

Онлайн-измерение концентрации азотной кислоты в технологических растворах методом спектроскопии комбинационного рассеяния

А.А. Жеребцов,¹ М.А. Таразанова,¹ Г.А. Шарадзе,² К.Н. Двоеглазов,²

Е.Ю. Павлюкевич,² В.И. Панов,³ В.А. Петров,⁴ Г.С. Будылин^{4,*}

¹АО «Прорыв». Россия, 119607, Москва, Раменский бульвар, д. 1

²АО «ВНИИМ» Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

⁴ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России
(Сеченовский университет)

Россия, 119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8

(Поступила в редакцию 12.12.2025; после доработки 24.12.2025; подписана в печать 30.12.2025)

Концентрация азотной кислоты является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность и устойчивость жидкоэкстракционных процессов, в том числе схем переработки отработанного ядерного топлива. Традиционные лабораторные методы контроля (титрование и др.) ограниченно пригодны для оперативного мониторинга в замкнутых и радиационно опасных системах, что обуславливает интерес к оптическим методам для контроля параметров в режиме реального времени. В работе представлена проточная измерительная установка, использующая спектроскопию комбинационного рассеяния, для онлайн-определения концентрации азотной кислоты в водной фазе в широком диапазоне концентраций. Система позволяла регистрировать спектры в геометрии обратного рассеяния с оптоволоконной доставкой и сбором излучения. Для обработки спектров рассмотрен вариант параметризации ОН-полосы в области $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ с последующим использованием радиометрического спектрального показателя в качестве калибровочного признака, для которого рассмотрены линейная и полиномиальная (третьего порядка) калибровочные модели. Оценка точности методом перекрёстной проверки (leave-one-group-out) показала, что для водных растворов азотной кислоты без примесей медианное абсолютное отклонение определяемой концентрации составляет 0.14 М для линейной модели и снижается до 0.07 М при использовании полиномиальной аппроксимации. В присутствии уранил-иона UO_2^{2+} (100 г/л по U) медианная погрешность возрастает до ~ 0.35 М, оставаясь ниже 10% в области концентраций свыше 3 М. Полученные результаты демонстрируют возможность применения спектроскопии комбинационного рассеяния с анализом формы ОН-полосы для онлайн-контроля кислотности технологических растворов при необходимости учёта матричных эффектов металлов при построении калибровочных моделей.

PACS: 42.62.Fi, 78.30.-j, 82.80.Gk УДК: 543.4

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, азотная кислота, онлайн-мониторинг, жидкоэкстракционные процессы, проточная измерительная система.

DOI: [10.55959/MSU0579-9392.81.2610404](https://doi.org/10.55959/MSU0579-9392.81.2610404)

ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные процессы являются одной из ключевых операций гидрометаллургии, применяемой как для разделения редкоземельных элементов [1, 2], так и при переработке отработанного ядерного топлива, в частности в широко используемом процессе PUREX [3, 4]. Эффективность таких процессов существенно определяется кислотностью водной фазы: изменение концентрации азотной кислоты приводит к изменению коэффициентов распределения и снижению селективности, а при выходе за допустимые пределы может вызывать выпадение осадков, образование третьей фазы, ухудшение разделения фаз и, как следствие, необхо-

димость остановки оборудования для восстановления работоспособности системы [5, 6]. Поэтому задача оперативного мониторинга кислотности водной фазы имеет принципиальное технологическое значение.

В процессах переработки ОЯТ азотная кислота встречается в широком диапазоне концентраций. В частности, растворение может проходить при концентрациях до 7 М [7, 8]. Для экстракционной ступени в классической схеме PUREX (экстракция U и Pu с помощью 30% ТБФ в разбавителе) для водной фазы характерны концентрации 1–4 М HNO_3 [3, 9]. Для ряда процессов, например разделения продуктов деления — Am(III) от Cm(III) и Ln(III), характерно применение азотной кислоты в существенно более низких концентрациях, в частности до 0.1 М [4]. Таким образом, для процесса переработки в целом интерес представляет контроль содержания азотной кислоты в широком диапазоне

* E-mail: budylin_g_s@staff.sechenov.ru

концентраций (0.01–10 М), однако для каждого процесса характерен свой наиболее важный диапазон.

Для контроля содержания кислоты традиционно используются лабораторные методы, прежде всего титрование. Однако необходимость отбора проб, транспортировки и разбавления растворов ограничивает их применимость для оперативного мониторинга в замкнутых или радиационно опасных системах. В этой связи в последние годы активно развиваются спектроскопические методы онлайн-анализа (спектроскопия среднего ИК-диапазона, спектроскопия комбинационного рассеяния — КР) в применении к смесям, релевантным процессу PUREX и пост-PUREX-схемам. Показано, что как ИК-, так и спектроскопия КР позволяют количественно определять концентрацию азотной кислоты в водной и органической фазах, однако именно спектроскопия КР чаще рассматривается как предпочтительный инструмент для водных сильноокислых растворов и объектов ядерно-топливного цикла благодаря слабому фону от воды, возможности дистанционных измерений по оптоволокну и совместимости с экранированными ячейками [10, 11].

