

密度-电导-温度法测量铀-酸体系中铀和硝酸

邵少雄, 刘权卫, 范德军, 朱海巧, 吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:提出了密度-电导-温度法测量铀-酸溶液中铀和硝酸含量。建立铀-酸溶液的密度、电导率和铀质量浓度、硝酸浓度以及温度之间的数学模型,该模型为一非线性二元二次方程组。只要测出铀-酸溶液的温度、密度和电导率,代入上述方程组,即可由计算机计算出铀-酸体系中铀和硝酸浓度。结果表明:当铀-酸体系中铀质量浓度范围在 50~200 g/L、硝酸浓度范围在 1~4 mol/L 时,该法对铀和硝酸浓度的测量相对误差均在 $\pm 5\%$ 之间。

关键词:铀;硝酸;密度;电导率

中图分类号:O657.11 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)03-0160-06

doi:10.7538/hhx.2015.37.03.0160

Determination of Uranium and Nitric Acid in Uranyl Nitrate System Based on Density-Conductivity-Temperature Method

SHAO Shao-xiong, LIU Quan-wei, FAN De-jun, ZHU Hai-qiao, WU Ji-zong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: A method for determination of uranium and nitric acid in uranyl nitrate system was established through combination measurement of density-conductivity-temperature. A mathematical model, which described the relationship between the concentration, temperature, density and conductivity, was obtained. This model was a set of non-linear dualistic quadratic equations. Once the temperature, density and conductivity of uranyl nitrate system were measured, the concentration of uranium and nitric acid could be calculated by computer. The method was used to determine the concentration of uranium and nitric acid in uranyl nitrate system. The results show that the relative errors are between $\pm 5\%$ to uranium and nitric acid.

Key words: uranium; nitric acid; density; conductivity

在乏燃料后处理厂,工艺料液中铀和硝酸的浓度是两个重要的控制参数,需要经常进行测定^[1]。因此特别需要一种快速、非破坏性的分析方法来进行测量,以便实现对工艺的及时控制。用密度-电导法联合测定工艺溶液中铀和硝酸的

浓度,前人已作过报道^[2-6]。本工作在前人工作的基础上对密度和电导率的测量方式进行了优化改进。以往测量溶液的密度通常采用比重法,而对电导率的测量则采用惠斯通电桥法。由于比重法测量装置复杂、所需样品量大、操作不便,电桥法

也存在电极易中毒、极化、沾污、腐蚀等缺点,其应用受到了较大的限制。为解决这一问题,本工作对密度的测量采用U型管振荡法,电导率则采用电磁感应无极电导测量技术。无极电导率仪改进了过去电极易极化,易被待测液中悬浮物、粘状物等沾污,电极(铂片)中毒等缺点,提高了测量精度,而且更适合于浓溶液的测量。同时该仪器抗干扰能力强,能够实现在线、远距离操作。溶液的密度和电导率都与温度有关,在前人的工作中,是在同一温度下建立密度、电导率的数学模型,未将温度作为一个变量加以考虑,其计算得到的铈和硝酸浓度的准确性有一定局限。为更准确测量铈和硝酸浓度,本工作拟提出密度-电导-温度法测量铈-酸溶液中铈和硝酸浓度。

1 测量原理

1.1 U型振荡管密度计

U型管振荡法测量密度的基本原理^[7]是:U型管振荡周期的平方与管内填充液体样品的密度成正比。其计算公式如下:

$$\rho = AT^2 - B$$

其中: ρ ,密度, g/cm^3 ; T ,振荡周期, s ; A 、 B , U型管常数,与U型管的质量和体积有关。

1.2 无极电导率仪

无极电导率仪是基于电磁感应原理^[8],将被测溶液构成短路线圈,作为变压器的次级绕组。当变压器初级绕组通过交流电时,由于电磁感应作用,在待测溶液所构成的短路线圈中就出现了与溶液电导成正比的电流。测量该电流大小就可确定溶液的浓度。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

