

# 基于XRD内标法测定LiF-BeF<sub>2</sub>熔盐体系 中UF<sub>3</sub>含量

徐士专<sup>1,2</sup> 陈健<sup>1,3</sup> 邹金钊<sup>1,2</sup> 王鹏<sup>1</sup> 曹长青<sup>1</sup> 林俊<sup>1,2</sup>

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

3(广西师范大学 桂林 541004)

**摘要** 在氟化物熔盐相直接将UF<sub>6</sub>中转化为UF<sub>4</sub>是熔盐堆燃料盐的合成及重构的候选工艺之一。其中,UF<sub>3</sub>是该工艺过程的重要中间产物,其含量是开展工艺研究的关键参数之一。本文采用X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)内标法测量氟化物体系中的UF<sub>3</sub>含量,分析了不同组分的固态熔盐样品,建立了UF<sub>3</sub>含量的测量分析方法。首先以刚玉( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为内标,获得了UF<sub>3</sub>在1.00~10.00 wt%含量范围时, LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>熔盐的XRD峰高度内标曲线( $R=0.986$ )和峰面积内标曲线( $R=0.995$ )。然后应用这两条内标曲线测量已知含量的LiUF<sub>5</sub>和UF<sub>3</sub>固体混合样品,结果表明峰面积内标曲线具有更好的准确度,测量相对误差不大于8.7%。最后分别对快速冷却的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>固态熔盐样品和自然冷却的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>固态熔盐样品进行测量,测量结果的相对误差不大于5.4%。以上结果表明:本文建立的XRD内标法可以用于混合氟盐样品的UF<sub>3</sub>分析,并具有良好的测量精度和重复性。

**关键词** 三氟化铀, X射线衍射, 内标法, 定量分析, 液态燃料

**中图分类号** TL211<sup>+</sup>.2

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.010605

## Quantitative determination of UF<sub>3</sub> in LiF-BeF<sub>2</sub> molten salt system based on XRD internal standard method

XU Shizhuan<sup>1,2</sup> CHEN Jian<sup>1,3</sup> ZOU Jinzhao<sup>1,2</sup> WANG Peng<sup>1</sup> CAO Changqing<sup>1</sup> LIN Jun<sup>1,2</sup>

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3(Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

**Abstract** [Background] The conversion of UF<sub>6</sub>, which is a primary nuclear product, to UF<sub>4</sub> in fluoride molten salt phase is expected to be used in the preparation or reconstitution of nuclear fuel salt for molten salt reactors, thus simplifying the process of molten salt reactor fuel production. Determination of the concentration of the key intermediate UF<sub>3</sub> plays an important role in obtaining the reaction parameters. [Purpose] This study aims to establish a method for measuring UF<sub>3</sub> concentration in solid fluoride molten salts. [Methods] The X-ray diffraction (XRD) was employed to test the homemade standards and obtain the internal standard curve of UF<sub>3</sub>. Firstly, the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was taken as the internal standard to obtain the XRD peak height internal standard curve ( $R=0.986$ ) and peak area internal

中国科学院战略先导科技专项(No.XDA02030000, No.XDA02030200)资助

第一作者: 徐士专, 男, 1992年出生, 2018年毕业于烟台大学, 现为硕士研究生, 研究领域为核燃料

通信作者: 林俊, E-mail: linjun@sinap.ac.cn; 王鹏, E-mail: wangpeng@sinap.ac.cn

收稿日期: 2023-04-10, 修回日期: 2023-05-25

Supported by Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030000, No.XDA02030200)

First author: XU Shizhuan, male, born in 1992, graduated from Yantai University in 2018, master student, focusing on nuclear fuel

Corresponding author: LIN Jun, E-mail: linjun@sinap.ac.cn; WANG Peng, E-mail: wangpeng@sinap.ac.cn

Received date: 2023-04-10, revised date: 2023-05-25

standard curve of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub> molten salt. Then, these two internal standard curves were applied to measuring the known content of LiUF<sub>5</sub> and UF<sub>3</sub> solid mixed samples to compare their accuracies. Finally, measurements were conducted on rapidly cooled LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub> solid molten salt samples and naturally cooled LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub> solid molten salt samples to evaluate the stability and accuracy of the curve, and the relative error was obtained. **[Results]** In the UF<sub>3</sub> concentration range of 1.00~10.00 wt%, the correlation coefficient of the internal standard curve based on the peak area determined for of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub> molten salt is 0.995. Measuring results of solid mixed samples of LiUF<sub>5</sub> and UF<sub>3</sub> with known concentrations indicate that the peak area internal standard curve achieves better accuracy with a relative measurement error of no more than 8.7%. In addition, the results of the same content samples with different cooling methods confirm the good stability and accuracy of the proposed method with less than 5.4% relative standard deviation. **[Conclusions]** The established method can be used for the quantitative analysis of solid LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub> and LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub> molten salts with good measurement accuracy and repeatability.

**Key words** UF<sub>3</sub>, X-ray diffraction, Internal standard method, Quantitative determination, Liquid fuel

熔盐反应堆是第四代堆中唯一的液态燃料堆, 使用具有流动性的熔融氟化物(例如LiF-BeF<sub>2</sub>)作为载体盐。相比于固态燃料, 液态燃料无须制作燃料元件<sup>[1-3]</sup>。熔盐堆中的铀燃料是直接以UF<sub>4</sub>的形式均匀溶解在载体盐中, 为连续燃料处理和循环利用提供了基础<sup>[4-5]</sup>, 可以达到很深的燃耗<sup>[6-7]</sup>、提高核燃料的利用率<sup>[8]</sup>。针对熔盐堆新燃料的制备和回堆燃料的重构, 提出一种在LiF-BeF<sub>2</sub>(66.00:34.00 mol%)盐中进行的熔盐堆燃料制备工艺, 它以UF<sub>6</sub>为原料, 借助于强还原性的中间体UF<sub>3</sub>在熔盐相中实现燃料盐的制备<sup>[9-10]</sup>。涉及的主要反应包括: 以活性金属(如铀、钍、锆、铍)作为还原剂, 在LiF-BeF<sub>2</sub>熔盐中将UF<sub>4</sub>还原为UF<sub>3</sub>(3UF<sub>4</sub>+U=4UF<sub>3</sub>); 采用鼓泡的方式将UF<sub>6</sub>通入熔盐中, 使UF<sub>6</sub>与UF<sub>3</sub>发生氧化还原反应生成UF<sub>4</sub>(UF<sub>6</sub>+2UF<sub>3</sub>=3UF<sub>4</sub>)。已知700 °C时, 在LiF-BeF<sub>2</sub>-ZrF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub>(65.00-29.17-5.00-0.83 mol%)熔盐中, 采用过量金属Zr还原UF<sub>4</sub>获得的UF<sub>3</sub>浓度为8.00 wt%左右<sup>[11]</sup>。本文旨在建立一种10.00 wt%浓度范围内的UF<sub>3</sub>离线测量方法。