Ряд работ посвящён непосредственному определению концентрации азотной кислоты и описанию по данным спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния. Показано, что в некоторых системах, содержащих HNO_3 , информация о концентрации и степени диссоциации может быть извлечена как по интенсивности и положению полосы симметричного растяжения нитрат-иона NO_3^- , так и по вкладу недиссоциированных молекул HNO_3 и пар ион–молекула в общем спектре [12, 13]. В более прикладных исследованиях для сред, релевантных PUREX, были продемонстрированы калибровочные модели КР-спектров для количественного определения концентрации азотной кислоты в водной фазе, а также в органической фазе 30% ТБФ в углеводородном разбавителе; получены погрешности, соответствующие требованиям технологического контроля и онлайн-аналитики с применением стандартного лабораторного оборудования [10].

Важной особенностью спектров КР водных растворов азотной кислоты является не только появление полос нитрат-аниона и молекул кислоты, но и проявление изменений структуры водородных связей в объеме воды. Добавление сильной кислоты изменяет распределение типов водородных связей (от «слабосвязанных» и «свободных» молекул до сильно связанных кластеров), что проявляется в изменении формы, положения и разложения на компоненты широкой полосы валентных колебаний ОН в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ [14]. Таким образом, кислотность раствора влияет на КР-спектр двояко: через появление и перераспределение полос, связанных с нитрат-ионом и недиссоциированной HNO_3 , и через перестройку континуума колебаний ОН. Использование радиометрических характеристик и параметров аппроксимации этой широкой полосы позволяет получать устойчивые к вариациям абсолютной интенсивности спектральные

признаки, пригодные для построения калибровочных зависимостей концентрации азотной кислоты в широком диапазоне.

В связи с изложенным целью настоящей работы является разработка и экспериментальная проверка проточной рамановской измерительной установки, предназначенной для онлайн-мониторинга концентрации азотной кислоты в водной фазе экстракционных процессов. В настоящей работе рассмотрены следующие задачи:

1. оценить возможности предлагаемого подхода на модельных растворах азотной кислоты в отсутствие примесных металлов, включая достижимую точность и воспроизводимость определения концентрации в широком диапазоне;
2. исследовать влияние присутствия металлов в концентрациях, типичных для жидкоэкстракционных схем переработки, на погрешность восстановления содержания кислоты и устойчивость построенных калибровочных моделей.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения измерений были разработаны и собраны макет и оптическая установка, реализующие метод спектроскопии комбинационного рассеяния в геометрии детектирования назад, схематически изображённой на рис. 1. Лазерное излучение источника L (650 нм, 100 мВт, CNI-Laser, Китай) доставлялось с помощью оптоволокну и линз L1 и L2 ($f = 25\text{ мм}$) и фокусировалось в объёме кюветы С с помощью линзы L3 ($f = 25\text{ мм}$). Отклик комбинационного рассеяния отражался дихроическим зеркалом с длиной волны отсечки 700 нм («Фотооптик», Обнинск, Россия) и после дополнительной фильтрации длиннопропускающим фильтром LP (длина волны отсечки 750 нм, JCOptix, Китай) фокусировался линзой L4 ($f = 50\text{ мм}$) на входном торце оптоволокну ($\text{NA} = 0.22$, $d = 0.9\text{ мм}$), подключённого к спектрометру S с охлаждаемым детектором (Yixsit 8104-08, Китай). Используемый спектрометр обеспечивал регистрацию спектров в диапазоне $800\text{--}1100\text{ нм}$ со спектральным разрешением около 4 нм.

Обработка спектров выполнялась следующим образом. Коррекция фоновой линии осуществлялась с использованием алгоритма SNIP [15], реализованного в пакете обработки спектральных данных `pybaselines`. После удаления фона значения длин волн переводились в значения рамановского сдвига.

Природа формирования широкой валентной полосы колебаний воды является давно изучаемой задачей; в литературе распространены два класса подходов к ее описанию: (i) дискретные модели, в которых полоса представляется суммой конечного числа вкладов, аппроксимируемых, как прави-

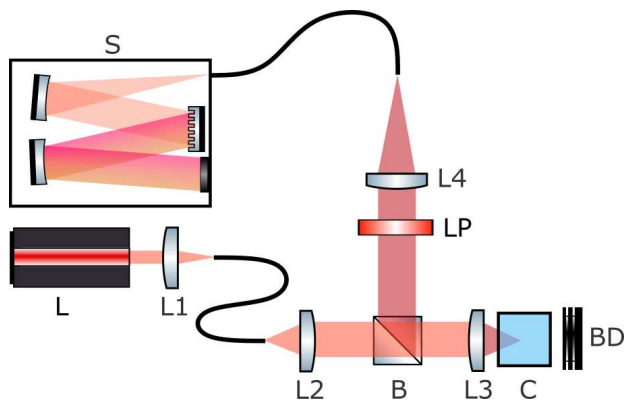


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров комбинационного рассеяния

ло, гауссовыми контурами и используемых для извлечения устойчивых феноменологических признаков [14], и (ii) континуальные модели, предполагающие непрерывное распределение состояний водородно-связанной сети воды и позволяющие более детально описывать физические закономерности, но менее удобные для построения компактных калибровочных зависимостей [16]. В настоящей работе, исходя из практической задачи калибровки концентрации HNO_3 в широком диапазоне, был выбран дискретный подход, применённый ранее для мониторинга содержания сильной кислоты по характерными изменениям спектра в области ОН-колебаний [14].

