

用微分分光光度法测定硝酸 溶液中 U(VI) 和 Pu(IV)

叶国安 赵燕菊 庄维新

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

使用 λ_{19} 分光光度计研究 HNO_3 介质中 U(VI) 和 Pu(IV) 的吸收光谱、四次微分谱以及共存的杂质离子对微分谱的影响, 并分别采用微分谱上 415nm 处峰零值和 472.5 - 479.5nm 间的峰面积值计算 U(VI) 和 Pu(IV) 的含量。结果表明: 当体系 NO_3^- 或 HNO_3 浓度处在 1.5 - 3.0mol/l 之间时, 用微分法测定 U(VI) 不必预先测定体系中的 NO_3^- 或 HNO_3 浓度, 相对偏差 < 5.5%; 对于 Pu(IV) 的测定, 相对偏差 < 5.0%; 对于 U(VI) 和 Pu(IV) 混合体系, 当 U/Pu 比达到 200 时, 采用微分法仍可鉴定 Pu(IV) 的存在, 这时, Pu(IV) 测定的相对偏差 < 6.0%。Pu(IV) 的检测下限为 5×10^{-4} mol/l。

关键词 四次微分光谱 摩尔消光系数 Pu(IV) U(VI)

Purex 流程中 Pu(IV) 的测定, 主要采用萃取-还原反萃后测 α 计数的方法。这种方法不仅费时、费事, 而且不能排除由于萃取平衡移动引入的误差。由于分光光度法可以不经分离地进行直接测量, 因而自 60 年代以来陆续有文献报道这方面的研究成果^[1-5]。但多数测定 Pu(IV) 浓度^[6,7]和鉴定 Pu 价态^[4,8]的研究均只能用于已知浓度 HNO_3 体系中, 当用于工艺过程中 Pu 的分析时便会产生很大的误差(达 15% - 20%)^[5,9]。其误差主要来源于下面几个方面:(1)U、Pu 和其他杂质(主要是稀土)以及 U、Pu 之间的吸收谱带相互干扰严重;(2)普通分光光度法不能有效地消除背景吸收的干扰;(3)由于 U、Pu 的摩尔消光系数随 HNO_3 和 NO_3^- 浓度变化, 如不预先测定其浓度, 则解谱计算中会引入一定误差。

70 年代以来, 微分分光光度法作为 1 种新的分析方法已成功地用于稀土混合物^[10,11]和痕量气体的测定^[12-14]。它在重叠谱带的分辨、背景干扰的消除和微弱吸收带的放大等方面都解决了普通分光光度法难于解决的问题^[15]。但该法用于锕系元素的测定目前尚无报道。本文以 U、Pu 2 个主要价态 U(VI)、Pu(IV) 的测定为研究对象, 就该法用于 U、Pu 测定的可行性进行研究。旨在为工艺溶液中 U(VI)、Pu(IV) 的测定摸索 1 条新的可行途径。

1 实验

1.1 仪器

λ_{19} 分光光度计(含光纤系统、光谱仪、计算机等), 恒温比色槽。

1.2 Pu(IV) 贮液和标准液

Pu(IV)溶液经阴离子交换树脂(2606)纯化后采用 EDTA/Th(NO₃)₄ 络合返滴定法标定 Pu(IV) 浓度, HNO₃ 浓度用 EDTA 络合标准碱滴定法测定, 制备成 Pu(IV) 贮液。Pu(IV) 标准液由 Pu(IV) 贮液稀释得到。

1.3 U(VI) 贮液和标准液

U(VI) 贮液由分析纯硝酸铀酰溶于水制得, 其浓度用 K₂Cr₂O₇ 当量试剂标定。U(VI) 标准液由贮液稀释得到。

1.4 测量

在 5ml 容量瓶中加入一定量 Pu(IV) 或 U(VI) 标准液与其他杂质, 加入稀酸或水稀释至刻度, 摇匀后, 在 5 - 15min 内进行扫描, 温度恒定在 26.5 ± 2.0℃。

