20.284                | 4.68                               | 9.498                  | -4.99                                |

表3 铀、钚同时测量结果的精密度( $n=6$ )  
Table 3 Precision of the concentration of U and Pu simultaneous determination results ( $n=6$ )

| 样品序号<br>Sample No. | 参考值 Reference value   |                        | 测量值 Measuring value   |                       |                        |                        |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
|                    | U / g·L <sup>-1</sup> | Pu / g·L <sup>-1</sup> | U / g·L <sup>-1</sup> | 铀的相对标准偏差<br>U RSD / % | Pu / g·L <sup>-1</sup> | 钚的相对标准偏差<br>Pu RSD / % |
| 1                  | 69.687 9              | 19.992 8               | 69.414                | 0.66                  | 20.045                 | 3.39                   |
| 2                  | 69.733 2              | 29.989 3               | 69.445                | 0.76                  | 30.042                 | 2.14                   |
| 3                  | 19.178 7              | 39.985 7               | 18.482                | 1.70                  | 39.542                 | 1.49                   |

部分射线有很强的吸收,经铀吸收后,该区间能量的射线强度已经大幅降低,根据物质对射线吸收的 Lambert-Beer 定律,钚的吸收边处突跃强度远小于铀的吸收边,因此钚浓度的分析结果精密度相对铀而言更差。

### 2.3 L边界定量分析结果

图5为典型的铀、钚混合样品L边界X射线吸收谱图,其中U的 $L_{III}$ 吸收边能量为17.166 keV, Pu的 $L_{III}$ 吸收边能量为18.057 keV。在谱图上可以观察到多条铀的特征X射线,系钚衰变过程中产生高能量的铀原子跃迁回基态时发射的特征X射线荧光。

样品的自发射线能谱如图6所示,其中U的 $L_{BI}$ 线能量(17.22 keV)位于U的 $L_{III}$ 吸收边的右侧,且能

量非常接近,与吸收边几乎重合在一起,无法在吸收谱(图5)中观察到该荧光峰。L边界X射线吸收光谱仪采用图5所示的铀的荧光峰能量进行探测器的能量刻度。

在吸收边两侧选取拟合区间时应避开有荧光信号区域(图5),尤其是铀的上拟合区间( $x_1, x_2$ )选择在铀的 $L_{BI}$ 和铀的 $L_{BI}$ 这两个荧光峰之间的区间,尽可能降低样品自发的荧光信号对区间拟合结果准确性的影响。

根据§1.2中标准样品的L吸收边界测量谱图,采用§2.1中数据处理方法建立定量分析模型,计算上述标准样品中铀、钚的浓度,如表4所示。结果表明:采用定量分析模型计算混合溶液中铀、钚浓度测量结果的相对偏差在±5%以内。

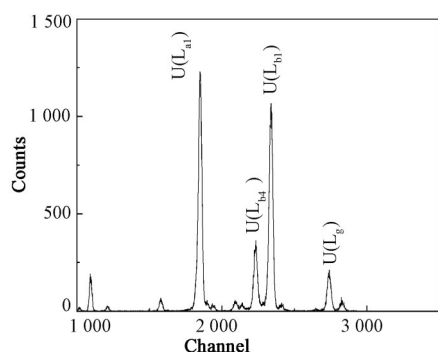


图6 铀、钚混合样品的发射光谱  
Fig.6 Emission spectrum of U and Pu samples

对§2.2中所使用的3个铀钚混合样品进行多次测量,计算分析结果的平均值和相对标准偏差如表5所示。

由表5可知,对于铀、钚混合溶液,铀浓度在 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,RSD小于2.5%,钚浓度在 $20 \sim 40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,RSD小于2%。

## 2.4 分析结果一致性检验

使用 $t$ 检验法对K边界X射线吸收光谱法和L边界X射线吸收光谱法测量结果的一致性进行检验,公式如下:

$$t = \frac{|C_1 - C_2|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \times \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}} \quad (6)$$

式中: $C_1$ 为L吸收边法测量结果的均值; $C_2$ 为K吸收边法测量结果的均值; $S_1$ 为L吸收边法测量值计算的标准偏差; $S_2$ 为K吸收边法测量值计算的标准偏