针对氟熔盐中U(III)浓度的测量, 前人研究过氢还原法<sup>[12-13]</sup>、分光光度法<sup>[12-15]</sup>和伏安法<sup>[13]</sup>等。其中, 氢还原法是先测量熔盐中总铀含量, 再根据反应(UF<sub>4</sub>+1/2H<sub>2</sub>=UF<sub>3</sub>+HF)中的HF产量确定UF<sub>4</sub>含量, 由此推算出熔盐中UF<sub>3</sub>的含量。这一方法的样品用量较多(50 g左右), 而且可能存在的变价氟化物会干扰HF的定量<sup>[16-17]</sup>。分光光度法只能用于约500 mg·kg<sup>-1</sup>以下U(III)浓度的测量, 因为浓度时紫外可见光谱将会出现饱和<sup>[18-19]</sup>。伏安法是通过测量熔盐样品中U(IV)/U(III)摩尔比值, 结合能斯特方程和总铀浓度来计算U(III)的浓度<sup>[13, 20]</sup>; 该法的样品用量也较大, 而且其重现性较差。

本文采用X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)定量分析氟熔盐体系中的UF<sub>3</sub>含量。常见的XRD定

量方法有绝热法<sup>[21-23]</sup>、Rietveld全谱拟合法<sup>[24-25]</sup>和外标法<sup>[26-27]</sup>、内标法<sup>[28]</sup>等。其中, 绝热法需要调用标准衍射数据(Powder Diffraction File, PDF)卡片中的参比强度(Reference Intensity Ratio, RIR)。由于晶体结构差异、密度、研磨程度等影响, 同一物质的RIR值往往有多个, 影响了分析结果的准确度<sup>[29]</sup>。Rietveld全谱拟合法对样品XRD图谱的信噪比要求较高, 对晶体结构模型的依赖较强, 其误差受样品制备、辐射源、非晶态水平、精修步骤等诸多因素影响。对于多相复杂体系, 其精修准确性更加难以保证<sup>[30-33]</sup>。外标法一般适用于同素异构的多晶型两相体系, 对于多相体系需要测试其吸收系数<sup>[34]</sup>。内标法利用待测相*i*的某一衍射峰(通常为最强峰, 能够减小背景扣除时引入的误差)的高度或面积*I<sub>i</sub>*, 与内标相*s*的某一衍射峰的高度或面积*I<sub>s</sub>*的比值, 来确定待测相在复合相中的含量<sup>[35]</sup>; 待测样品中可以存在多个物相, 也可以存在未知相和非晶相。赵丕琪等<sup>[36]</sup>以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为内标, 评价了粉煤灰中莫来石、石英等晶态和非晶态XRD定量的准确性, 结果表明: 该方法具有良好的重现性, 算术平均误差和已识别主相的标准误差约为1%。

本文以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为内标物质, 研究了一种基于XRD内标法的氟熔盐中UF<sub>3</sub>含量定量方法。在建立UF<sub>3</sub>内标曲线(1.00~10.00 wt%含量范围)的基础上, 检测了已知UF<sub>3</sub>含量的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品以及未知UF<sub>3</sub>含量的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>和LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>样品, 并对比了峰高比和峰面积比作为定量依据的准确度。

## 1 实验

### 1.1 原料

本实验使用的LiF-BeF<sub>2</sub>(66.00:34.00 mol%)共

晶盐(下称 LiF-BeF<sub>2</sub>)通过 H<sub>2</sub>-HF 工艺自行制备<sup>[37]</sup>, LiF(99.9%)和 BeF<sub>2</sub>(99.99%)分别购自上海阿拉丁生化科技有限公司和新疆富蕴恒盛铍业有限公司。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%, 粒径 9  $\mu$ m)购自上海砥峰新材料公司。金属 U 块(99.99%)和 UF<sub>4</sub>粉末(99.99%)购自中核北方核燃料元件有限公司。LiCl(99.9%)和 ZnCl<sub>2</sub>(99.95%)购自国药集团化学试剂有限公司。UF<sub>3</sub>、LiUF<sub>5</sub>均为自行制备。

UF<sub>3</sub>的制备方法如下<sup>[38]</sup>:在钽坩锅中,将 UF<sub>4</sub>和 UH<sub>3</sub>(由金属铀多次氢化和脱氢得到)按照化学计量比 3:1 混匀,置于缓慢的氩气气流中,在 5 h 内从 427 °C 缓慢上升到 627 °C 进行反应,获得棕黑色 UF<sub>3</sub> 粉末。

LiUF<sub>5</sub>的制备方法如下<sup>[39]</sup>:在石墨坩锅中将 UF<sub>4</sub>-LiF-LiCl-ZnCl<sub>2</sub>(16.70:16.70:33.30:33.30 mol%)混合熔盐在氩气气氛中,600 °C 下恒温 3 h。以约 5 °C·h<sup>-1</sup>的速度冷却至 350 °C 后,倒出坩锅中剩余氟盐,并将底部残留固体冷却至室温后,用去离子水冲洗,获得绿色 LiUF<sub>5</sub>晶体。

## 1.2 XRD 试样制备

研磨分筛(38  $\mu$ m) LiF-BeF<sub>2</sub> 共晶盐、UF<sub>3</sub>、LiUF<sub>5</sub>和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,确保粒径相对均匀。根据表 1 中各组分的重量分数,分别取适量 LiF-BeF<sub>2</sub>、UF<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末配制 5 个内标样品,每组样品总重约为 0.55 g,分别在玛瑙研钵中研磨 20 min,使其混合均匀;取混合粉末约 0.1 g,置于载玻片中部凹槽中,轻压样品使其充满样品槽并用毛玻璃压平,用透明胶带将样品密封。

表 1 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准样品的配料表  
Table 1 Composition of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard sample (wt%)

标准样品 Standard sample	UF <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B1	1.00	99.00	10.00
B2	3.00	97.00	10.00
B3	5.00	95.00	10.00
B4	7.00	93.00	10.00
B5	10.00	90.00	10.00

根据表 2 中各组分的重量分数,取适量 LiF-BeF<sub>2</sub>、UF<sub>3</sub>、LiUF<sub>5</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配制成 4 组样品,采用前述 XRD 制样方式处理和装载,得到已知 UF<sub>3</sub> 含量的待分析样品。

向 20 g 熔融的 LiF-BeF<sub>2</sub> 熔盐中,投入 5 g UF<sub>3</sub> 和 1 g 金属铀,600 °C 恒温 10 h,迅速冷却至室温,获得固态 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub> 熔盐。取 0.5 g 固态熔盐研磨过筛(38  $\mu$ m)后,添加 0.05 g  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末均匀混合,并采用前述样品装载方式,得到未知 UF<sub>3</sub> 含量的待测样

表 2 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的配料表  
Table 2 Composition of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples (wt%)

样品 Sample	UF <sub>3</sub>	LiUF <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C1	1.00	0.00	99.00	10.00
C2	1.00	1.34	97.66	10.00
C3	1.00	6.74	92.26	10.00
C4	1.00	13.48	85.52	10.00

注:C1 与 B1 为同一份样品

Note: C1 and B1 are the same sample

品 S1。

向 20 g 含 10.00 wt% UF<sub>4</sub> 的 LiF-BeF<sub>2</sub> 熔盐中投入 1.5 g 金属铀,550 °C 下恒温 3 h,自然冷却至室温,获得固态 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub> 熔盐<sup>[40]</sup>。采用前述样品处理和装载方式,得到未知 UF<sub>3</sub> 含量的待测样品 S2。