1.5 计算

计算时先差谱, 减去光纤吸收谱, 对样品谱作微分处理, 所得新的文件输入标准曲线程序中直接求得待测物浓度。

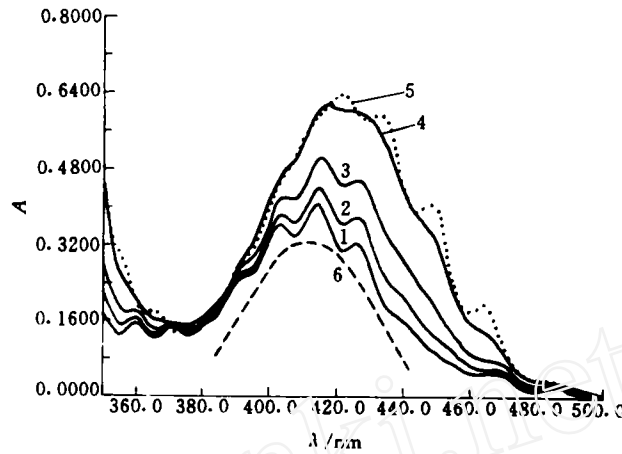


图1 HNO₃ 浓度对 U(VI) 吸收谱的影响

Fig. 1 Influence of HNO₃ concentration on absorption spectra of U(VI)

$c_{U(VI)}: 0.0518 \text{ mol/l}; c_{HNO_3} (\text{mol/l}): 1$ — 0.30; 2 — 1.49; 3 — 2.98; 4 — 5.955 — 8.93; 6 — 非实验线(参见文中解释)

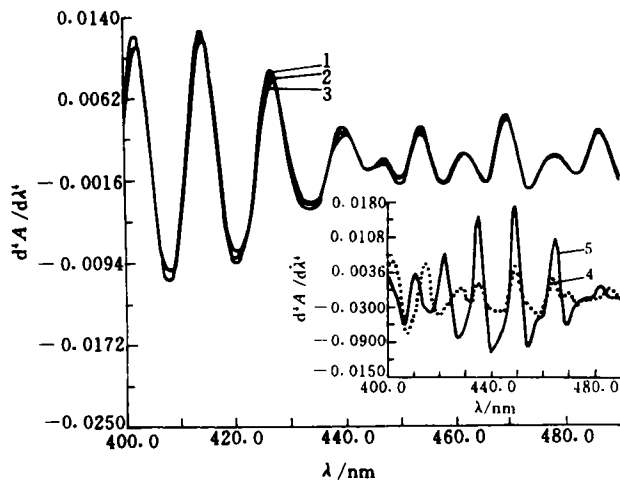


图2 HNO₃ 浓度对 U(VI) 微分谱的影响

Fig. 2 Influence of HNO₃ concentration on derivative spectra of U(VI)

$c_{U(VI)}: 0.0518; c_{HNO_3} (\text{mol/l}): 1$ — 0.30, 2 — 1.49, 3 — 2.98, 4 — 5.95, 5 — 8.93

2 U(VI)的测定

图1、2分别示出了U(VI)的吸收谱和四次微分谱(D4)。分光光度法测定中常用415nm处的吸光度值测定U(VI),微分法测定中亦采用415nm处的微分峰值测定U(VI)。

2.1 HNO₃、H⁺、NO₃⁻浓度的影响

HNO₃浓度增加,U(VI)的吸收值增加(图1),当HNO₃浓度变化较大时,U(VI)的微分谱强度与峰位变化显著(图2,曲线1、4、5),但当HNO₃浓度在1.5-3.0mol/l内改变时,吸收谱强度增加显著,而微分谱强度变化不大(图2,曲线2、3)。对这种现象可作如下解释:U(VI)的吸收曲线可分为两部分,一部分是抛物线型(图1中曲线6),另一部分是指数型,在四次微分条件下仅后者产生微分信号,前者为零。