888型自动电位滴定仪,瑞士万士通公司;氧化-还原复合电极、XP205电子天平(感量0.01 mg),瑞士METTLER&TOLEDO公司;85-2型磁力加热搅拌器,南汇电讯器材厂;DL-203B型电热干燥箱、DH-203A型电热板,天津实验仪器厂;HH-601型恒温水浴槽,金坛市环宇科学仪器厂;DMA5000型U型管振荡密度计,奥地利安东帕公司;E33型无极电导率仪,美国哈希公司。

八氧化三铈(GB W04205),核工业北京化工冶金研究院;硝酸铈酰(HGB3511-62,部颁暂行标准),中国核工业总公司四零四厂;无水碳酸钠

基准试剂(GB W1255-2007),北京化工厂;重铬酸钾(GB W06105d),国家标准物质中心;硫酸亚铁、硫酸、硝酸、甲基红、百里酚蓝、氢氧化钠、偏钒酸铵、氨基磺酸、钼酸铵、碳酸钙、亚硫酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水($18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),Milli-Q纯水机制备。

2.2 溶液制备

1) 硝酸铈酰溶液

称取约60 g硝酸铈酰固体溶解在100 mL 0.01 mol/L硝酸溶液中,摇匀备用,铈浓度用 FeSO_4 还原- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 自动电位滴定法测定^[9]。

2) 硝酸标准溶液

将待定值的硝酸溶液稀释100倍后,以碳酸钠当量试剂为基准,用甲基红指示终点进行标定。

3) 硝酸铈酰-硝酸混合溶液

利用已知浓度的硝酸铈酰和硝酸溶液配制不同浓度的铈-酸溶液,其中铈质量浓度分别为:50、100、150、200 g/L;硝酸浓度分别为:1、2、3、4 mol/L。

2.3 实验方法

2.3.1 密度的测量 将已知铈和硝酸浓度的铈-酸溶液装入密度计的U型振荡管中(注意U型振荡管中不要有气泡),设置好温度测量范围($20 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$)及温度间隔($10 \text{ }^\circ\text{C}$)作动态测量,记录该溶液的温度-密度数据。

2.3.2 电导率的测量 打开恒温水槽,设置好需要恒温的温度后,将待测的铈-酸溶液的容器放入恒温槽中,恒温10 min后,插入无极电导率仪的测量探头,利用升温的办法,逐点测量溶液在不同温度下的电导率值,记录温度-电导率数据。

2.3.3 温度系数的测量 密度和电导率都与温度有关,温度的变化对密度和电导率的测量都有影响。只要知道铈-酸溶液在不同温度下的密度和电导率值,就可计算出密度和电导率的温度系数。

3 结果与讨论

3.1 铈质量浓度对密度的影响

密度(ρ)与铈质量浓度 $\rho(\text{U})$ 之间的关系示于图1。由图1可知,当硝酸浓度固定时,密度和铈质量浓度之间呈线性关系,线性良好,其斜率基本一致,密度随铈质量浓度的增大而显著增大。

3.2 硝酸浓度对密度的影响

密度(ρ)与硝酸浓度 $c(\text{H}^+)$ 之间的关系示于图2。由图2可知,当铈质量浓度固定时,密度和

硝酸浓度之间呈线性关系,线性良好,其斜率基本一致,密度随硝酸浓度的增大而稍有增大。通过与图 1 相比较,不难发现:铀质量浓度是密度的主要贡献者,即铀质量浓度对密度的影响要比硝酸大得多。

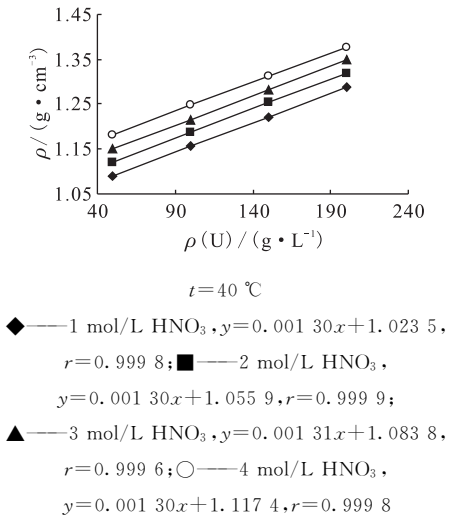


图 1 密度与铀质量浓度的关系

Fig. 1 Relationship between density and mass concentration of uranium

于图 4。由图 4 可知,当铀质量浓度固定时,电导率和硝酸浓度之间呈曲线关系,电导率随硝酸浓度的增大而显著增大。这说明硝酸是电导率的主要贡献者,这主要是因为氢离子淌度比铀-酸溶液中其它离子的淌度高(约一个数量级)。