## 1.3 测试仪器及方法

采用 XRD(D8 Advance, Bruker)对样品进行表征。采用 Cu 靶,工作电压为 40 kV、工作电流为 40 mA;采用步进扫描方式,步长为 0.02°,每步计数时间为 1.5 s;采用初级狭缝 1.0 mm,次级狭缝为 5.0 mm;采用石墨单色器,扫描范围为 2 $\theta$ =10°~90°。每个样品分别测试 3 次,获取 3 组衍射谱图,并对衍射谱线分别进行背景扣除、K<sub>2</sub> 峰值剥离及分峰拟合(采用 pseudo-Voigt 为峰型拟合函数,采用 PDF overlays 确定初始位置,初始宽度:半峰宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)曲线)<sup>[41]</sup>。

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM; 1530VP, LEO)观察原料粉末的微观形貌。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES; Optima 8000, PerkinElmer)测量样品 S1 和 S2 中的总铀含量。样品预处理方法如下:准确称量测试样品约 0.05 g 加入聚四氟乙烯消解管中,加入 2 mL 浓 HNO<sub>3</sub>、1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 2 mL 水,置于石墨消解器(YKM-60, 永乐康)中,于 90 °C 下消解 10 h;冷却后,加水稀释 1 000 倍。

## 2 结果与讨论

### 2.1 UF<sub>3</sub> 和 LiUF<sub>5</sub> 的表征

UF<sub>3</sub> 的光学显微镜结果显示,产物中无其他颜色的颗粒(UF<sub>4</sub> 为绿色,金属铀为银白色),表明 UF<sub>4</sub> 和金属铀的反应是充分的且无反应物残留(图 1(a))。UF<sub>3</sub> 的 XRD 表征结果见图 2(a),其衍射峰峰

位与相对峰强与  $\text{UF}_3$  (PDF#73-2388) 非常吻合, 且未观察到其他次级相, 表明产物  $\text{UF}_3$  具有高纯度(达 99.5%)<sup>[38]</sup>。  $\text{LiUF}_5$  的光学显微镜结果显示, 其形貌为柱状晶体, 平均直径和长度分别为 0.43 mm 和 2.1 mm (图 1(b))。  $\text{LiUF}_5$  的 XRD 表征结果见图 2 (b), 可以看到, 衍射峰峰位、相对峰强与  $\text{LiUF}_5$  (PDF#71-2135) 吻合。

当衍射峰存在明显择优取向时, 衍射强度会异常增高, 从而影响 XRD 定量的准确性。样品颗粒的

形状显著影响择优取向, 球形颗粒最为理想, 而针状、片状的择优取向较为明显<sup>[42]</sup>。在 SEM 下观察发现  $\text{UF}_3$  的微观形态(图 3(a)) 边角圆滑, 近似椭球形, 这有利于减少择优取向的影响。研磨后  $\text{LiUF}_5$  晶体的微观形态(图 3(b)) 呈片状, 这种存在形态可能会引起测试结果的偏差, 因此制备了含不同已知浓度  $\text{LiUF}_5$  的样品, 以考察其是否显著影响测试结果, 见 §2.3。

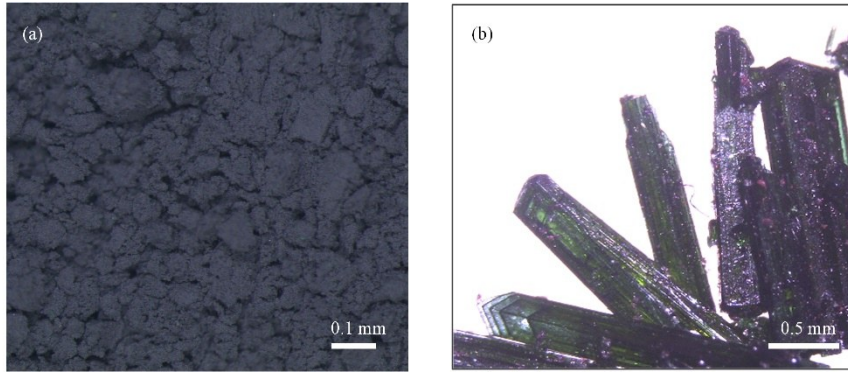


图 1  $\text{UF}_3$  粉末显微图片(a)和  $\text{LiUF}_5$  晶体显微图片(b)  
Fig.1 Microscope images of  $\text{UF}_3$  powder (a) and  $\text{LiUF}_5$  crystal (b)

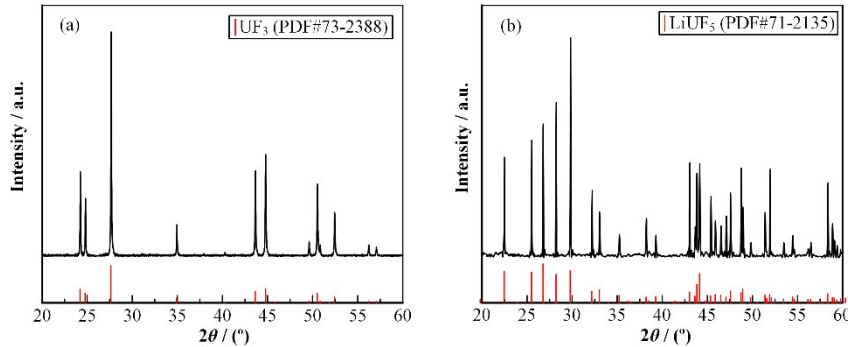


图 2  $\text{UF}_3$  粉末 X 射线衍射图谱(a)和  $\text{LiUF}_5$  粉末 X 射线衍射图谱(b)  
Fig.2 XRD patterns of  $\text{UF}_3$  powder (a) and  $\text{LiUF}_5$  powder (b)

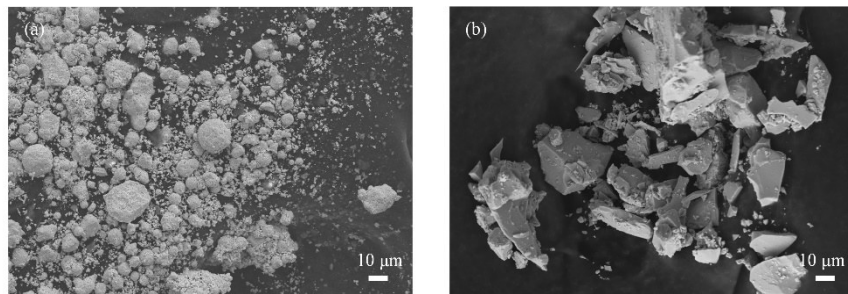


图 3  $\text{UF}_3$  (a)和  $\text{LiUF}_5$  (b)的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of  $\text{UF}_3$  (a) and  $\text{LiUF}_5$  (b)

## 2.2 内标曲线

图 4 为 5 个  $\text{LiF-BcF}_2\text{-UF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  内标样品的 XRD 谱图。可以看到,  $\text{UF}_3$  衍射峰强度与其在内标样品中的含量呈正相关。而  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在内标样品中含量