为进一步弄清单一因素H⁺和NO₃⁻对U(VI)吸收谱和微分谱的影响,分别测定了U(VI)中加入HClO₄和NaNO₃后U(VI)两种谱形状的改变。结果表明:H⁺浓度从0增到7.1mol/l时,其吸收谱与微分谱基本不变化;而当NO₃⁻浓度从0.5增加到4.0mol/l时,其吸收曲线与微分曲线的变化分别类似于图1和图2中曲线1、2、3。由此可知,U(VI)的吸收谱与微分谱均受NO₃⁻影响,不受H⁺影响。

表1 HNO₃、NO₃⁻对U(VI)测量结果的影响

Table 1 Influence of HNO₃ or NO₃⁻ concentration on the analysis of U(VI)

样品	c(NO ₃ ⁻) /mol·l ⁻¹	c(HNO ₃) /mol·l ⁻¹	标定值 c(U(VI))/mol·l ⁻¹	测量值 c(U(VI))/mol·l ⁻¹	相对偏差 /%
1	1.50		0.0414	0.0432	4.34
2	2.00		0.0414	0.0415	0.24
3	3.00		0.0414	0.0399	-3.60
4		0.45	0.0414	0.0445	7.49
5		1.50	0.0414	0.0426	2.90
6		2.20	0.0414	0.0422	1.93
7		2.98	0.0518	0.0519	0.19

由表1可知,用微分法测定U(VI),NO₃⁻或HNO₃浓度在1.5-3.0mol/l内变化时,U(VI)的测定相对偏差<5.0%。对于同样的实验点,如改用某HNO₃浓度下吸光度值A制作的标准曲线计算U(VI)浓度,则当HNO₃或HNO₃从1.5mol/l增加到3.0mol/l时,相对偏差可达±15.6%。由此可见,用微分法测定可不必准确测定NO₃⁻或HNO₃浓度。

表2 杂质对U(VI)测定结果的影响

Table 2 Influence of impurity on analysis of U(VI)

样品	c(HNO ₃) /mol·l ⁻¹	c(Fe ²⁺) /mol·l ⁻¹	c(Fe ³⁺) /mol·l ⁻¹	c(NO ₃ ⁻) /mol·l ⁻¹	10 ³ c(Cr ³⁺) /mol·l ⁻¹	c(U(VI)) /mol·l ⁻¹	计算值 c(U(VI)) /mol·l ⁻¹	相对偏差 /%
1	3.0			0.052		0.0518	0.0504	-2.70
2	3.0			0.034		0.104	0.102	-1.92
3	3.0			0.017	1.20	0.311	0.308	1.09
4	3.2	0.05		0.043	1.25	0.207	0.196	-5.32
5	3.2	0.05	0.10	0.043	0.25	0.207	0.207	0.00

2.2 标准曲线

图3给出了由415nm处峰零法求出的标准曲线。该曲线线性关系较好,线性回归系数 $r = 0.99997$, 线性范围亦较宽, U(VI) 浓度在 0.02 - 0.35mol/l 范围内符合比耳定律。

2.3 杂质的影响

由表2可知,少量的 NO_2^- 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等杂质对 U(VI) 测定不产生干扰,对于不同的 U(VI) 浓度,测定误差 $< 5.5\%$ 。在可见光范围内有弱吸收的杂质对普通分光光度测定只产生一背景吸收,它可表示为幂级数函数: $f(\lambda) = a + b\lambda + c\lambda^2 + \dots$, 因此当背景吸收为线性或抛物线时,四次微分可完全消除其干扰。本实验中使用水为参比,即是依据微分光谱的这一性质。

