

电导-密度法联合测定硝酸铊和硝酸的浓度

郁建涵 楊 武

(清华大学试验化工厂)

本文模拟 Thorex 流程中某些溶液的组分,在温度为 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的条件下,测定了硝酸铊和硝酸浓度与电导率和密度之间的关系;测定了不同溶液的电导率和密度的温度系数,为流线分析仪表提供参数。文中并推荐了根据经验推导的公式,在经验公式中引进了指数函数,从而能更好地反映标准网络曲线的变化规律。

一、前言

在核燃料的化工后处理中,溶液组分的快速流线分析对生产过程的控制十分重要。在硝酸铊和硝酸浓度的测定中,已广泛采用联合测定法。国内有关单位已成功地用电导-密度法测定 Purex 流程中 1 AF 料液中铊和酸的浓度^[1,2]。

溶液的电导率 ρ 和密度 d 是硝酸铊浓度 C_{Tl} 和硝酸浓度 C_{H} 的函数。它们之间的关系可在实验室内在一定温度下准确测定,并通过表格、标准网络曲线或数学方程式等来表示。因此测得一种溶液的电导率和密度即可用查表法、图解法、X-Y 记录仪法或解数学方程式的方法求得硝酸铊和硝酸的浓度。前三种方法不适用于生产过程的自动控制,解数学方程式的方法虽然设备比较复杂,但是能适应生产过程的自动化要求。

在 Thorex 流程中某些料液的硝酸铊和硝酸浓度同样是生产过程中必需控制的两个重要参数。因此我们根据电导-密度法的原理,测定了 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下不同硝酸铊和硝酸浓度的电导率和密度,以及不同浓度下溶液的温度系数。并推导了电导率 ρ 和密度 d 与硝酸铊浓度 C_{Tl} 和硝酸浓度 C_{H} 之间的数学关系式。从而为联合测定中的电导仪、密度计和模拟运算器提供了所需的参数。并且根据网络曲线的分析确定了电导-密度法在 Thorex 流程中的适用范围。

二、实验部分

1. 实验任务

1) 测定下列三组溶液在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时的标准网络曲线。

- ① $C_{\text{H}}=1.5-4.0\text{N}$; $C_{\text{Tl}}=50-150\text{克/升}$
- ② $C_{\text{H}}=3.5-5.5\text{N}$; $C_{\text{Tl}}=125-225\text{克/升}$
- ③ $C_{\text{H}}=5.0-7.5\text{N}$; $C_{\text{Tl}}=175-240\text{克/升}$

2) 测定几种不同浓度的溶液在 $20-50^\circ\text{C}$ 范围内的温度系数。

2. 实验方法

1) 溶液配制 利用一定浓度的硝酸钍和硝酸溶液将每组配制成~25种不同浓度的标准溶液,并用EDTA络合滴定法测定钍浓度、NaOH电位滴定法(NaF作络合剂)测定酸浓度。

2) 密度的测量 将装有溶液的容器放入 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温槽内,恒温后用称重法求出溶液的密度。计算公式如下:

$$d_t = \frac{W}{V},$$

式中: d_t 为温度 $t^\circ\text{C}$ 时的密度, 克/厘米³; W 为溶液重量, 克; V 为溶液体积, 厘米³。

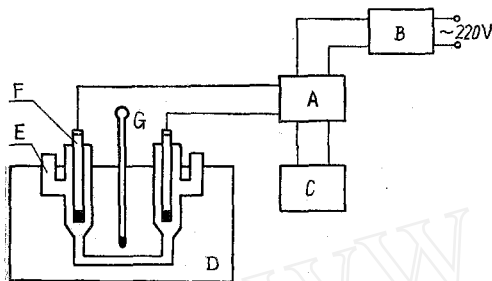


图 1 测量电导的方块示意图

A——万能电桥(450型); B——低频信号发生器; C——电子管毫伏计(GB-9型); D——超级恒温器(DL-501型); E——电导池(自制); F——电导电极(260型); G——温度计(准确到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$)。