相同, 其衍射峰的强度之间差异亦不明显。

$\text{UF}_3$  (111) 峰为该物相的最强衍射峰, 通过 PDF 卡片的对比和图 4 可知, 该衍射峰的积分区域并无其他物相的衍射峰重叠。因此, 本文中  $\text{UF}_3$  的特征峰高度和面积  $I_i$  均由 (111) 峰图谱拟合获得。  $\alpha$

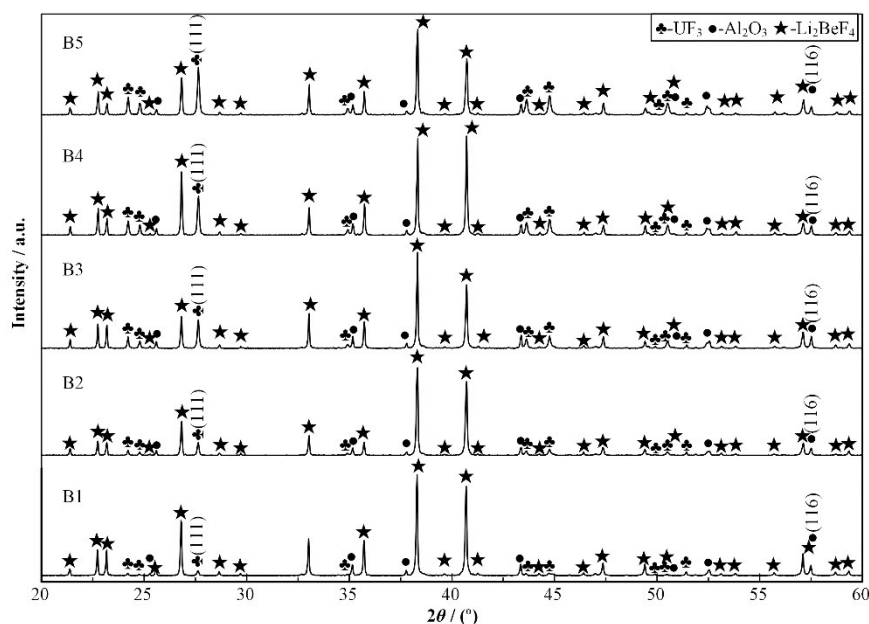


图4 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>标准试样X射线衍射图谱  
Fig.4 XRD patterns of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standard sample

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#81-1667) 的特征峰高度和面积  $I_s$  由 (116) 峰(次强衍射峰)图谱拟合获得。之所以不选择  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最强衍射峰, 是因为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (104) 峰和 LiUF<sub>5</sub> (521) 峰重叠严重, 二者的角度差值为  $\Delta 2\theta$  仅为 0.064°; 由图 5 可知, 随着 LiUF<sub>5</sub> 含量增加, (521) 峰逐渐增强, 与 (104) 峰始终重叠。在对它们进行分峰拟合时, 其结果会存在不确定性<sup>[43]</sup>。

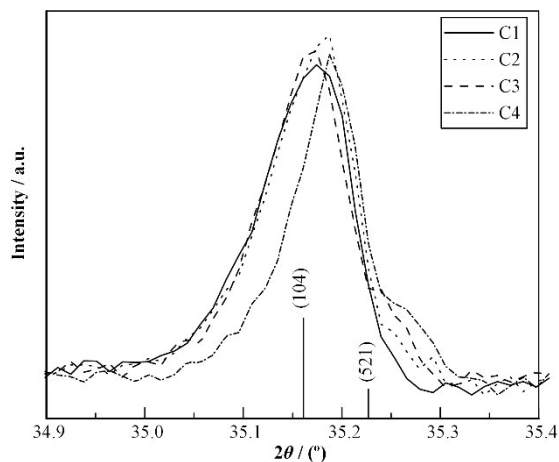


图5 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样局部X射线衍射图谱  
Fig.5 Partial XRD patterns of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample

根据分峰拟合结果, 图 4 中 UF<sub>3</sub>、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰的高度和面积见表 3。以表 3 中 UF<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰高度、峰面积分别计算得到对应  $I/I_s$ , 并绘制出两个对应的内标曲线, 如图 6 所示。其中, 图 6(a) 为基于峰高比的内标曲线, 其线性相关系数  $R$  为 0.986; 图 6(b) 为基于峰面积比的内标曲线, 其线性相关系数  $R$

为 0.995。由此可见, 峰面积内标曲线的相关系数  $R$  更接近于 1, 这是由于峰面积作为衍射峰的积分强度, 峰型宽化和噪声对其影响更小<sup>[44]</sup>。

由表 3 可知, 同一 UF<sub>3</sub> 含量的平行样品峰高度和峰面积存在着一定的波动, 这可以归因于粉末样品的密实程度、均匀程度和基体效应等<sup>[28]</sup>。但是, 由于内标物的存在, 通过计算  $I/I_s$  可以在很大程度上消除以上因素对定量分析带来的影响。衍射峰积分强度比  $I/I_s$  与 UF<sub>3</sub> 浓度之间存在较好的线性关系。

### 2.3 已知含量的样品分析

为了定量分析 LiUF<sub>5</sub> 的存在对 UF<sub>3</sub> 含量测量准确度的影响, 采用 XRD 对已知浓度的 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品 C2、C3、C4 进行测试, 结果见图 7 (a)。直观上,  $2\theta$  为 28.3° 的 LiUF<sub>5</sub> 的 (141) 峰强度与其含量呈正相关; 随着 LiUF<sub>5</sub> 含量的增加, UF<sub>3</sub> (111) 峰的强度和形状未发生明显变化, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (116) 衍射面的衍射峰也无明显不同(图 7(b)和(c))。

样品 C2、C3、C4 的 UF<sub>3</sub> (理论含量均为 1.00 wt%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰值高度和峰面积见表 4。以表 4 中 UF<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的峰高度、峰面积计算得到对应  $I/I_s$ , 并代入内标曲线方程获得 UF<sub>3</sub> 含量, 分别见表 5 和表 6。由表 5 可知, 基于峰高度比定量的标准曲线, 样品 C2、C3、C4 中 UF<sub>3</sub> 含量平均值分别为 1.06 wt%、1.02 wt%、0.93 wt%, 最大绝对误差为 0.07 wt%。由表 6 可知, 基于峰面积比定量的标准曲线, 样品 C2、C3、C4 中 UF<sub>3</sub> 测量值分别为 0.99 wt%、0.99 wt%、1.04 wt%, 最大绝对误差为 0.04 wt%。这一结果表

表3 内标标准样品衍射峰高与面积  
Table 3 Diffraction peak height and area of standard samples obtained using internal standard method