3 Pu(IV)的测定

由图4可知, Pu(IV) 在可见光范围内的吸收较复杂,但其微分谱主要表现为 476nm 处为特征峰,该峰可用于 Pu(IV) 的测定和鉴定。

3.1 HNO_3 、 H^+ 、 NO_3^- 浓度的影响

和 U(VI) 不同,当 HNO_3 浓度增加到 3.0mol/l 以上时, Pu(IV) 的吸收值下降,同时伴有峰位红移(图5曲线7、8)。但是,当 HNO_3 浓度在 1.5 - 3.0mol/l 之内变化时,其微分曲线变化不大(图5)。表3给出了 HNO_3 、 NO_3^- 、 H^+ 浓度对 Pu(IV) 测定影响的结果。由样品 1 - 4 可知,当 HNO_3 浓度在 1.5 - 3.25mol/l 之内时, Pu(IV) 的测定相对偏差 $< 6.0\%$ 。由样品 5 - 7

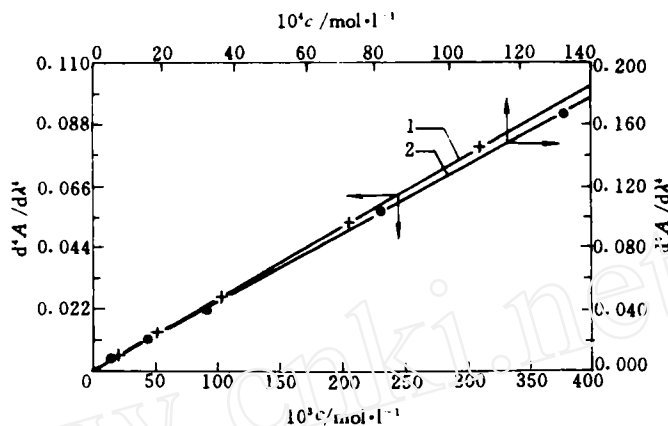


图3 U(VI)和Pu(IV)的标准曲线

Fig.3 Calibration curve of U(VI) and Pu(IV)

1—U(VI)标准曲线, $c_{\text{HNO}_3} = 2.98\text{mol/l}$;

2—Pu(IV)标准曲线, $c_{\text{HNO}_3} = 2.50\text{mol/l}$

表3 HNO_3 、 NO_3^- 、 H^+ 浓度对 Pu(IV) 测定的影响

Table 3 Influence of HNO_3 , NO_3^- and H^+ concentration on analysis of Pu(IV)

样品	$c(\text{HNO}_3)$ /mol·l ⁻¹	$c(\text{NO}_3^-)$ / mol·l ⁻¹	$c(\text{HClO}_4)$ /mol·l ⁻¹	$10^3 c(\text{Pu(IV)})$ /mol·l ⁻¹	计算值 10^3 $c(\text{Pu(IV)})$ /mol·l ⁻¹	相对偏差 /%
1	0.50			2.634	2.464	-6.45
2	1.50			1.317	1.317	0.00
3	2.72			13.17	13.20	0.23
4	3.25			1.317	1.238	-6.00
5	2.50	0.1		1.844	1.814	-1.61
6	2.50	0.5		1.844	1.788	-3.04
7	2.50	1.0		1.844	1.741	-5.60
8	2.50		0.5	3.951	4.016	1.65
9	2.50		1.0	3.951	3.868	-2.10

可知,加入 NO_3^- 浓度在 1.0mol/l 以内时不影响测定, HClO_4 浓度不大时 ($< 1.0\text{mol/l}$) 亦不影响测定(样品 8、9)。

3.2 Pu(IV) 标准曲线

图 3 直线 2 示出了由 $472.5 - 479.5\text{nm}$ 间的峰面积求出的 Pu(IV) 标准曲线。该直线线性关系较好, $r = 0.998$, 线性范围亦较宽, Pu(IV) 浓度在 $5 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 范围内符合比耳定律。