Каждый спектр аппроксимировался суммой пяти гауссовых профилей с фиксированными положениями центров (3051 , 3277 , 3393 , 3490 и 3628 см^{-1}) и ширинами, описанными в работе [14]. Несмотря на доминирование компонент в области 3490 и 3277 см^{-1} , включение остальных вкладов необходимо для корректного описания асимметрии и «плеч» широкой полосы, что повышает устойчивость оценок амплитуд доминирующих компонент. При этом указанные компоненты могут быть связаны с молекулами с различным типом водородных связей, а их относительный вклад изменяется при изменении концентрации кислоты.

Для построения калибровочных зависимостей использовались отношения амплитуд указанных компонент как более устойчивые к возможным флуктуациям интенсивности источника. Для радиометрического отношения $r = A(3490)/A(3277)$ были рассмотрены варианты линейной и нелинейной аппроксимации концентрационных зависимостей. В нелинейном случае концентрация азотной кислоты аппроксимировалась полиномом третьей степени от отношения r .

Для оценки устойчивости и воспроизводимости разработанной процедуры анализа применялась перекрёстная проверка по схеме leave-one-group-out. В качестве группы рассматривались все измерения, относящиеся к одному конкретному образцу, определяемому сочетанием концентрации кислоты и состава раствора. На каждой итерации из набора дан-

ных исключалась одна группа, по оставшимся данным строилась калибровочная модель, после чего выполнялось предсказание концентрации для исключённого образца. Оценка точности проводилась по среднему абсолютному отклонению (MAD) между номинальной и предсказанной концентрациями, при этом усреднение выполнялось по результатам исключения всех групп.

Для проведения измерений были приготовлены водные растворы азотной кислоты в диапазоне концентраций от 0.01 до 10 M . В первой серии измерений примесные металлы отсутствовали. Для исследования влияния матричных эффектов в другой серии в растворы были введены соли нитратов металлов: уранил в концентрации 100 г/л по урану, что соответствует порядку величин, характерному для концентрированных азотнокислых растворов урана, встречающихся при переработке ОЯТ на стадии растворения и на начальных стадиях экстракции. Кроме того, в растворы были введены имитаторы продуктов деления (Mo , La , Sr , Zr , Nd и Ce) в концентрации 1 г/л по металлу, что также соответствует уровням, характерным для компонентов продуктов деления или их имитаторов в технологических потоках.

Для каждого образца выполнялось несколько повторных измерений при различных положениях кюветы; при каждом положении регистрировалось по пять спектров.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Водные растворы азотной кислоты

Типичный вид спектров комбинационного рассеяния для водных растворов азотной кислоты до и после вычитания фоновой линии в области валентных колебаний ОН в молекулах воды приведён на рис. 2, а, б. С ростом концентрации кислоты наблюдается систематическое уменьшение интегральной интенсивности широкой полосы ОН, при этом снижение интенсивности в области меньших волновых чисел выражено сильнее, чем в области больших волновых сдвигов.

Разложение экспериментального спектра на сумму гауссовых компонент показано на рис. 2, в. Аналогичная процедура аппроксимации была выполнена для всех зарегистрированных спектров, что позволило параметризовать спектральные данные и использовать полученные параметры для построения калибровочных зависимостей.

На рис. 3, а приведена калибровочная зависимость, полученная при линейной аппроксимации зависимости радиометрического показателя $A(3490)/A(3277)$ от концентрации азотной кислоты. Видно, что линейная модель не во всём диапазоне концентраций удовлетворительно описывает экспериментальные данные. В связи с этим дополнительно была рассмотрена нелинейная аппроксимация в виде полинома третьей степени (рис. 3, б).