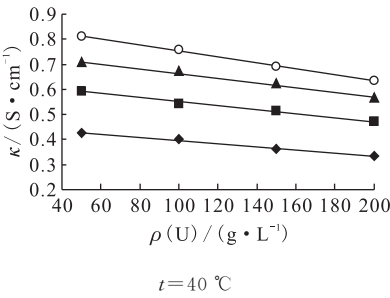


图 3 电导率与铀质量浓度的关系

Fig. 3 Relationship between conductivity and mass concentration of uranium

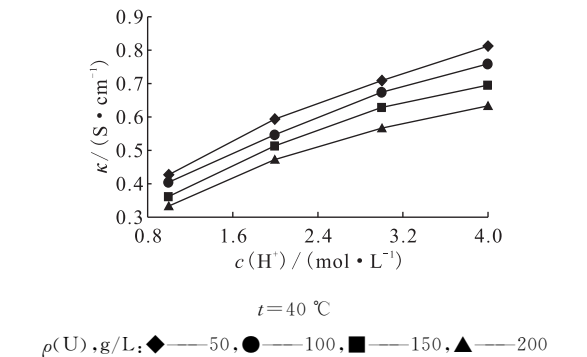


图 4 电导率与硝酸浓度的关系

Fig. 4 Relationship between conductivity and concentration of nitric acid

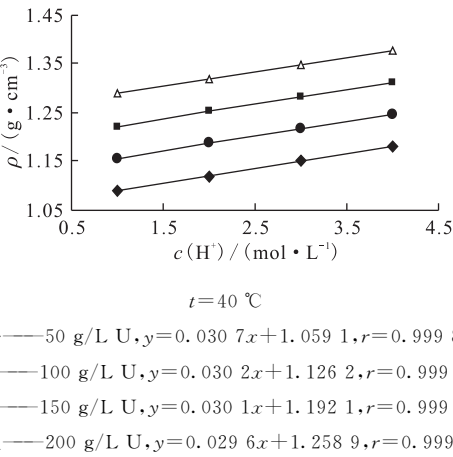


图 2 密度与硝酸浓度的关系

Fig. 2 Relationship between density and concentration of nitric acid

3.3 铀质量浓度对电导率的影响

电导率 κ 与铀质量浓度 $\rho(\text{U})$ 之间的关系示于图 3。由图 3 可知,当硝酸浓度固定时,电导率与铀质量浓度之间呈线性关系,线性良好,电导率随着铀质量浓度的增大而逐渐减小。

3.4 硝酸浓度对电导率的影响

电导率 κ 与硝酸浓度 $c(\text{H}^+)$ 之间的关系示

3.5 温度对密度和电导率的影响

密度和电导率都与温度有关,一般规律是温度升高,密度减小,电导率增大。在本实验中,为了考察温度对铀-酸溶液密度和电导率的影响,将铀-酸溶液恒温后,利用升温的方法,逐点测量该铀-酸溶液在不同温度下的密度和电导率,然后分别计算出密度温度系数 β_1 和电导率温度系数 β_2 ,相应的温度系数列于表 1 和表 2。从表 1 和表 2 可以看出,不同铀-酸溶液密度和电导率的温度系数都各不相同。其中温度对电导率的影响远大于

表 1 密度的温度系数
Table 1 Temperature coefficients of the density

No.	溶液 (Solution)		$t/^{\circ}\text{C}$	密度 (Density) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	密度温度系数 (Density temperature coefficient) / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)
	$\rho(\text{U}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^{+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
1	50	1	20	1.098 6	−0.000 47
			30	1.094 6	
			40	1.089 9	
			50	1.0844	
2	200	1	20	1.299 5	−0.000 59
			30	1.294 2	
			40	1.288 4	
			50	1.281 8	
3	50	4	20	1.195 3	−0.000 67
			30	1.189 1	
			40	1.182 3	
			50	1.175 1	
4	200	4	20	1.3914	−0.000 74
			30	1.384 5	
			40	1.376 9	
			50	1.369 4	