表4 L边界测量溶液中铀、钚浓度的准确度  
Table 4 Veracity for the measurement concentration of U and Pu by L-edge

| 样品序号<br>Sample No. | 参考值 Reference value                |                                     | 测量值 Measuring value                |                                    |                                     |                                      |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
|                    | U / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | Pu / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | U / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | U 相对偏差<br>U relative deviation / % | Pu / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | Pu 相对偏差<br>Pu relative deviation / % |
| 1                  | 100.201 9                          | 39.985 7                            | 100.42                             | 0.22                               | 39.648                              | 0.84                                 |
| 2                  | 100.198 3                          | 29.989 3                            | 100.241                            | 0.43                               | 30.396                              | 1.36                                 |
| 3                  | 100.206 7                          | 19.992 8                            | 100.17                             | -0.04                              | 19.120                              | -4.37                                |
| 4                  | 100.233 4                          | 9.996 4                             | 100.61                             | 0.38                               | 10.340                              | 3.44                                 |
| 5                  | 79.728 1                           | 39.985 7                            | 79.073                             | -0.82                              | 40.386                              | 1.00                                 |
| 6                  | 80.116 7                           | 29.989 3                            | 80.967                             | 1.06                               | 30.056                              | 0.22                                 |
| 7                  | 79.638 1                           | 19.992 8                            | 80.738                             | 1.38                               | 20.541                              | 2.74                                 |
| 8                  | 79.864 0                           | 9.996 4                             | 80.885                             | 1.28                               | 10.423                              | 4.27                                 |
| 9                  | 59.539 2                           | 39.985 7                            | 59.041                             | -0.84                              | 40.415                              | 1.07                                 |
| 10                 | 59.521 3                           | 29.989 3                            | 59.743                             | 0.37                               | 31.000                              | 3.37                                 |
| 11                 | 59.532 1                           | 19.992 8                            | 60.068                             | 0.90                               | 19.758                              | -1.17                                |
| 12                 | 59.626 9                           | 9.996 4                             | 60.981                             | 2.21                               | 10.098                              | 1.02                                 |
| 13                 | 39.444 5                           | 39.985 7                            | 39.051                             | -1.00                              | 39.067                              | -2.30                                |
| 14                 | 39.422 5                           | 29.989 3                            | 39.369                             | -0.14                              | 29.967                              | -0.07                                |
| 15                 | 39.398 0                           | 19.992 8                            | 39.917                             | 1.32                               | 18.839                              | -0.77                                |
| 16                 | 39.402 8                           | 9.996 4                             | 40.823                             | 3.60                               | 9.869 5                             | -1.27                                |
| 17                 | 19.178 7                           | 39.985 7                            | 19.006                             | -0.90                              | 39.338                              | -1.62                                |
| 18                 | 19.321 1                           | 29.989 3                            | 19.465                             | 0.74                               | 31.127                              | 3.79                                 |
| 19                 | 19.464 2                           | 19.992 8                            | 19.541                             | 0.39                               | 19.868                              | -0.62                                |
| 20                 | 19.376 6                           | 9.996 4                             | 19.364                             | -0.07                              | 10.400                              | 4.04                                 |

表5 铀、钚同时测量结果的精密度( $n=6$ )  
Table 5 Precision of the concentration of U and Pu simultaneous determination results ( $n=6$ )

| 样品序号<br>Sample No. | 参考值 Reference value                |                                     | 测量值 Measuring value                |                       |                                     |                        |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------|
|                    | U / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | Pu / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | U / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 铀的相对标准偏差<br>U RSD / % | Pu / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ | 钚的相对标准偏差<br>Pu RSD / % |
| 1                  | 69.687 9                           | 19.992 8                            | 69.828                             | 0.37                  | 19.850                              | 1.53                   |
| 2                  | 69.733 2                           | 29.989 3                            | 69.666                             | 0.36                  | 30.056                              | 1.84                   |
| 3                  | 19.178 7                           | 39.985 7                            | 19.006                             | 2.21                  | 39.338                              | 1.51                   |