率和密度,并求出温度系数。

3) 电导率的测量 将溶液放入图 1 的电导池中,在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下恒温 10 分钟后,用万能电桥测量溶液的电阻 R ,然后按下式计算溶液的电导率。

$$\rho = \frac{K}{R},$$

其中: ρ 为电导率, 欧姆⁻¹·厘米⁻¹; R 为溶液电阻值, 欧姆; K 为电导池常数, 选择大一点为宜。

4) 温度系数的测量 将盛好溶液的电导池或容器放入恒温槽后,利用升温或降温的方法,逐点测量溶液在不同温度下的电导

3. 实验结果

实验得到的 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时各组的网络曲线数据列于表 1。各种溶液在 $20-50^\circ\text{C}$ 范围内电导率的温度系数 α 列于表 2,密度的温度系数 β 列于表 3。结果表明电导率 ρ 和密度 d 与钍浓度 C_{Th} 和酸浓度 C_{H} 之间有下列关系:

1) 密度 d 与硝酸浓度 C_{H} 之间的关系如图 2 所示*。当钍浓度固定时,密度随硝酸浓度的增加而稍有增大,线性良好,其斜率随钍浓度的增加而逐渐变小。

2) 密度 d 与钍浓度 C_{Th} 之间的关系如图 3 所示。当硝酸浓度固定时,密度随钍浓度的增加而显著增大,线性良好,其斜率随硝酸浓度的增加而逐渐变小。

3) 电导率 ρ 和硝酸浓度 C_{H} 之间的关系如图 4 所示。当钍浓度固定时,电导率和硝酸浓度之间呈曲线关系。变化趋势与纯硝酸相同^[3]。电导率最初随硝酸浓度的增加而很快增大,后来增加速度逐渐变慢。当硝酸浓度为 6N 左右时电导率达到最大值,以后又逐渐下降。

* 图 2—图 6 的 C_{Th} 和 C_{H} 均校正为整数后作图。

表 1 标准网络曲线数据

$t=40\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H , N	d , 克/厘米 ³		ρ , 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹	
			实 验 值	计 算 值	实 验 值	计 算 值
1	49.7	1.46	1.124	1.127	0.485	0.478
2	74.1	1.46	1.167	1.166	0.457	0.453
3	99.6	1.46	1.206	1.207	0.430	0.428
4	125.0	1.46	1.248	1.247	0.406	0.402
5	149.2	1.48	1.289	1.286	0.380	0.384
6	49.3	1.97	1.140	1.241	0.591	0.594
7	74.7	1.99	1.181	1.182	0.558	0.559
8	99.0	1.99	1.221	1.221	0.526	0.525
9	124.3	2.00	1.262	1.261	0.490	0.491
10	148.2	1.99	1.301	1.300	0.459	0.458
11	49.7	2.47	1.155	1.156	0.674	0.674
12	74.6	2.49	1.197	1.196	0.632	0.633
13	99.0	2.49	1.236	1.235	0.591	0.592
14	123.8	2.49	1.275	1.275	0.552	0.553
15	148.9	2.49	1.316	1.315	0.513	0.512
16	49.7	2.98	1.171	1.171	0.739	0.738
17	74.6	2.98	1.211	1.211	0.670	0.689
18	99.3	2.92	1.250	1.250	0.643	0.643
19	124.3	3.00	1.290	1.290	0.598	0.598
20	148.5	2.98	1.329	1.329	0.555	0.554
21	49.6	3.49	1.186	1.185	0.787	0.786
22	74.5	3.49	1.226	1.225	0.734	0.732
23	99.6	3.48	1.265	1.265	0.681	0.682
24	124.4	3.49	1.304	1.305	0.633	0.632
25	148.5	3.49	1.343	1.343	0.586	0.585
26	49.7	3.97	1.200	1.199	0.822	0.820
27	74.5	3.97	1.239	1.239	0.765	0.762
28	99.6	3.99	1.279	1.279	0.710	0.710
29	124.3	4.01	1.317	1.319	0.660	0.660
30	148.2	4.01	1.356	1.358	0.609	0.609
31	174.7	3.40	1.379	1.380	0.531	0.532
32	198.0	3.38	1.419	1.417	0.490	0.490
33	224	3.42	1.457	1.456	0.451	0.446
34	174.7	3.92	1.394	1.394	0.554	0.554
35	200	3.93	1.431	1.431	0.509	0.509
36	224	3.93	1.470	1.468	0.470	0.470
37	125.3	4.40	1.331	1.331	0.670	0.668
38	150	4.40	1.368	1.367	0.620	0.621
39	174.7	4.39	1.408	1.404	0.572	0.573
40	200	4.39	1.445	1.442	0.529	0.528
41	225	4.41	1.480	1.479	0.489	0.487
42	124.3	4.88	1.341	1.342	0.685	0.684
43	150	4.91	1.381	1.380	0.633	0.634
44	175.2	4.91	1.417	1.417	0.586	0.588
45	200	4.90	1.454	1.454	0.544	0.543
46	225	4.90	1.491	1.491	0.502	0.502
47	242	4.94	1.520	1.519	0.476	0.475