3.3 杂质的影响

NO_2^- 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等杂质的影响主要是使得 Pu(IV) 吸收基线抬高, 这种基线的变化在微分法中可自行消除(如 2.3 节所述)。由表 4 样品 1 - 5 可知, 杂质含量达到 10^{-3}mol/l 时, 对 Pu(IV) 的测定基本不产生影响, 其中 Cr^{3+} 影响稍大, 其浓度不宜超过 10^{-3}mol/l 。

Purex 流程中 1A 槽杂质中可对 Pu(IV) 测定产生较大干扰的金属离子主要是稀土(RE)离子, 某些 RE 在可见光范围内呈现较复杂的吸收。表 4 样品 6 - 9 给出了 8 种稀土混合物对 Pu(IV) 测定的干扰。混合稀土的组成如下(单位: mol/l):

$$\text{混合 RE} = \text{RE1} + \text{RE2}$$

其中, RE1 组成为: $c_{\text{HNO}_3} = 2.50$, $c_{\text{Pr}^{3+}} = 0.001$, $c_{\text{Ho}^{3+}} = 0.0026$, $c_{\text{Nd}^{3+}} = 0.0025$, $c_{\text{Sm}^{3+}} = 0.0055$, $c_{\text{La}^{3+}} = 0.042$; RE2 组成为: $c_{\text{HNO}_3} = 2.50$, $c_{\text{Ga}^{3+}} = 0.023$, $c_{\text{Ce}^{4+}} = 1.6 \times 10^{-4}$, $c_{\text{Eu}^{3+}} = 0.01$, 同时含有裂片 $c_{\text{Mo}_2\text{O}_8^{4-}} = 0.25$ 。混合稀土中 RE2 在可见光范围内无吸收峰, 但产生较大的背景吸收; RE1 中 La^{3+} 吸收较弱, Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Sm^{3+} 等离子在可见光范围内有尖锐吸收峰, 经过四次微分处理后仍有微分峰, 因而其单个离子含

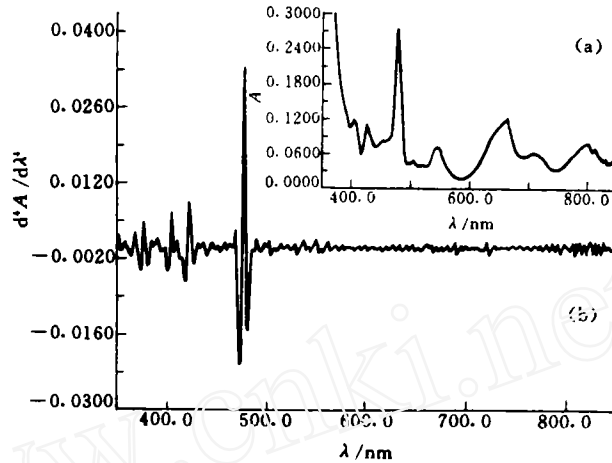


图 4 Pu(IV) 的吸收谱(a)和微分谱(b)
Fig. 4 Absorption spectra (a) and fourth derivative spectra (b) of Pu(IV)

$c_{\text{Pu(IV)}} = 3.161 \times 10^{-3}\text{mol/l}$; $c_{\text{HNO}_3} = 2.50\text{mol/l}$

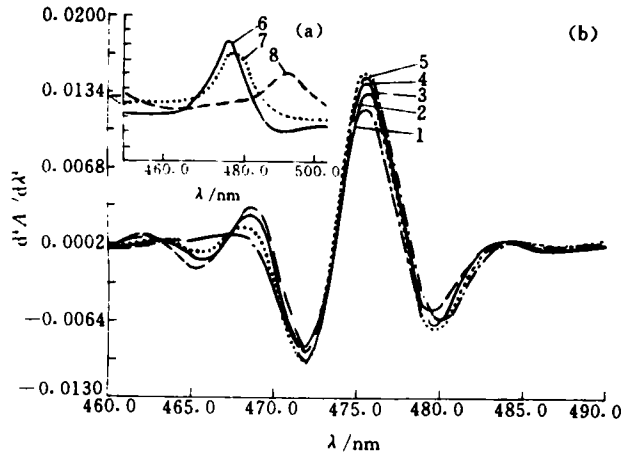


图 5 c_{HNO_3} 对 Pu(IV) 吸收谱(a)与微分谱(b)的影响
Fig. 5 Influence of c_{HNO_3} on absorption spectra and derivative spectra of Pu(IV)