差; $n_1$ 为L吸收边法测量次数; $n_2$ 为K吸收边法测量次数。

分别采用K边界和L边界吸收光谱仪对铀浓度为 $70\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、钚浓度为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品溶液测量6次,并计算铀、钚含量以及标准偏差,结果如表6所示。

表6 K边界法和L边界法计算结果检验  
Table 6 Verification of the calculation results of K-edge method and L-edge method

| 样品序号<br>Sample No.         | K边界测量值<br>Measuring value (K-edge) |                                   | L边界测量值<br>Measuring value (L-edge) |                                   |
|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
|                            | U / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   | Pu / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | U / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$   | Pu / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| 1                          | 68.772                             | 19.376                            | 69.997                             | 19.949                            |
| 2                          | 69.762                             | 19.821                            | 69.481                             | 19.693                            |
| 3                          | 69.428                             | 20.155                            | 69.666                             | 20.163                            |
| 4                          | 68.934                             | 21.156                            | 70.071                             | 19.235                            |
| 5                          | 69.803                             | 20.388                            | 69.667                             | 19.906                            |
| 6                          | 69.782                             | 19.376                            | 70.084                             | 20.152                            |
| 平均值 Average                | 69.414                             | 20.045                            | 69.828                             | 19.850                            |
| 标准偏差<br>Standard deviation | 0.458                              | 0.680                             | 0.255                              | 0.348                             |
| $t_U$                      | 1.934                              |                                   |                                    |                                   |
| $t_{Pu}$                   | 0.628                              |                                   |                                    |                                   |

查 $t$ 检验表得到 $t_{5\%,5}=2.571$ ,铀和钚的 $t$ 值均小于 $t_{5\%,5}$ ,表明本工作建立的K边界X射线吸收光谱法和L边界X射线吸收光谱法的定量分析结果具有一致性,均能给出准确的测量结果。

### 3 结语

本工作采用自研的多边界X射线吸收光谱仪,分别建立了K边界和L边界的多边界吸收光谱法同时测量高浓度铀、钚含量的分析方法,为解决铀、钚共存时对铀(或钚)吸收效应的影响,采用了多元线性拟合方法建立铀、钚浓度同测的定量分析模型。研究表明,当样品中铀浓度在 $20\sim 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、钚浓度在 $10\sim 40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,铀、钚含量的相对偏差均在 $\pm 5\%$ 以内。对于浓度 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上的铀和钚同时分析,采用多边界K边吸收光谱法时,铀测量结果的 $\text{RSD}<2.0\%$ ,钚测量结果的 $\text{RSD}<3.4\%$ ;采用多边界L边吸收光谱法时,铀测量结果的 $\text{RSD}<2.5\%$ ,钚测量结果的 $\text{RSD}<2.0\%$ ,实现了铀钚混合样品中铀、钚浓度的准确测量。本工作建立的多边界吸收光谱法将来可以用于快堆乏燃料后处理样品中高浓铀、钚的同时测量,具有较好的应用前景。

**作者贡献声明** 熊超杰负责实验的开展、样品测量、数据分析、论文撰写;康海英负责设备研发、实验方

案编制、样品测量工作及论文撰写指导工作;郑维明负责实验设计与指导,提供技术支持,参与分析算法优化工作;朱海巧、吴玉龙负责实验样品处理、储备液定值工作;左臣负责论文审阅指导工作。