续表 1

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H, N	d , 克/厘米 ³		ρ , 欧姆 ⁻¹ 厘米 ⁻¹	
			实 验 值	计 算 值	实 验 值	计 算 值
48	125.8	5.36	1.356	1.356	0.692	0.692
49	149.0	5.55	1.396	1.395	0.643	0.648
50	175.0	5.35	1.428	1.428	0.599	0.598
51	200	5.34	1.465	1.464	0.555	0.553
52	223	5.38	1.501	1.498	0.518	0.518
53	242	5.37	1.530	1.527	0.485	0.485
54	175.2	5.86	1.441	1.440	0.602	0.602
55	199	5.88	1.474	1.476	0.560	0.562
56	224	5.84	1.511	1.512	0.517	0.521
57	242	5.92	1.538	1.540	0.487	0.493
58	175	6.34	1.449	1.451	0.601	0.604
59	200	6.30	1.485	1.487	0.560	0.560
60	224	6.30	1.523	1.522	0.519	0.519
61	242	6.37	1.548	1.549	0.490	0.490
62	172	7.09	1.463	1.465	0.605	0.605
63	201	7.15	1.509	1.510	0.555	0.555
64	225	7.10	1.544	1.542	0.513	0.513
65	241	7.15	1.565	1.566	0.490	0.485
66	175.8	7.60	1.483	1.484	0.592	0.596
67	201	7.58	1.519	1.520	0.549	0.549
68	225	7.58	1.555	1.554	0.505	0.510
69	241	7.60	1.575	1.576	0.484	0.482

表 2 电导率的温度系数数据

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H, N	温度 t , °C	电导率 ρ , 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹	温度系数 α , 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹ /°C
10	148.2	1.99	20.2	0.350	+0.0054
			29.9	0.403	
			39.8	0.459	
			50.8	0.511	
18	99.3	2.98	20.4	0.502	+0.0069
			30.0	0.569	
			39.9	0.639	
			49.8	0.708	
26	49.7	3.97	20.6	0.652	+0.0084
			30.4	0.738	
			40.0	0.822	
			50.0	0.904	
33	224	3.42	21.2	0.336	+0.0059
			30.5	0.387	
			43.0	0.467	
			48.5	0.496	

续表

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H, N	温度 t , °C	电导率 ρ , 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹	温度系数 α , 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹ /°C
35	200	3.93	20.3	0.379	+0.0065
			30.5	0.447	
			39.8	0.506	
			49.6	0.569	
39	174.7	4.39	19.9	0.428	+0.0071
			29.7	0.495	
			40.0	0.571	
			50.0	0.642	
44	175.2	4.91	20.0	0.434	+0.0074
			30.0	0.510	
			40.0	0.586	
			49.5	0.650	
48	125.8	5.36	31.7	0.622	+0.0082
			39.9	0.930	
			49.8	0.770	
51	200	5.34	23.0	0.466	+0.0072
			40.4	0.554	
			50.2	0.621	
43	150	4.91	19.8	0.475	+0.0076
			33.1	0.577	
			40.4	0.634	
			49.3	0.700	
56	224	5.84	22.1	0.395	+0.0067
			30.9	0.455	
			39.5	0.508	
			49.4	0.579	
61	242	6.37	23.5	0.380	+0.0066
			30.8	0.427	
			40.8	0.495	
			49.3	0.551	