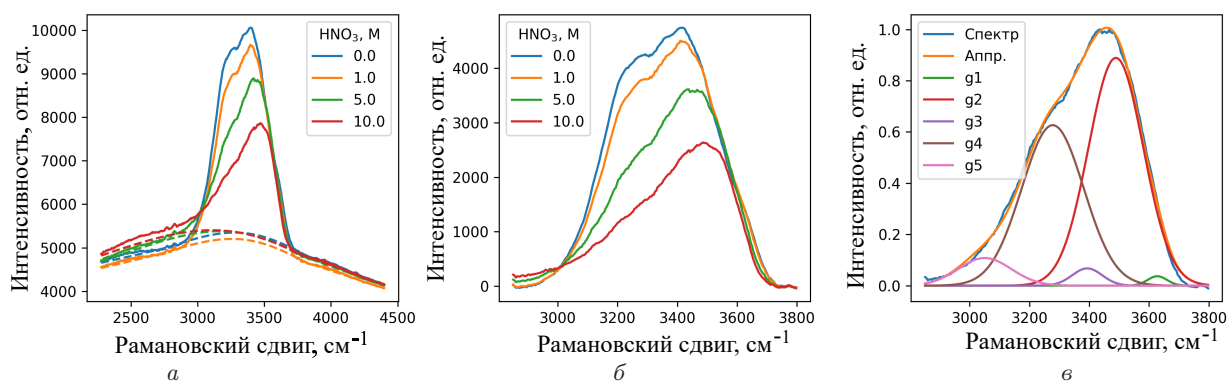


Рис. 2. Характерный вид спектров комбинационного рассеяния для образцов с различным содержанием азотной кислоты: *a* — до вычитания фона и вид аппроксимации фона; *б* — после вычитания фона; *в* — аппроксимирующая зависимость (жёлтая кривая) и вклады гауссовых компонент (g1–g5)

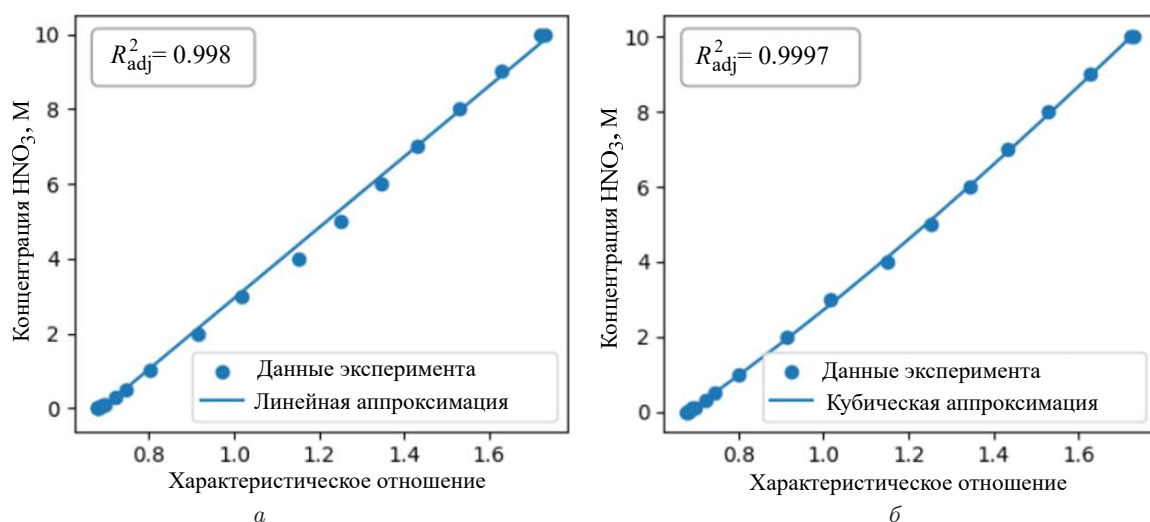


Рис. 3. Калибровочные зависимости концентрации азотной кислоты от характеристического отношения $A(3490)/A(3277)$ интенсивностей полос КР: *a* — линейная аппроксимация; *б* — кубическая аппроксимация

Переход к кубической модели приводит к заметному улучшению качества аппроксимации: скорректированный коэффициент детерминации R^2_{adj} , учитывающий увеличение числа параметров модели, возрастает с 0.998 для линейной зависимости до 0.9997 для полиномиальной, что свидетельствует о предпочтительности нелинейного описания калибровочной кривой.

Для оценки точности определения концентрации кислоты в образцах с неизвестным составом была проведена перекрёстная проверка по схеме leave-one-group-out. На каждой итерации из построения калибровочной зависимости исключалась вся группа измерений, относящаяся к одной концентрации кислоты, после чего выполнялось предсказание для исключённого набора данных. Результаты такой проверки представлены на рис. 4.

Медианное абсолютное отклонение по всему диапазону концентраций для линейной модели составило 0.14 М (рис. 4, *a*). Использование нелинейной модели позволило более точно описать экспериментальные данные и учесть небольшие отклонения

от линейности зависимости спектрального признака от концентрации кислоты. В результате медианное абсолютное отклонение уменьшилось до 0.07 М, то есть примерно вдвое (рис. 4, *б*).

2.2. Растворы с содержанием металлов

Как показано выше, для водных растворов азотной кислоты без примесных металлов были получены устойчивые и воспроизводимые спектры комбинационного рассеяния, а также построены калибровочные зависимости с медианной погрешностью определения кислотности менее 0.1 М. Это указывает на информативность спектрального сигнала в выбранном диапазоне и достаточную предсказательную способность моделей, основанных на отношениях интенсивностей характерных полос. Такой подход может быть использован, например, для контроля состава входных реагентов в технологических процессах.