样品 Sample	UF <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	UF <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )
B1.1	929 (50)	5 557 (384)	1 350 (42)	10 064 (213)
B1.2	1 235 (68)	7 218 (412)	1 915 (57)	13 593 (356)
B1.3	977 (45)	6 192 (430)	1 508 (35)	10 778 (458)
B2.1	2 964 (70)	17 735 (511)	1 601 (58)	11 498 (470)
B2.2	3 541 (86)	22 655 (716)	1 995 (53)	14 549 (515)
B2.3	2 484 (67)	15 660 (523)	1 431 (49)	10 103 (462)
B3.1	4 692 (144)	32 890 (1 115)	1 822 (92)	10 848 (737)
B3.2	2 858 (145)	19 609 (1 026)	1 049 (75)	6 764 (582)
B3.3	4 888 (90)	30 708 (659)	1 915 (41)	10 990 (365)
B4.1	4 439 (74)	27 246 (536)	1 050 (33)	7 352 (289)
B4.2	3 802 (78)	26 868 (647)	872 (32)	6 625 (257)
B4.3	6 689 (98)	44 881 (1 139)	1 648 (40)	11 752 (333)
B5.1	5 639 (162)	31 031 (1 094)	926 (51)	5 712 (344)
B5.2	6 758 (203)	41 876 (1 333)	1 251 (66)	7 496 (452)
B5.3	6 750 (190)	43 415 (1 387)	1 182 (137)	7 636 (727)

注: Bm.n 中 n 表示 Bm 样品的平行样,  $R_i$  为极差  
Note: "n" in "Bm.n" represents the parallel samples of Bm.  $R_i$  is range

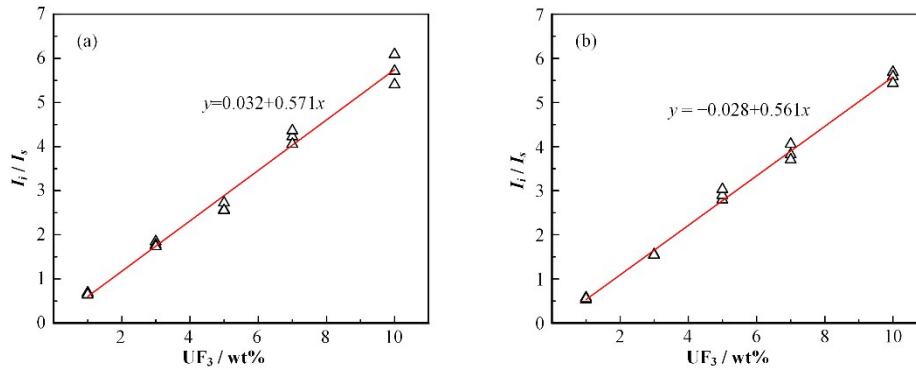


图6 UF<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>峰值高度比值内标曲线(a), UF<sub>3</sub>与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>峰面积比值内标曲线(b)  
Fig.6 Internal standard curves of UF<sub>3</sub> vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak height ratio (a) and UF<sub>3</sub> vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak area ratio (b)

明,基于峰面积比定量的结果误差更小,也未发现LiUF<sub>5</sub>的含量变化对UF<sub>3</sub>含量的测量产生明显影响。

## 2.4 未知UF<sub>3</sub>含量的样品分析

测试试样S1、S2对应的XRD图谱见图8,样品S1中(111)和(116)峰的轮廓清晰可分辨,可通过分峰拟合获取其准确的峰强度和峰面积数据。样品S2中除了UF<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征峰以外,可观察到明显LiUF<sub>5</sub>的特征峰;部分UF<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征峰受到LiUF<sub>5</sub>影响峰型变得不规则,但(111)和(116)峰仍然清晰可辨,并无明显异常。

试样S1、S2的UF<sub>3</sub>和 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对应的峰强度、峰面积见表7,由此得到的UF<sub>3</sub>含量分别见表8和表9。由表8和表9可知,试样S1基于峰高度内标曲线和

峰面积内标曲线的UF<sub>3</sub>含量测量值为3.29 wt% (RSD (Relative standard deviation) = 5.4%) 和 2.87 wt% (RSD = 1.1%)。根据ICP-OES测试结果,S1中的UF<sub>3</sub>含量应为2.76 wt% (RSD = 1.20%)。与前面类似,基于峰面积比定量的结果的RSD更小,与OES测试结果一致性也更好。试样S2基于峰高比和峰面积比定量的UF<sub>3</sub>含量分别为3.80 wt% (RSD = 4.1%) 和 4.13 wt% (RSD = 2.4%),可见基于峰面积比定量的结果的RSD也更小。

以上实验结果表明,选择峰面积比作为定量依据,该方法可以用于测量快速冷却的固态LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>熔盐和自然冷却的固态LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>熔盐中的UF<sub>3</sub>含量。

本文虽然采用筛分方式优化了粉末粒径,但SEM结果(图3(a))表明粉末粒径并不均一。基于

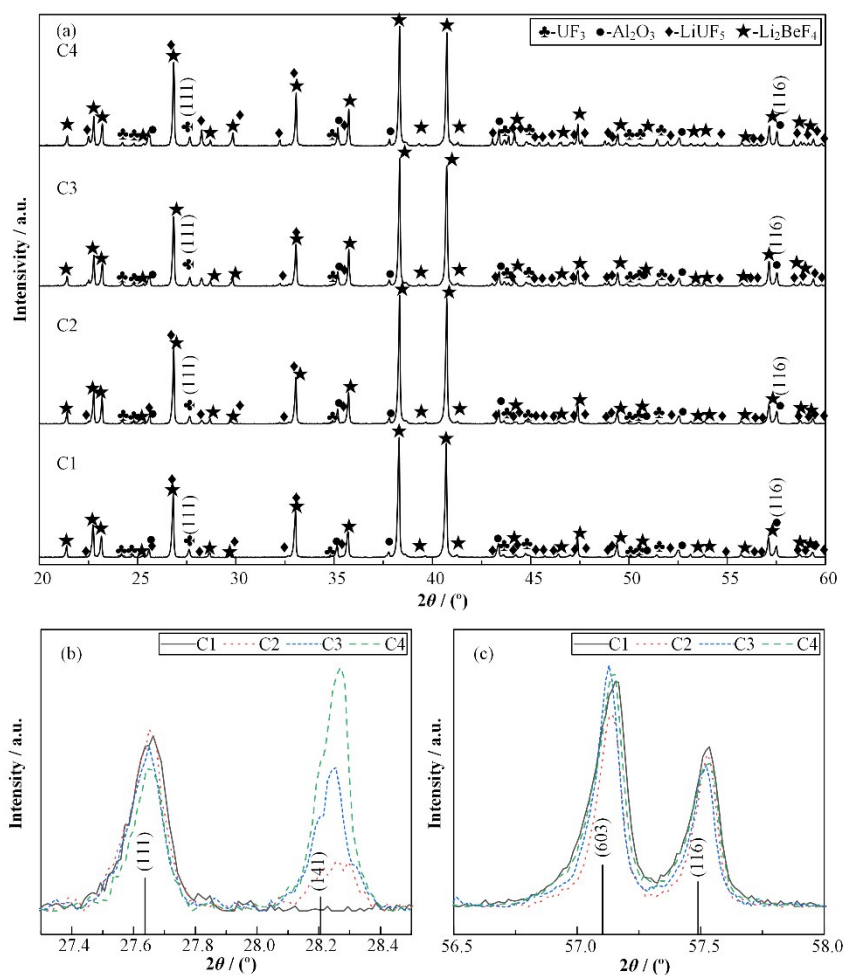


图7 LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>试样X射线衍射图谱(a)和局部放大图(b, c)  
 Fig.7 XRD pattern (a) and local magnifications (b, c) of LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample

表4 样品C2、C3、C4衍射峰高度与面积  
 Table 4 Diffraction peak height and area of standard samples C2, C3, and C4

样品 Sample	UF <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	UF <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )
C2.1	930 (40)	5 553 (428)	1 346 (77)	9 789 (774)
C2.2	897 (37)	5 421 (444)	1 410 (56)	10 756 (882)
C2.3	1229 (54)	7 737 (668)	2 086 (48)	14 279 (1 077)
C3.1	804 (46)	4 496 (291)	1 268 (53)	7 768 (712)
C3.2	889 (65)	5 145 (450)	1 357 (44)	9 345 (669)
C3.3	1 102 (48)	6 271 (610)	1 886 (68)	12 036 (669)
C4.1	741 (33)	3 782 (347)	1 378 (66)	7 254 (774)
C4.2	718 (48)	3 885 (439)	1 213 (54)	6 686 (320)
C4.3	699 (73)	3 682 (462)	1 217 (58)	6 587 (653)

注: Cm.n中n表示Cm样品的平行样  
 Note: "n" in "Cm.n" represents parallel samples of Cm

上述事实,在制备平行样品时,各样品粒径大小和分布必然存在差异,从而造成了测试结果相对误差稍有偏高。这种由粒径大小和分布影响分析方法精密

度的现象与前期文献报道相符<sup>[45-46]</sup>。后续工作将采用多种规格筛网进行梯度筛分来优化样品粒径大小和分布,并开展粒径大小和分布对测试结果影响的

表5 样品C2、C3、C4衍射峰高度比值和对应的UF<sub>3</sub>含量计算值  
Table 5 Diffraction peak height ratio and UF<sub>3</sub> content of samples C2, C3, and C4

样品 Sample	峰高度比 Peak height ratio	含量 UF <sub>3</sub> content / wt%	相对标准偏差 Relative standard deviation / %
C2.1	0.69	1.15	—
C2.2	0.64	1.06	—
C2.3	0.59	0.98	—
平均值 $\bar{C}1$ Average value $\bar{C}1$	0.64	1.06	8.0
C3.1	0.58	0.97	—
C3.2	0.63	1.04	—
C3.3	0.63	1.05	—
平均值 $\bar{C}2$ Average value $\bar{C}2$	0.61	1.02	4.4
C4.1	0.57	0.95	—
C4.2	0.59	0.98	—
C4.3	0.54	0.89	—
平均值 $\bar{C}3$ Average value $\bar{C}3$	0.57	0.93	4.9

表6 样品C2、C3、C4衍射峰面积比值和对应的UF<sub>3</sub>含量计算值  
Table 6 Diffraction peak area ratio and UF<sub>3</sub> content of samples C2, C3, and C4

样品 Sample	峰面积比 Peak area ratio	含量 UF <sub>3</sub> content / wt%	相对标准偏差 Relative standard deviation / %
C2.1	0.57	0.97	—
C2.2	0.50	0.95	—
C2.3	0.52	1.06	—
平均值 $\bar{C}4$ Average value $\bar{C}4$	0.53	0.99	6.4
C3.1	0.52	0.98	—
C3.2	0.49	0.92	—
C3.3	0.58	1.08	—
平均值 $\bar{C}5$ Average value $\bar{C}5$	0.53	0.99	8.7
C4.1	0.56	1.05	—
C4.2	0.58	1.09	—
C4.3	0.52	0.98	—
平均值 $\bar{C}6$ Average value $\bar{C}6$	0.55	1.04	5.4

研究,为提高该方法的精密度提供依据。

相较于过氢还原法<sup>[12-13]</sup>,该方法无需额外的高温反应和HF采集检测设备,简化了检测流程 and 提高了检测效率。相较于分光光度法<sup>[12-15]</sup>,该方法显著拓宽了UF<sub>3</sub>浓度检测范围(从500 mg·kg<sup>-1</sup>以下拓展至10.00 wt%之内)。相较于伏安法,该方法具有较高的重复性。总而言之,该方法能克服现有分析方法的一些局限性,为熔盐中UF<sub>3</sub>含量的实际检测提供了重要基础。

### 3 结语

针对固态混合氟熔盐样品中的UF<sub>3</sub>,建立了XRD内标法定量分析的流程。通过分峰拟合与数

据处理,分别得到了基于UF<sub>3</sub>峰强度和峰面积的内标曲线。其中,基于衍射峰面积的 $I_i/I_s$ 与UF<sub>3</sub>含量之间存在更好的线性关系。

对已知含量的样品C2、C3、C4,基于峰高度内标曲线的测量结果与理论值偏差0.02~0.07 wt%;峰面积内标曲线获得的结果偏差更小,为0.01~0.04 wt%,这也表明此时LiUF<sub>5</sub>的含量变化对UF<sub>3</sub>的测量结果的影响明显很小。

基于峰面积内标曲线进行定量,快速冷却的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>试样S1的UF<sub>3</sub>测量值与OES测量值基本一致,自然冷却的LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>3</sub>-LiUF<sub>5</sub>试样S2的UF<sub>3</sub>测量结果的相对偏差也更低。XRD内标法可以用于测量混合氟溶盐中1.00~10.00 wt%浓度范围的



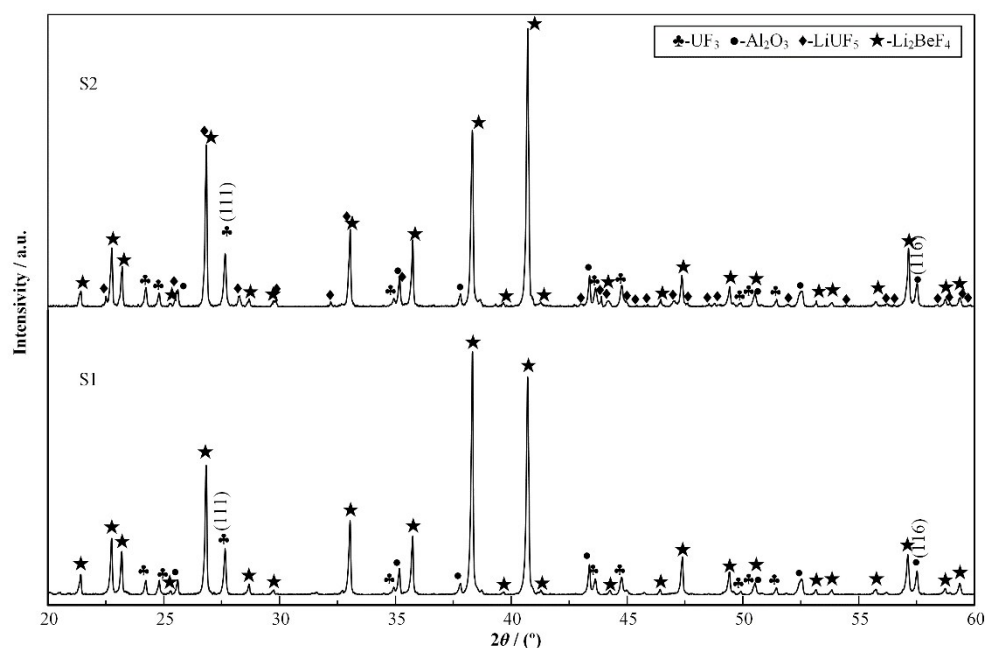


图8 试样S1、S2 X射线衍射图谱  
Fig.8 XRD patterns of test samples S1 and S2

表7 测试样S1、S2衍射峰高度与面积  
Table 7 Diffraction peak height and area of test samples S1 and S2