表 3 密度的温度系数数据

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H, N	温度 t , °C	密度 d , 克/厘米 ³	温度系数 β , 克/厘米 ³ /°C
19	124.3	3.00	20.0	1.302	-0.00065
			30.4	1.296	
			40.0	1.290	
			50.0	1.283	
34	174.7	3.91	15.7	1.417	-0.00080
			33.9	1.402	
			41.9	1.395	

续表 3

序 号	C_{Th} , 克/升	C_H , N	温度 t , °C	密度 d , 克/厘米 ³	温度系数 β , 克/厘米 ³ /°C
40	200	4.39	21.6	1.462	-0.0010
			26.0	1.458	
			33.0	1.451	
45	200	4.90	16.0	1.478	-0.0009
			30.0	1.467	
			45.6	1.452	
59	200	6.30	26.9	1.504	-0.0011
			23.1	1.508	
			21.3	1.510	

4) 电导率 ρ 和钍浓度 C_{Th} 之间的关系如图 5 所示。当硝酸浓度固定时，电导率随钍浓度的增加而逐渐下降。

5) 各组在 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时的标准网络曲线如图 6 所示。从图上可见三组标准网络曲线形状相差甚大。这主要是由于电导率与钍、酸浓度之间呈非线性关系引起的。因此必须分别用三组不同的数学方程式来表示电导率、密度和钍、酸浓度之间的关系，而且在有关电导率的数学方程式中必须引进指数函数。根据经验推导，各组的数学方程式如下：

① $\rho = 1.032 - 1.158 e^{-0.537 C_H} - 0.00235 C_{Th} + 0.00310 C_{Th} e^{-0.567 C_H}$,

$d = 1.0056 + 0.01596 C_{Th} + 0.0288 C_H$.

② $\rho = 1.294 e^{-0.002 C_{Th}} - 0.544 e^{-0.47 C_H} - 0.270$,

$d = 1.007 + 0.00167 C_{Th} + 0.0310 C_H - 0.00004 C_H C_{Th}$.

③ $\rho = 1.294 e^{-0.002 C_{Th}} - 0.0060 C_H - 0.270^*$.

$d = 1.022 + 0.028 C_H + 0.00157 C_{Th} - 0.00002 C_H C_{Th}$.