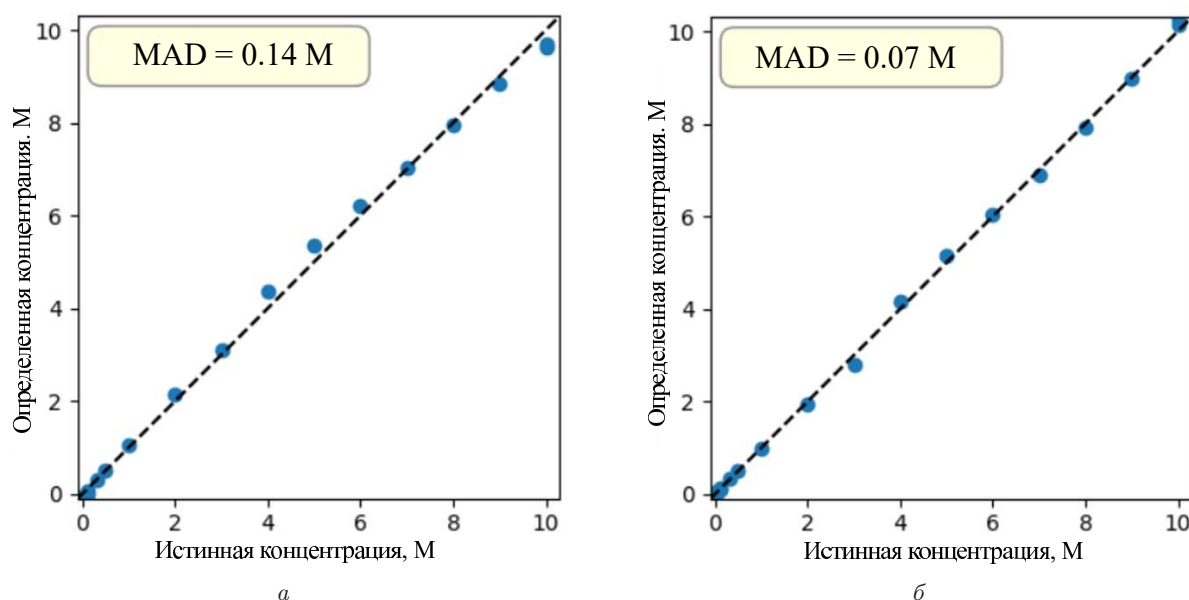


Рис. 4. Результаты кросс-валидации определения концентрации азотной кислоты в водной фазе: *а* — линейная калибровочная зависимость; *б* — кубическая калибровочная зависимость

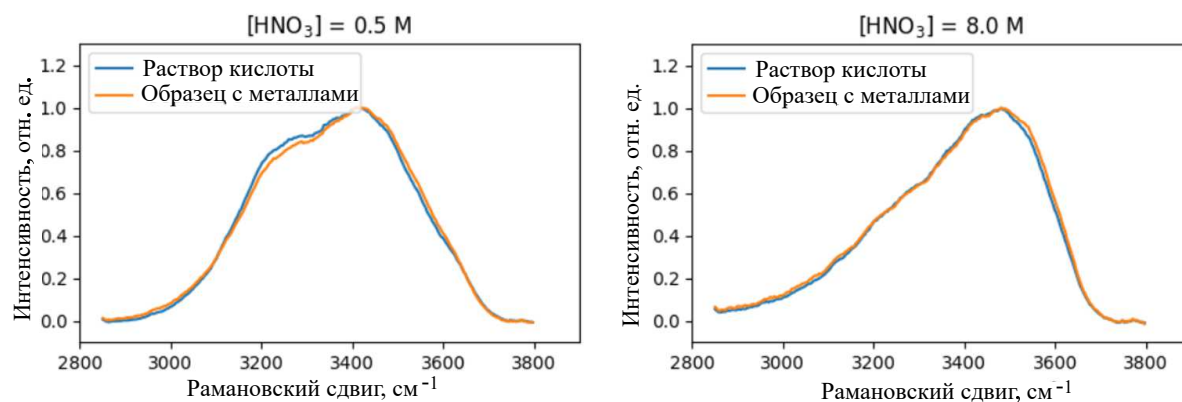


Рис. 5. Характерный вид спектров водной фазы для концентраций азотной кислоты 0.5 (*а*) и 8 М (*б*) в присутствии и отсутствии металлов

Следующим этапом было рассмотрение влияния примесных компонентов, в первую очередь уранил-иона, что имитирует более сложные по составу реальные системы. Введение уранила в концентрации 100 г/л по урану приводит к заметным изменениям спектрального отклика системы (рис. 5). Уже при сравнении образцов с одинаковым содержанием кислоты, но в присутствии и отсутствии металлов, фиксируются систематические различия в форме спектра. Изменения полосы в диапазоне $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с взаимодействием уранил-иона с молекулами воды, приводящим к перестройке структуры водородных связей в растворе.