$c_{\text{Pu(IV)}} = 1.317 \times 10^{-4}\text{mol/l}$; c_{HNO_3} (mol/l):

- 1—0.27; 2—0.52; 3—1.02; 4—2.72;
- 5—3.24; 6—1.02; 7—6.22; 8—9.20

量不宜过大。由样品 6-9 可知,将几种干扰大的 RE 离子的浓度控制在 10^{-3} mol/l 左右,则 Pu(IV)的分析结果是较满意的。RE 离子对 Pu(IV)测定产生正偏差,实际料液中单个 RE 离子的含量不超过 10^{-3} mol/l,估计对 Pu(IV)测定的干扰可以忽略。

表 4 杂质对 Pu(IV)测定的影响

Table 4 Influence of impurity on the analysis of Pu(IV)

样品	$c(\text{HNO}_3)$ /mol·l ⁻¹	$c(\text{NO}_2^-)$ /mol·l ⁻¹	$10^3 c(\text{Cr}^{3+})$ /mol·l ⁻¹	$10^3 c(\text{Fe}^{3+})$ /mol·l ⁻¹	标定值	计算值	相对偏差/%
					$10^3 c(\text{Pu(IV)})$ /mol·l ⁻¹	$10^3 c(\text{Pu(IV)})$ /mol·l ⁻¹	
1	3.08	0.05			0.527	0.542	2.84
2	3.08	0.07			0.527	0.517	-1.90
3	3.25	0.10			1.317	1.252	-4.94
4	3.25	0.07	0.001	10.4	1.844	1.928	4.55
5	3.25	0.07	0.02	10.4	1.844	1.963	6.45
6 ¹⁾	2.50				3.161	3.237	2.40
7 ¹⁾	2.50				1.580	1.644	4.05
8 ¹⁾	2.50				3.161	3.316	4.90
9 ¹⁾	2.50				1.580	1.585	0.32

注:1) 该样品中含有混合稀土离子

4 大量 U(VI)存在下 Pu(IV)的测定

微分信号的强度反比于吸收谱带半峰宽 H_w 的 n 次方: $D_n \propto \frac{1}{H_w^n}$, 因此,当宽度不等的两谱带互相重叠时,经 n 次求导后,窄带 X 比宽带 Y 放大 $(\frac{H_w^Y}{H_w^X})^n$ 倍^[15]。这就是微分光谱法对窄而弱的吸收带的放大作用。当体系中含有大量 U(VI)时,少量 Pu(IV)吸收峰被完全掩盖(图 6 中曲线 1、3)。但 U(VI)在 470-490nm 间呈现宽的吸收,而 Pu(IV)呈现窄的吸收,因此微分过后 Pu(IV)的峰得到了放大(图 6 曲线 2、4)。利用这种方法可以很直观地鉴定 Pu(IV)的存在。

表 5 U(VI)、RE、杂质对 Pu(IV)测定结果的影响

Table 5 Influence of U(VI)、RE and impurity on the analysis of Pu(IV)