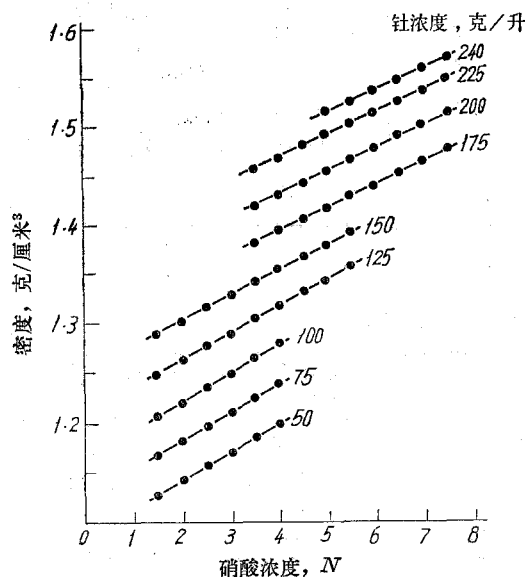


图 2 硝酸浓度与密度的关系
 $t = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

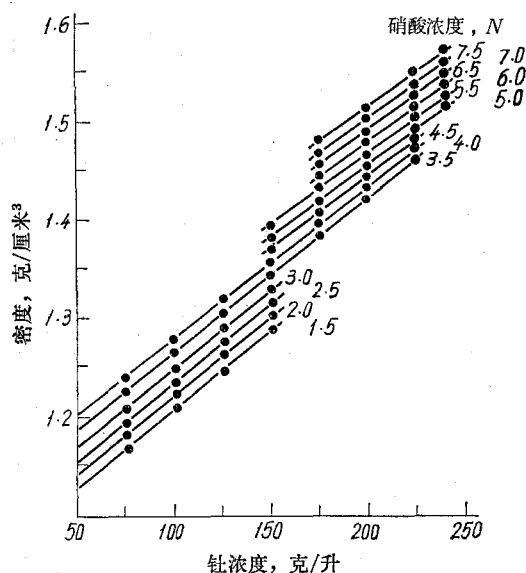


图 3 钍浓度与密度的关系
 $t = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

* 此公式适用范围为 $C_H = 6.0 - 7.5\text{N}$, $C_{Th} = 175 - 240$ 克/升。

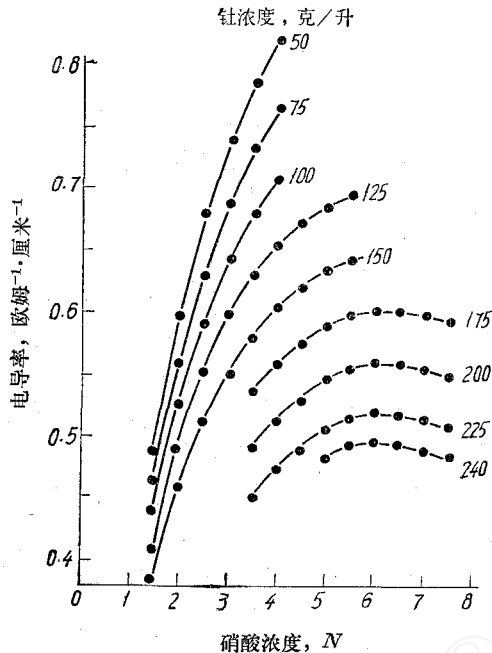


图 4 硝酸浓度与电导率的关系
 $t = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

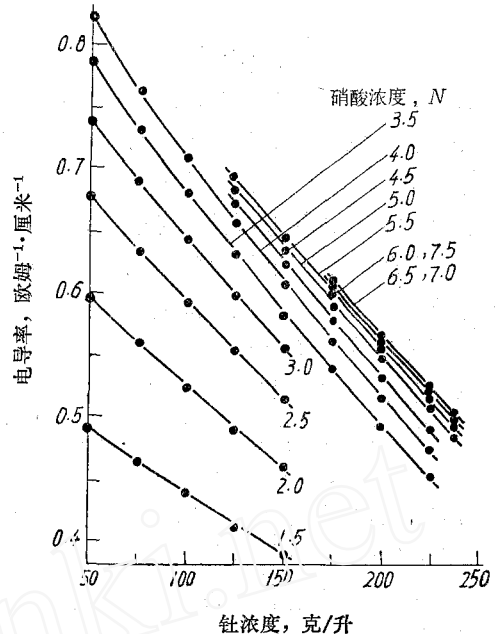


图 5 钍浓度与电导率的关系
 $t = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

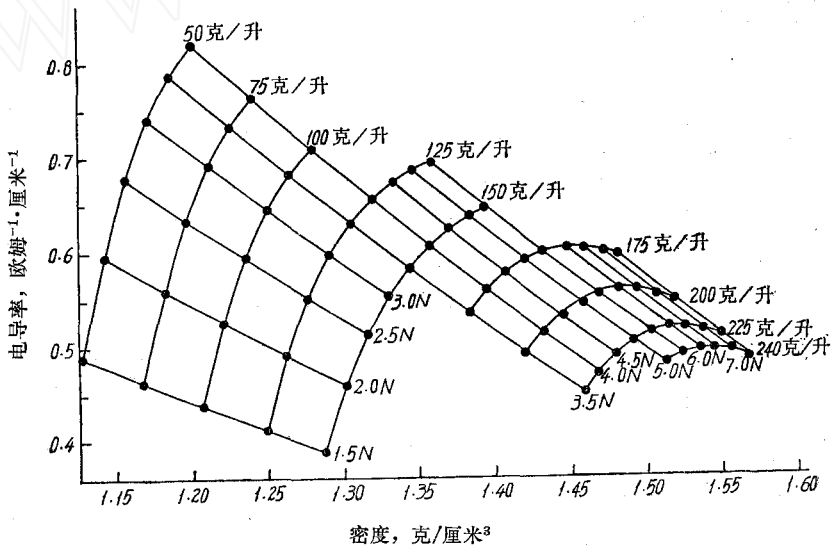


图 6 硝酸钍-硝酸网络曲线
 $t = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

各组数学方程式的计算值与实验值基本符合(见表 1)。

6) 温度对电导率的影响大于对密度的影响, 从表 2 和表 3 的数据可以看出不同溶液的温度系数是不相同的。电导率的温度系数在 0.0054 和 0.0084 欧姆 $^{-1}$ ·厘米 $^{-1}/^\circ\text{C}$ 之间变化, 密度的温度系数在 -0.00065 和 -0.0011 克/厘米 $^3/^\circ\text{C}$ 之间变化。