### 参考文献

- Eberle H, Matussek P, Michel-Piper I, *et al.* Application of X-ray spectrometry in nuclear fuel reprocessing[C]. International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Paris (France), Societe Francaise d'Energie Nucleaire, 1987: 899–908.
- Ottmar H, Eberle H. The hybrid K-edge/K-XRF densitometer: principles-design-performance[R]. Germany: Kernforschungszentrum Karlsruhe Report KfK 4590, 1991.
- Hsu E T, Eberle H. Application of the hybrid X-ray instrument for measurement of thorium-plutonium mixed solutions[R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 1987.
- 何丽霞, 许小明, 柏磊, 等. 混合式K边界密度计在乏燃料后处理热试验中的应用[J]. 原子能科学技术, 2017, **51**(4): 747 – 752. DOI: 10.7538/yzk.2017.51.04.0747.  
HE Lixia, XU Xiaoming, BAI Lei, *et al.* Application of hybrid K-edge/XRF densitometer in spent fuel reprocessing active test[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2017, **51**(4): 747 – 752. DOI: 10.7538/yzk.2017.51.04.0747.
- 金惠民, 朱荣保, 谭亚军, 等. 混合式K边界技术及其应用的实验室研究(I)[J]. 原子能科学技术, 1998, **32**(3): 193 – 200.  
JIN Huimin, ZHU Rongbao, TAN Yajun, *et al.* Laboratory studies of hybrid K-edge technology and application(I)[J]. Atomic Energy Science and Technology, 1998, **32**(3): 193 – 200.
- 刘联伟, 郑维明, 熊超杰, 等. K边界技术在热试验中的应用研究[J]. 化工设计通讯, 2023, **49**(4): 50 – 52, 86. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2023.04.018.  
LIU Lianwei, ZHENG Weiming, XIONG Chaojie, *et al.* Research on the application of K-boundary technique in thermal testing[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2023, **49**(4): 50 – 52, 86. DOI: 10.3969/j.issn.1003-6490.2023.04.018.
- 宋游, 郑维明, 刘桂娇, 等.  $L_{III}$ 吸收边法测定台架实验中的铀[J]. 原子能科学技术, 2014, **48**(8): 1351 – 1355. DOI: 10.7538/yzk.2014.48.08.1351.  
SONG You, ZHENG Weiming, LIU Guijiao, *et al.*

- Determination of uranium in bench test by  $L_{III}$ -absorption edge method[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, **48**(8): 1351 – 1355. DOI: 10.7538/yzk.2014.48.08.1351.
- 8 Russo P A, Marks T, Stephens M M, *et al.* Automated on-line L-edge measurement of SNM concentration for near-real-time accounting[R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 1982.
- 9 Abousahl S, van Belle P, Eberle H, *et al.* Development of quantitative analytical methods for the control of actinides in a pyrochemical partitioning process[J]. Radiochimica Acta, 2005, **93**(3): 147 – 153. DOI: 10.1524/ract.93.3.147.61614.
- 10 Matthew T C. Hybrid K-edge densitometry as a method for materials accountancy measurements in pyrochemical reprocessing[D]. USA: University of Tennessee – Knoxville, 2017.
- 11 Desigan N, Maji D, Ananthasivan K, *et al.* Dissolution behaviour of simulated MOX nuclear fuel pellets in nitric acid medium[J]. Progress in Nuclear Energy, 2019, **116**: 1 – 9. DOI: 10.1016/j.pnucene.2019.03.027.
- 12 Zschornack G. Handbook of X-ray data[M]. Berlin: Springer, 2007. DOI: 10.1007/978-3-540-28619-6.
- 13 Michael C. Generalized multi-edge analysis for K-edge densitometry[R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 1998.
- 14 Esbelin E, Rivier C, Duhamel G. High concentration measurements of U and Pu with nondestructive and standardless K-edge densitometer device[J]. X-ray Spectrometry, 2018, **47**(1): 22 – 33. DOI: 10.1002/xrs.2802.
- 15 Bootharajan M, Kumar G V S A, Sreenivasulu B, *et al.* Determination of uranium and plutonium in mixed oxide samples by X-ray methods and their comparison with potentiometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, **194**: 106481. DOI: 10.1016/j.sab.2022.106481.
- 16 刘权卫, 罗中艳, 朱海巧, 等. 自动电位滴定法精密测定小量铀[J]. 原子能科学技术, 2007, **41**(5): 546 – 549. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6931.2007.05.008.
- LIU Quanwei, LUO Zhongyan, ZHU Haiqiao, *et al.* Accurate and precise determination of small quantity uranium by means of automatic potentiometric titration [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, **41**(5): 546 – 549. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6931.2007.05.008.
- 17 朱海巧. 二氧化钚中钚含量测定自动电位滴定法: Q/ZYY0037—2019[S]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2019.
- ZHU Haiqiao. Determination of plutonium content in plutonium dioxide by automatic potentiometric titration: Q/ZYY0037—2019[S]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2019.