样品	$c(\text{HNO}_3)$ /mol·l ⁻¹	$c(\text{U(VI)})$ /mol·l ⁻¹	标定值 $10^3 c(\text{Pu(IV)})$	计算值 $10^3 c(\text{Pu(IV)})$	相对偏差 /%
			/mol·l ⁻¹	/mol·l ⁻¹	
1	1.65	0.062	3.161	3.216	1.74
2	1.65	0.207	3.161	3.121	-1.26
3	2.25	0.062	0.790	0.745	5.70
4	3.25	0.041	1.317	1.298	-1.44
5 ¹⁾	0.50	0.041	1.317	1.287	-2.28
6 ²⁾	1.76	0.207	1.317	1.261	-4.25
7 ³⁾	3.25	0.104	1.317	1.262	-4.18
8 ³⁾	0.65	0.207	3.161	3.280	3.77
9 ³⁾	2.25	0.207	0.790	0.819	3.67
10 ⁴⁾	3.25	0.104	1.844	1.858	0.76
11 ⁵⁾	3.25	0.104	1.844	1.888	2.39

注:样品中其他成份含量如下(单位: mol/l): 1) $c_{\text{Fe}^{3+}} = 6.24 \times 10^{-3}$; 2) $c_{\text{NO}_2^-} = 0.069$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 8.30 \times 10^{-3}$, $c_{\text{Cr}^{3+}} = 1.25 \times 10^{-3}$; 3) 含混合稀土,成份如 3.3 所述; 4) 含混合稀土, $c_{\text{NO}_2^-} = 0.069$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 10.4 \times 10^{-3}$; 5) 含混合稀土, $c_{\text{NO}_2^-} = 0.069$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 10.4 \times 10^{-3}$, $c_{\text{Cr}^{3+}} = 2.5 \times 10^{-3}$

由图6还可以看出, U(VI)的存在使得 Pu(IV)微分曲线单侧下移, 但对 472.5 - 479.5nm 间的峰面积基本无影响, 因而定量分析上可得到较满意的结果。表5给出了大量 U(VI)、少量 RE 和杂质共存时 Pu(IV)的测定结果。由表5可知, 采用微分法测定 Pu(IV), 对不同 HNO₃ 浓度、不同 Pu(IV)浓度样品测量结果都较好, 相对偏差 < 6.0%。

5 结论

用四次微分法测定 U(VI)和 Pu(IV), 简便、快速, 克服了以前测定 U(VI)过程中需先测 NO₃⁻ 的缺点。U(VI)的测定相对偏差 < 5.5%, U(VI)线性范围为 0.02 - 0.35 mol/l, 该法可用于 U 线循环的 U(VI)的测定。Pu(IV)的测定相对偏差 < 5.0%, Pu(IV)线性范围可达 $5 \times 10^{-4} - 1.5 \times 10^{-3}$ mol/l, 方法的重现性亦较满意, 少量杂质的存在并不影响 Pu(IV)的测定。当体系中含有大量 U(VI)时, 微分法可直观地鉴定 Pu(IV)的存在, 这时 Pu(IV)测定相对偏差 < 6.0%, 降低 U、Pu 比则 Pu 的分析偏差降低。该法可用于 Pu 线循环中某些环节的 Pu(IV)测定。同时对于稀土离子的干扰的测定表明, 该法可望用于 1A 槽中 Pu(IV)的测定。

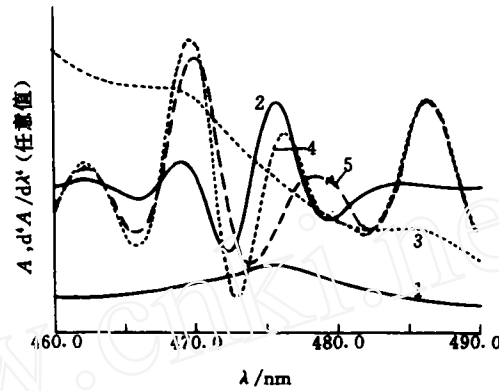


图6 大量 U(VI)存在下 Pu(IV)的吸收谱及微分谱

Fig. 6 Derivative spectra and absorption spectra of

Pu(IV) coexisting with large amount of U(VI)

1——Pu(IV)的吸收谱; 2——Pu(IV)的微分谱; 3——U(VI) + Pu(IV)的吸收谱; 4——U(VI) + Pu(IV)的微分谱; 5——U(VI)的微分谱