三、讨 论

1) 通过实验获得三组 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 时的标准网络曲线。标准网络曲线的误差取决于钼浓度和酸浓度的化学分析误差, 以及电导率和密度的测量误差。酸浓度和钼浓度的分析误差小于 0.5%, 电导率的测量误差小于 0.4%, 密度的测量误差小于 0.2%。因此改进酸浓度和钼浓度的化学分析误差可进一步改善网络曲线的误差。

2) 目前工程上使用电磁浓度计和浮称密度计测量料液的电导率和密度。由于温度对电导率和密度均有影响, 因此对于 Thorex 流程中温度为 $40 \pm 10^\circ\text{C}$ 的料液在不同温度下测得的电导率和密度都必须校正为 40°C 时的电导率和密度后, 再通过 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的标准网络曲线求得钼浓度和酸浓度。国内已试制成功的电磁浓度计采用了温度补偿法^[4], 能将不同温度下的电导率直接补偿为某一温度(如 40°C 或 50°C) 下的电导率, 仪器的测量误差为 2% (全量程为 $0.5 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$), 所以已能很好地解决温度对电导率的影响。但是目前正在使用的浮称密度计^[5]尚未采用温度补偿。虽然温度对密度的影响不如对电导率的影响大, 但是当料液温度系数为 $-0.0008 \text{ 克/厘米}^3 / ^\circ\text{C}$ 时, 每变化 10°C 也会造成 0.008 克/厘米^3 的误差, 如果不补偿将使测量精度下降。因此在温度波动较大时也同样需要温度补偿。

3) 由于三组网络曲线的形状不同, 电导率和密度的测量误差对钼浓度和酸浓度的误差影响也是不同的。假定电磁浓度计测量电导率的绝对误差 $\Delta\rho = \pm 0.01 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$ 和浮称密度计测量密度的绝对误差 $\Delta d = \pm 0.005 \text{ 克/厘米}^3$, 那么它们在三组网络曲线上对钼浓度和酸浓度的误差影响见表 4。

表 4 误 差 分 析*

序 号	指定浓度		绝对测量误差		绝对误差		误差, %	
	C_{Th} , 克/升	C_{H} , N	$\Delta\rho$, 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹	Δd , 克/厘米 ³	ΔC_{Th} , 克/升	ΔC_{H} , N	$\Delta C_{\text{Th}}/C_{\text{Th}}$	$\Delta C_{\text{H}}/C_{\text{H}}$
1	100	2.50	+0.01	+0.005	+1.0	+0.11	+1.0	+4.4
			+0.01	-0.005	-4.0	+0.04	-4.0	+1.6
			-0.01	+0.005	+4.0	-0.03	+4.0	-1.2
			-0.01	-0.005	-1.0	-0.09	-1.0	-3.6
2	175	4.50	+0.01	+0.005	-1.0	+0.28	-0.6	+6.2
			+0.01	-0.005	-4.0	+0.08	-2.3	+1.8
			-0.01	+0.005	+5.0	-0.06	+2.9	-1.3
			-0.01	-0.005	+1.0	-0.26	+0.6	-5.8
3	2.00	7.00	+0.01	+0.005	-10	+1.00	-5.0	+14.3
			+0.01	-0.005	-5.0	+0.20	-2.5	+2.8
			-0.01	+0.005	+8.0	-0.20	+4.0	-2.8
			-0.01	-0.005	+10	-0.80	+5.0	-11.4

* 在某一指定 C_{Th} 和 C_{H} 浓度下, 电导率和密度的绝对测量误差 $\Delta\rho$ 和 Δd 由于正负号的不同, 对 C_{Th} 和 C_{H} 的影响也不一样, 因此需分别列出数据。

从表上的数据可以看出各组钼浓度的相对误差均小于 $\pm 5\%$, 但是酸浓度的最大误差①组为 +4.4%、②组为 +6.2% 和③组为 +14.3%。由此可见基本上可用①组和②组的标