Включение образцов с уранилом в общую выборку, используемую для построения калибровочной зависимости, привело к существенному росту погрешности предсказания концентрации кислоты (рис. 6). Медианное абсолютное отклонение увеличилось до 0.35 М, что значительно превышает

значение, полученное для чистых растворов. Это связано с тем, что присутствие уранила приводит к изменению формы спектра и появлению дополнительного вклада, обусловленного образованием комплексных форм, что влияет на наблюдаемый спектральный отклик. Тем не менее полученная погрешность остаётся ниже 10% в диапазоне концентраций азотной кислоты выше 3 М.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Построенные калибровочные зависимости позволили количественно оценить точность восстановления концентрации кислоты по рамановским спектрам. Проверка с использованием перекрёстной валидации по схеме *leave-one-group-out* показала, что линейная модель обеспечивает медианное абсолютное отклонение 0.14 М, что соответствует погрешности менее 10% для концентраций выше 0.3 М. В об-

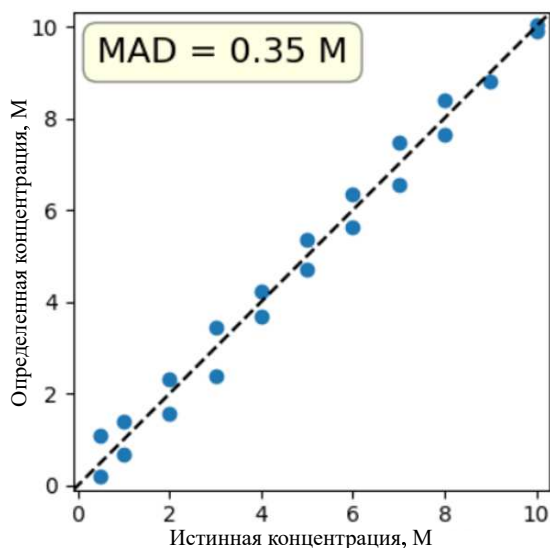


Рис. 6. Результаты определения концентрации азотной кислоты в водной фазе для объединённой выборки образцов без металлов и с их присутствием

ласти меньших концентраций наблюдаются расхождения из-за малой величины эффекта.

Использование полиномиальной аппроксимации третьей степени позволило снизить медианное отклонение до 0.07 М и обеспечить более равномерное распределение ошибок по всему диапазону концентраций.

Наблюдаемое систематическое изменение формы и интенсивности широкой полосы валентных колебаний ОН при увеличении концентрации азотной кислоты хорошо согласуется с современными представлениями о влиянии сильных электролитов на структуру водородно-связанной сети воды. Для растворов нитратов и азотной кислоты ранее было показано, что добавление ионов NO_3^- и протонированных форм кислоты ведёт к перераспределению долей сильно и слабо связанных молекул воды, сужению низкочастотного плеча ОН полосы и смещению её максимума к более высоким волновым числам [14, 17]. В ряде работ по рамановскому исследованию растворов HNO_3 показано также, что изменение концентрации кислоты сопровождается перестройкой равновесия между недиссоциированными молекулами HNO_3 и свободными нитрат-ионами, что проявляется как в области полос NO_3^- , так и в форме континуума ОН [12, 14, 18]. На этом фоне использование разложения широкой ОН полосы на несколько гауссовых компонент и радиометрического показателя, основанного на их амплитудах, представляется физически обоснованным и согласующимся с подходами, предложенными для описания водородных связей в концентрированных нитратных растворах [14].

Сравнение достигнутой точности с данными литературы показывает, что полученные значения погрешности находятся на уровне, характерном

для современных работ по спектроскопическому мониторингу азотной кислоты в системах, релевантных процессу PUREX. В частности, в работе [10] для диапазона 0–12 М HNO_3 в водной фазе PUREX-подобной системы TBP/OK– H_2O – HNO_3 методом PLS-регрессии по рамановским спектрам в области малых волновых чисел получено значение RMSEP порядка 0.148 М (для MIR-спектроскопии — 0.099 М). Для органической фазы в присутствии уранил-нитрата сообщается RMSECV 0.066 М по рамановским данным. Полученные в настоящей работе значения медианного абсолютного отклонения 0.07–0.14 М для водных растворов без металлов лежат в сопоставимом диапазоне, при том что использована существенно более простая одномерная калибровка по одному радиометрическому признаку, а не полноспектральная хеометрическая модель. Это указывает на высокую информативность выбранной спектральной области и перспективность дальнейшего усложнения модели (многомерные признаки, PLS и др.) для выхода на ещё меньшие ошибки.