$c_{\text{HNO}_3} = 2.50 \text{ mol/l}$; $c_{\text{Pu(IV)}} = 2.63 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $c_{\text{U(VI)}} = 0.0518 \text{ mol/l}$

参 考 文 献

- 1 Colvin DW. A Colorimeter for In-line Analysis of Uranium and Plutonium Solutions: DP-461. 1960.
- 2 Matinez JL, Hart GE. Differential Dolorimetry for Nuclear Process Streams: RFP-665. 1966.
- 3 Buijs K, Reul J. Spectrophotometric Determination of Plutonium in Curium Oxide. Anal Chim Acta, 1973, 66: 304.
- 4 范明娥, 居崇华. 用分光光度法测定 U(VI)、U(IV)、Pu(III)和 Pu(IV)含量的研究, 原子能科学技术, 1977, 3:249.
- 5 庄维新, 陈薇薇, 唐延吉, 等. 光纤光导分光光度计的安装及其在超铀元素远距离分析中的应用研究. 中国原子能科学研究院资料, 1992.
- 6 Colvin CA. Quantitative Determination of Plutonium Oxidation States in Variable Nitric Acid Solutions for Control Laboratories-Spectrophotometric. RL-SA-33. 1965.
- 7 Buijs K, de Dalmassy BC, Maurice MJ. A Rapid Specific Determination of Trances of Plutonium With a Recording Spectrophotometer. Anal Chim Acta, 1968, 43:409.
- 8 祝寿焜, 朱永贇, 杨大助, 等. 分光光度法分析硝酸体系中 Pu 的价态[学位论文]. 北京: 清华大学, 1965.

- 9 Overman RF. Analytical Method for In-line Plutonium Analysis: DP-619. 1961.
- 10 Fell AF, Smith G. Higher Derivative Methods in Ultraviolet-visible and Infrared Spectrophotometry. Anal Proc, 1982, 29(1):28.
- 11 任英. 导数分光光度法及其在无机分析中的应用. 分析试验室, 1984, 5:8.
- 12 Matthews TG, Hawthorne AR, Gammage RB. Evaluation of a Second Derivative UV-absorption Spectrometer (DUVAS) for Analysis Gases in Smok Plumes: ORNL/TM-8007, 1982.
- 13 Hager RN. Derivative Spectroscopy With Emphasis on Trace Gas Analysis. Analytical Chemistry, 1973, 45(13):1131A.
- 14 叶国安. 二次微分光谱法测定亚硝气中NO₂. 中国原子能科学研究院资料. 1991.
- 15 罗庆尧, 邓延焯, 蔡汝秀, 等. 分光光度分析, 北京: 科学出版社, 1992. 240.

DETERMINATION OF U(VI) AND Pu(IV) IN NITRIC ACID SOLUTIONS WITH DERIVATIVE SPECTROSCOPY

YE GUOAN ZHAO YANJU ZHUNG WEIXIN

(Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing, 102413)

ABSTRACT

The paper studies the absorption spectra and fourth derivative spectra (FDS) of U(VI) and Pu(IV) in nitric acid solutions and the effect of impurities on FDS. The concentrations of U(VI) and Pu(IV) with peak-zero method at 415nm and peak-area method between 472.5 - 479.5nm are determined, respectively. When c_{HNO_3} or $c_{\text{NO}_3^-}$ is in 1.5 - 3.0mol/l, U(VI) can be directly determined by FDS, with the analysis deviation < 5.5%. For the determination of Pu(IV), the analysis deviation is below 5.0%. To the mixed solutions of U(VI) and Pu(IV) (U:Pu = 200), the existence of Pu(IV) can be detected with FDS, with the analysis deviation of Pu(IV) < 6.0%. The analysis low-limit of Pu(IV) is 5×10^{-4} mol/l.

Key words Fourth derivative spectra Molar absorptivity U(VI) Pu(IV)