准网络曲线来测定钚和酸的浓度，③组则酸浓度的误差较大。如果要提高钚和酸的测量精度就必须进一步改进仪器的精度，尤其是浮称密度计的精度。

参 考 文 献

- [1] 《流线分析》编辑组，流线分析(1974年流线分析会议资料选编)，原子能出版社，1976年，第1页。
- [2] 同上，第129页。
- [3] 杨武等，硝酸浓度的电导测量，内部资料，1976年。
- [4] 《流线分析》编辑组，流线分析(1974年流线分析会议资料选编)，原子能出版社，1976年，第13页。
- [5] 同上，第137页。

(上接第279页)

率低，因而各类实验数据(包括 $(E_K^*, \bar{v}_i, \bar{\eta}_i, \bar{E}_\gamma)$ 等)误差较大所致。当然，理论计算方面存在的问题还应进一步探讨。

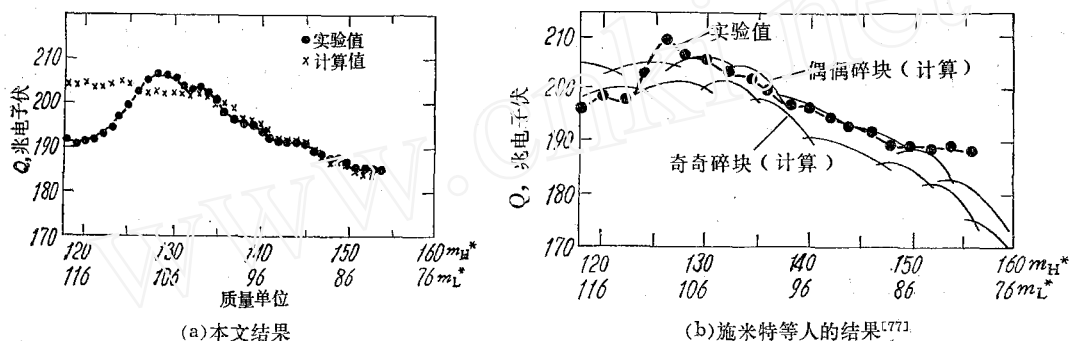


图 8 反应能 Q 随碎片质量的变化

参 考 文 献

- [1] A. B. Long et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 1566 (1968).
- [2] A. Savitzky & M. J. Golay, *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964).
- [3] H. W. Schmitt & F. Pleasonton, *Nucl. Instrum. Methods*, **40**, 204 (1966).
- [4] H. W. Schmitt et al., *Proc. IAEA Symp. Phys. Chem. Fission*, IAEA, Vienna, 1965, Vol. 1, p. 535.
- [5] J. W. Boldeman et al., *Aust. J. Phys.*, **24** 821 (1971).
- [6] S. Katcoff, *Nucleonics*, **18**, 201 (1960).
- [7] H. W. Schmitt et al., *Phys. Rev.*, **141**, 1146 (1966).
- [8] M. J. Bennett & W. E. Stein, *Phys. Rev.*, **156**, 1277 (1967).
- [9] J. P. Unik et al., *Proc. IAEA Symp. Phys. Chem. Fission*, IAEA, Vienna, 1973, Vol. 2, p. 19.
- [10] J. C. D. Milton & J. S. Fraser, *Can. J. Phys.*, **40**, 1626 (1962).
- [11] A. C. Wahl et al., *Proc. IAEA Symp. Phys. Chem. Fission*, IAEA, Vienna, 1969, p. 813.
- [12] J. Wing & P. Fong, *Phys. Rev.*, **136**, B923 (1964).
- [13] J. Terrell, *Proc. IAEA Symp. Phys. Chem. Fission*, IAEA, Vienna, 1965, Vol. 2, p. 3.
- [14] A. H. Wapstra & N. B. Gove, *Nucl. Data Tables*, **9**, 265 (1971).
- [15] H. R. Bowman et al., *Phys. Rev.*, **129**, 2133 (1963).
- [16] H. Maier-Leibnitz et al., *Proc. IAEA Symp. Phys. Chem. Fission*, IAEA, Vienna, 1965, Vol. 1, p. 143.
- [17] J. H. Neilder et al., *Phys. Rev.*, **149**, 894 (1966).