Следует отметить, что большинство работ по рамановскому определению азотной кислоты в системах ядерно-топливного цикла опираются в первую очередь на анализ полос нитрат-иона и связанных с ним мод в области 900–1100 cm^{-1} с использованием многомерных хеометрических моделей для предсказания концентрации кислоты и нитрата в водной и органической фазах [10, 19]. В отличие от этого, в настоящей работе ключевой информацией служит изменение формы широкой ОН-полосы, заведомо чувствительной к структуре водородных связей в растворе. Подход, основанный на параметризации этой полосы и использовании отношений амплитуд её компонент, хорошо согласуется с выводами фундаментальных исследований по зависимости ОН области от состава и концентрации сильных электролитов и может рассматриваться как комплементарный к классическим нитрат-центрированным стратегиям.

Влияние матричных эффектов, в частности присутствия уранил-иона, проявилось в существенном росте погрешности при использовании единой калибровочной зависимости для чистых растворов и растворов с металлами: медианное отклонение увеличилось до 0.35 М. Это закономерно, поскольку добавление UO_2^{2+} приводит к перераспределению водородных связей в гидратных оболочках и появлению дополнительных комплексных форм, что может отражаться в континууме ОН. Аналогичный рост ошибок в присутствии уранил-нитрата отмечался и в работе McFarlan для органической фазы: при добавлении U(VI) значения RMSECV по азотной кислоте увеличиваются по сравнению с модельной системой без металлов [10]. На этом фоне полученная в настоящей работе точность порядка 0.35 М для систем с уранилом сопоставима с опубликованными данными и достаточна для контроля в области высоких концентраций кислоты (выше 3 М).

С практической точки зрения показано, что разработанная рамановская установка с волоконной подводкой излучения и регистрацией в области ОН-полосы может быть использована для задач входного и оперативного контроля содержания азотной кислоты, прежде всего в диапазонах средних и высоких концентраций, критичных для устойчивости экстракционных процессов. Предлагаемый подход на основе спектроскопии комбинационного рассеяния не ориентирован на достижение титриметрической точности, однако обеспечивает измерения непосредственно в потоке, исключая пробоподготовку и сопутствующее увеличение объема радиоактивных проб, а также снижая дозовые и операционные риски за счёт возможности дистанционной регистрации и автоматизации контроля. Это хорошо согласуется с общими тенденциями развития рамановской спектроскопии как инструмента аналитического сопровождения технологических процессов (Process Analytical Technology, PAT), широко обсуждаемыми в работах по фармацевтической и химической промышленности [20, 21]. В ядерно-топливном цикле аналогичные подходы (волоконно-оптические зонды, потоковые кюветы, микрофлюидные ячейки) рассматриваются как перспективный путь снижения объёмов пробоотбора, дозовых нагрузок на персонал и количества вторичных радиоактивных отходов при контроле процессов переработки [22, 23]. При этом в практике контроля кислотности технологических растворов по-прежнему широко используется титрование: отобранную пробу (при необходимости после регламентированного

разбавления) титруют стандартным раствором щёлочи известной концентрации до конечной точки титрования, определяемой по индикатору или потенциометрически по pH, после чего концентрацию HNO_3 рассчитывают по расходу титранта с учётом стехиометрии реакции; данный подход обеспечивает высокую точность лабораторного контроля, но требует пробоотбора и пробоподготовки и тем самым увеличивает суммарный объём радиоактивных жидкостей (разбавление, титранты, промывки) и операционную нагрузку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дальнейшем развитие предложенного подхода может быть направлено на объединение информации из широкой полосы ОН и полос нитратов в рамках многомерных PLS/PCR-моделей, построение отдельных калибровок для типичных диапазонов концентраций металлов и кислотности, а также на использование более продвинутых методов машинного обучения, уже демонстрирующих высокую эффективность при прогнозировании поведения азотной кислоты и экстракционных характеристик в системах PUREX. При этом полученные в работе оценки погрешностей (0.07 М для чистых растворов и порядка 0.35 М для систем с уранилом) могут рассматриваться как базовый уровень, который может быть улучшен за счёт расширения набора спектральных признаков и оптимизации проточной ячейки под реальные технологические условия.