样品 Sample	UF <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	UF <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) UF <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰高度( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak height ( $R_i$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 峰面积( $R_i$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> peak area ( $R_i$ )
S1.1	2 158 (66)	16 189 (619)	1 110 (35)	10 263 (458)
S1.2	2 540 (74)	19 117 (715)	1 270 (61)	11 961 (519)
S1.3	2 547 (80)	18 533 (703)	1 410 (42)	11 852 (490)
S2.1	3 094 (91)	25 340 (752)	1 369 (55)	10 768 (612)
S2.2	3 214 (89)	23 945 (653)	1 534 (39)	10 594 (635)
S2.3	2 645 (75)	21 676 (686)	1 178 (47)	9 643 (421)

注:Sm.n中n表示Sm样品的平行样

Note: The "n" in "Sm.n" represents parallel samples of Sm

表8 测试样S1、S2衍射峰高度比值和对应的UF<sub>3</sub>含量计算值  
Table 8 Diffraction peak height ratio and UF<sub>3</sub> content of test samples S1 and S2

样品 Sample	峰高度比 Peak height ratio	含量 UF <sub>3</sub> content / wt%	相对标准偏差 RSD / %
S1.1	1.94	3.34	—
S1.2	2.00	3.45	—
S1.3	1.80	3.10	—
平均值 $\bar{S}_1$ Average value $\bar{S}_1$	1.91	3.29	5.4
S2.1	2.26	3.90	—
S2.2	2.10	3.62	—
S2.3	2.25	3.88	—
平均值 $\bar{S}_2$ Average value $\bar{S}_2$	2.20	3.80	4.1

表9 测试样 S1、S2 衍射峰面积比值对应的和 UF<sub>3</sub> 含量计算值  
Table 9 Diffraction peak area ratio and UF<sub>3</sub> content of test samples S1 and S2

样品 Sample	峰面积比 Peak area ratio	含量 UF <sub>3</sub> content / wt%	相对标准偏差 RSD / %
S1.1	1.58	2.86	—
S1.2	1.60	2.90	—
S1.3	1.56	2.83	—
平均值 $\bar{S}_3$ Average value $\bar{S}_3$	1.58	2.87	1.1
S2.1	2.35	4.24	—
S2.2	2.26	4.08	—
S2.3	2.25	4.06	—
平均值 $\bar{S}_4$ Average value $\bar{S}_4$	2.29	4.13	2.4

UF<sub>3</sub>。

需要指出的是,本文未深入研究样品粒径大小和分布对测试结果的影响。后续工作将系统地开展相关研究,优化熔盐体系中 XRD 内标法的精密度。

**作者贡献声明** 徐士专负责实验设计,采集数据,数据分析,起草文章;陈健负责样品 ICP-OES 测试,实验数据分析;邹金钊负责样品 SEM 测试,实验数据分析;王鹏负责实验设计与指导、数据分析,论文修改;曹长青负责实验指导,对论文作评论性审阅,技术支持,论文修改,指导;林俊负责对论文作评论性审阅,论文修改及经费支持。

#### 参考文献

- 1 Yang X, Guo L H, Zhang F, *et al.* Microstructure and mechanical properties evolution of thermal-treated SiC layer with fine grain size in TRISO particles[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, **287**: 116096. DOI: [10.1016/j.mseb.2022.116096](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.116096).
- 2 Guo L H, Zhang F, Lu L Y, *et al.* Preparation of the highly dense ceramic-metal fuel particle with fine-grained tungsten layer by chemical vapor deposition for the application in nuclear thermal propulsion[J]. *Tungsten*, 2022, **4**(1): 1 - 9. DOI: [10.1007/s42864-021-00117-2](https://doi.org/10.1007/s42864-021-00117-2).
- 3 Yang X, Zhang F, Guo M S, *et al.* Preparation of SiC layer with sub-micro grain structure in TRISO particles by spouted bed CVD[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(9): 2839 - 2845. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.005).
- 4 Merle-Lucotte E, Heuer D, Allibert M, *et al.* Introduction to the physics of molten salt reactors[C]//*Materials Issues for Generation IV Systems*. Dordrecht: Springer, 2008: 501 - 521. DOI: [10.1007/978-1-4020-8422-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8422-5_25).
- 5 Serp J, Allibert M, Beneš O, *et al.* The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2014, **77**: 308 - 319. DOI: [10.1016/j.pnucene.2014.02.014](https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014).
- 6 虞凯程,程懋松,戴志敏.基于确定论方法的液态燃料熔盐堆燃料管理程序开发及验证[J].核技术,2021,44(4): 040603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040603).  
YU Kaicheng, CHENG Maosong, DAI Zhimin. Development and verification of fuel management code for liquid-fueled molten salt reactor based on deterministic code system[J]. *Nuclear Techniques*, 2021, **44**(4): 040603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.040603).
- 7 孙国民,程懋松,戴志敏.小型模块化熔盐快堆燃料管理初步分析[J].核技术,2016,39(7): 070603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.070603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.070603).  
SUN Guomin, CHENG Maosong, DAI Zhimin. Preliminary analysis of fuel management for a small modular molten salt fast reactor[J]. *Nuclear Techniques*, 2016, **39**(7): 070603. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.070603](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.070603).
- 8 江绵恒,徐洪杰,戴志敏.未来先进核裂变能:TMSR核能系统[J].中国科学院院刊,2012,27(3): 366 - 374. DOI: [10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016).  
JIANG Mianheng, XU Hongjie, DAI Zhimin. Advanced fission energy program - TMSR nuclear energy system[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2012, **27**(3): 366 - 374. DOI: [10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-3045.2012.03.016).
- 9 王鹏,郑海洋,余长峰,等.一种三氟化铀的电沉积方法:CN108179432B[P].2019-09-03.  
WANG Peng, ZHENG Haiyang, SHE Changfeng, *et al.* Electro-deposition method for uranium trifluoride:

- CN108179432B[P]. 2019-09-03.
- 10 王鹏, 孙理鑫, 曹长青, 等. 一种熔盐堆燃料重构的方法: CN109637682B[P]. 2020-09-04.  
WANG Peng, SUN Lixin, CAO Changqing, *et al.* Method for reconstructing molten salt reactor fuel: CN109637682 B[P]. 2020-09-04.
- 11 Briggs R B. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending (ORNL-3626) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1964.
- 12 Rosenthal M W, Briggs R B, Kasten P R. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending (ORNL-4119) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- 13 Rosenthal M W, Briggs R B, Kasten P R. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending (ORNL-4396) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- 14 Briggs R B. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending (ORNL-3872) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- 15 Briggs R B. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending(ORNL-4037) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- 16 Rosentha M W, Briggs R B, Kasten P R Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending (ORNL-4344) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1969.
- 17 Rosenthal M W, Briggs R B, Kasten P R. Molten-salt reactor program semianual progress report for period ending(ORNL-4191) [R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1967.
- 18 Kelley M T, Susano C D, Fisher D J. Analytical chemistry division annual progress report for period ending (ORNL-3750)[R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1965.
- 19 Young J P, Mamantov G, Whiting F L. Simultaneous voltammetric generation of uranium(III) and spectrophotometric observation of the uranium(III) - uranium(IV) system in molten lithium fluoride-beryllium fluoride-zirconium fluoride[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1967, **71**(3): 782 - 783. DOI: [10.1021/j100862a055](https://doi.org/10.1021/j100862a055).
- 20 Peng H, Shen M, Zuo Y, *et al.* Electrochemical technique for detecting the formation of uranium-containing precipitates in molten fluorides[J]. Electrochimica Acta, 2016, **222**: 1528 - 1537. DOI: [10.1016/j.electacta.2016.11.135](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.135).
- 21 Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures[J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, **7**(6): 526 - 531. DOI: [10.1107/s0021889874010387](https://doi.org/10.1107/s0021889874010387).
- 22 Hillier S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation[J]. Clay Minerals, 2000, **35**(1): 291 - 302. DOI: [10.1180/000985500546666](https://doi.org/10.1180/000985500546666).
- 23 Huang Q Y, Wang C J, Shan Q A. Quantitative deviation of nanocrystals using the RIR method in X-ray diffraction (XRD) [J]. Nanomaterials, 2022, **12**(14): 2320. DOI: [10.3390/nano12142320](https://doi.org/10.3390/nano12142320).
- 24 Post J E, Bish D L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, **20**(1): 277 - 308. DOI: [10.1515/9781501509018-012](https://doi.org/10.1515/9781501509018-012).
- 25 Hadjadj K, Chihi S. Rietveld refinement based quantitative phase analysis (QPA) of Ouargla (part of grand erg oriental in Algeria) dunes sand[J]. Silicon, 2022, **14**(2): 429 - 437. DOI: [10.1007/s12633-020-00826-2](https://doi.org/10.1007/s12633-020-00826-2).
- 26 Goehner R P. X-ray diffraction quantitative analysis using intensity ratios and external standards[J]. Advances in X-Ray Analysis, 1981, **25**: 309 - 313. DOI: [10.1154/s0376030800009915](https://doi.org/10.1154/s0376030800009915).
- 27 Spieß L, Teichert G, Schwarzer R, *et al.* Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker[M]. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. DOI: [10.1007/978-3-8348-8232-5](https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8232-5).
- 28 Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis[J]. Journal of Applied Crystallography, 1974, **7**(6): 519 - 525. DOI: [10.1107/S0021889874010375](https://doi.org/10.1107/S0021889874010375).
- 29 黄继武, 李周. 多晶材料X射线衍射: 实验原理、方法与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012.  
HUANG Jiwu, LI Zhou. X-ray diffraction of polycrystalline materials: experimental principle, method and application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012.
- 30 Aranda M A G, De la Torre A G, Leon-Reina L. Rietveld quantitative phase analysis of OPC clinkers, cements and

- hydration products[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2012, **74**(1): 169 - 209. DOI: [10.2138/rmg.2012.74.5](https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.5).
- 31 De la Torre A G, Aranda M A G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2003, **36**(5): 1169 - 1176. DOI: [10.1107/s002188980301375x](https://doi.org/10.1107/s002188980301375x).
- 32 Le Saout G, Füllmann T, Kocaba V, *et al.* Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using an external standard[C]. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada. 2007.
- 33 Madsen I C, Scarlett N V Y, Cranswick L M D, *et al.* Outcomes of the international union of crystallography commission on powder diffraction round robin on quantitative phase analysis: samples 1a to 1h[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2001, **34**(4): 409 - 426. DOI: [10.1107/s0021889801007476](https://doi.org/10.1107/s0021889801007476).
- 34 Brime C. The accuracy of X-ray diffraction methods for determining mineral mixtures[J]. *Mineralogical Magazine*, 1985, **49**(353): 531 - 538. DOI: [10.1180/minmag.1985.049.353.06](https://doi.org/10.1180/minmag.1985.049.353.06).
- 35 Alexander L, Klug H P. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures[J]. *Analytical Chemistry*, 1948, **20**(10): 886 - 889. DOI: [10.1021/ac60022a002](https://doi.org/10.1021/ac60022a002).
- 36 Zhao P Q, Liu X P, De La Torre A G, *et al.* Assessment of the quantitative accuracy of Rietveld/XRD analysis of crystalline and amorphous phases in fly ash[J]. *Analytical Methods*, 2017, **9**(16): 2415 - 2424. DOI: [10.1039/C7AY00337D](https://doi.org/10.1039/C7AY00337D).
- 37 Shaffer J. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment[R]. United States: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- 38 Cordfunke E H P, Ouweltjes W. Standard enthalpies of formation of uranium compounds VII.  $UF_3$  and  $UF_4$  (by solution calorimetry) [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1981, **13**(2): 193 - 197. DOI: [10.1016/S0021-9614\(81\)80025-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(81)80025-0).
- 39 Cousson A, Pages M, Cousseins J C, *et al.* Flux growth of fluorides of lithium and thorium or uranium[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1977, **40**(1): 157 - 160. DOI: [10.1016/0022-0248\(77\)90041-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90041-0).
- 40 Gibilaro M, Massot L, Chamelot P. A way to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **160**: 209 - 213. DOI: [10.1016/j.electacta.2015.01.142](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.142).
- 41 Walenta G, Füllmann T. Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions [J]. *Powder Diffraction*, 2004, **19**(1): 40 - 44. DOI: [10.1154/1.1649328](https://doi.org/10.1154/1.1649328).
- 42 Kleeberg R, Monecke T, Hillier S. Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: how random are powder samples? [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2008, **56**(4): 404 - 415. DOI: [10.1346/CCMN.2008.0560402](https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560402).
- 43 马礼敦. X射线粉末衍射数据的校正[J]. *上海计量测试*, 2006, **33**(3): 10 - 16. DOI: [10.3969/j.issn.1673-2235.2006.03.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2235.2006.03.002).
- MA Lidun. Calibration of X-ray powder diffraction data [J]. *Shanghai Measurement and Testing*, 2006, **33**(3): 10 - 16. DOI: [10.3969/j.issn.1673-2235.2006.03.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2235.2006.03.002).
- 44 马礼敦. 近代X射线多晶体衍射: 实验技术与数据分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- MA Lidun. Modern X-ray polycrystalline diffraction: experimental techniques and data analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- 45 乔柱, 郑建明, 宋见峰, 等. Si内标-X射线衍射法定量测定铁矿中  $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$  和  $SiO_2$  [J]. *中国无机分析化学*, 2023, **13**(5): 463 - 468.
- QIAO Zhu, ZHENG Jianming, SONG Jianfeng, *et al.* Quantitative determination of  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  and  $SiO_2$  in iron ore by Si internal standard-X-ray diffraction method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, **13**(5): 463 - 468.
- 46 Brindley G W. XLV. The effect of grain or particle Size on X-ray reflections from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1945, **36**(256): 347 - 369. DOI: [10.1080/14786444508520918](https://doi.org/10.1080/14786444508520918).