- [1] Zhang Y., Gu F., Su Z. et al. // *Metals* **10**. 841. (2020).
- [2] Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. // *Miner. Eng.* **56**. 10. (2014).
- [3] McKibben J.M. // *Radiochim. Acta* **36**. 3. (1984).
- [4] Geist A., Adnet J.-M., Bourg S. et al. // *Sep. Sci. Technol.* **56**. 1866. (2021).
- [5] Kumar S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **332**. 4541. (2023).
- [6] Vasudeva Rao P.R., Kolarik Z. // *Solvent Extr. Ion Exch.* **14**. 955. (1996).
- [7] Momotov V.N., Erin E.A., Tikhonova D.E. // *Radiochemistry* **64**. 551. (2022).
- [8] Baker A., Fells A., Carrott M.J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* **51**. 3964. (2022).
- [9] Zsabka P., Wilden A., Van Hecke K. et al. // *J. Nucl. Mater.* **581**. 154445. (2023).
- [10] McFarlan C., Nordon A., Sarsfield M. et al. // *Prog. Nucl. Energy* **165**. 104898. (2023).
- [11] Elorrieta J.M., Bonales L.J., Milena-Pérez A. et al. // *MRS Adv.* **9**. 1297. (2024).
- [12] Hlushak S., Simonin J.-P., Sio S.D. et al. // *Dalton Trans.* **42**. 2853. (2013).
- [13] Langner T., Rietig A., Acker J. // *J. Raman Spectrosc.* **51**. 366. (2020).
- [14] Casella A.J., Levitskaia T.G., Peterson J.M., Bryan S.A. // *Anal. Chem.* **85**. 4120. (2013).
- [15] Morhac M. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **600**. 4787. (2009).
- [16] Smith J.D., Cappa C.D., Wilson K.R. et al. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 14171 (2005).
- [17] Li K.-K., Pang S.-F., Zeng G. et al. // *J. Raman Spectrosc.* **43**. 338–343. (2012).
- [18] Ruas A., Pochon P., Simonin J.-P., Moisy P. // *Dalton Trans.* **39**. 10148. (2010).
- [19] Asmussen S.E., Lines A.M., Bottenus D. et al. // *Solvent Extr. Ion Exch.* **37**. 157. (2019).
- [20] São Pedro M.N., Klajn M.E., Eppink M.H., Ottens M. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **97**. 2347. (2022).
- [21] Esmonde-White K.A., Cuellar M., Uerpmann C. et al. // *Anal. Bioanal. Chem.* **409**. 637. (2017).
- [22] Russell D.V., Sadergaski L.R., Einkauf J.D. et al. // *ACS Omega* **9**. 45600. (2024).
- [23] Tse P., Bryan S.A., Bessen N.P. et al. // *Anal. Chim. Acta* **1107**. 1. (2020).

Online Monitoring of Nitric Acid Concentration in Extraction Process Streams using Raman Spectroscopy

A. A. Zhrebtsov¹, M. A. Tarazanova¹, G. A. Sharadze², K. N. Dvoeglazov²,
E. Yu. Pavlyukevich², V. I. Panov³, V. A. Petrov⁴, G. S. Budylin^{4,a}

¹JSC «Proryv». Moscow 119607, Russia

²JSC «VNIINM». Moscow 123098, Russia

³Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia

⁴Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^abudylin_g_s@staff.sechenov.ru

The efficiency and stability of liquid–liquid extraction processes used in hydrometallurgy and nuclear fuel reprocessing are strongly dependent on the acidity of the aqueous phase. Variations in nitric acid concentration affect distribution coefficients, phase stability, and process selectivity, while deviations beyond allowable limits may lead to third-phase formation, precipitation, and operational shutdowns. These considerations make real-time monitoring of nitric acid concentration a critical technological task. In this work, a flow-through Raman spectroscopic setup is developed and experimentally tested for online determination of nitric acid concentration in aqueous solutions over a wide concentration range from 0.01 to 10 M. The method is based on the analysis of systematic changes in the shape and intensity of the broad OH stretching band of water in the 3000–3700 cm^{−1} region. Raman spectra were parameterized using a sum of Gaussian components associated with different hydrogen-bonding environments, and ratiometric spectral indicators based on their amplitudes were employed for calibration. Both linear and third-order polynomial calibration models were considered. Cross-validation using a leave-one-group-out scheme demonstrated that, for metal-free nitric acid solutions, the median absolute deviation of the predicted concentration is 0.14 M for the linear model and decreases to 0.07 M for the nonlinear model. The influence of matrix effects was studied by introducing uranyl ions at concentrations typical for extraction systems. In the presence of uranyl, the median deviation increases to approximately 0.35 M, remaining below 10% for nitric acid concentrations above 3 M. The obtained results demonstrate that Raman spectroscopy with analysis of the OH stretching band provides a robust basis for online monitoring of nitric acid concentration in extraction-related aqueous streams and can be further extended to more complex technological media.

PACS: 42.62.Fi, 78.30.-j, 82.80.Gk

Keywords: Raman spectroscopy, nitric acid, online monitoring, extraction processes, hydrogen bonding.

Received 12 December 2025.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2026. **81**, No. 1. Pp. .

Сведения об авторах

1. Жеребцов Александр Анатольевич — канд. техн. наук, и.о. гл. технолога АО «Прорыв»; e-mail: zhala@pnproryv.ru.
2. Таразанова Марина Александровна — гл. специалист; e-mail: TarazanovaMA@pnproryv.ru.
3. Шарадзе Георгий Александрович — инженер-технолог 2 категории; e-mail: GASharadze@bochvar.ru.
4. Двоглазов Константин Николаевич — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: kndvoeglazov@bochvar.ru.
5. Павлюкевич Екатерина Юрьевна — вед. инженер технолог; e-mail: EkYPavlyukevich@bochvar.ru.
6. Панов Владимир Иванович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой квантовой электроники; e-mail: panov@spmlab.phys.msu.ru.
7. Петров Владимир Андреевич — канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник; e-mail: petrov_v_a_1@staff.sechenov.ru.
8. Будылин Глеб Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; e-mail: budylin_g_s@staff.sechenov.ru.