表 2 电导率的温度系数
Table 2 Temperature coefficients of the conductivity

No.	溶液 (Solution)		$t/^{\circ}\text{C}$	电导率 (Conductivity) / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	电导率温度系数 (Conductivity temperature coefficient) / ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)
	$\rho(\text{U}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^{+}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
1	50	1	20	0.311	0.006 5
			30	0.383	
			40	0.428	
			50	0.512	
2	200	1	20	0.222	0.005 5
			30	0.276	
			40	0.333	
			50	0.386	
3	50	4	20	0.652	0.008 0
			30	0.726	
			40	0.811	
			50	0.891	
4	200	4	20	0.516	0.006 8
			30	0.594	
			40	0.634	
			50	0.730	

对密度的影响,两者大约差一个数量级。在过去的文献中,通过各自的温度校正系数来校正密度和电导率,不太可取,原因在于:① 温度本身就是密度和电导率的一个重要影响参数;② 不同铀-酸溶液的密度和电导率温度系数不是固定值,因此应该将温度作为一个自变量输入数学模型中,更为可取。

3.6 数学模型的建立

通过上述因素的分析,铀-酸溶液的密度和电导率都与铀浓度、硝酸浓度和温度有关,即铀-酸溶液的密度和电导率是铀质量浓度、硝酸浓度和温度的函数,因此可以假定其数学模型为:

$$\begin{cases} \rho = f(\rho(\text{U}), c(\text{H}^+), t) \\ \kappa = g(\rho(\text{U}), c(\text{H}^+), t) \end{cases}$$

根据密度-电导-温度法测量原理,用 U 型管振荡密度计和无极电导率仪测量铀-酸溶液在不同温度下的密度(ρ)和电导率(κ),其结果列于表 3。根

据实验结果进行多元非线性回归得到如下的数学模型,其中密度回归方程的相关性系数 $r=0.999\ 8$,电导率回归方程的相关性系数 $r=0.997\ 6$ 。

$$\begin{cases} \rho=0.001\ 32\rho(\text{U})+0.030\ 47c(\text{H}^+)- \\ \qquad\qquad\qquad 0.000\ 636\ 69t+1.018\ 66 & (1) \\ \kappa=-0.015\ 33c^2(\text{H}^+)+0.186\ 14c(\text{H}^+)- \\ \qquad\qquad\qquad 0.000\ 106\ 8c(\text{H}^+)\rho(\text{U})+0.000\ 460\ 8c(\text{H}^+)t- \\ \qquad\qquad\qquad 0.000\ 585\ 3\rho(\text{U})+0.005\ 43t+0.063\ 69 & (2) \end{cases}$$

3.7 铀-酸样品测定

配制 8 个已知浓度的铀-酸溶液,测量其密度、电导率和温度,根据测量的密度、电导率和温度,计算出铀质量浓度和硝酸浓度,再跟已知值相比较,计算出相对误差来检验该方法的准确度,结果列于表 4。当铀质量浓度在 50~200 g/L、酸度在 1~4 mol/L 时,该分析方法测量值与已知值之间的相对误差在±5%之间。

表 3 铀-酸溶液在不同温度下的密度和电导率
Table 3 Density and conductivity of uranyl nitrate solution at different temperatures

溶液(Solution)		密度(Density)/(g·cm ⁻³)				电导率(Conductivity)/(S·cm ⁻¹)			
$\rho(\text{U})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{H}^+)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	20℃	30℃	40℃	50℃	20℃	30℃	40℃	50℃
50	1	1.098 6	1.094 6	1.089 9	1.084 4	0.311	0.383	0.428	0.512
100	1	1.165 3	1.160 8	1.155 6	1.149 7	0.278	0.340	0.402	0.458
150	1	1.232 7	1.227 6	1.221 8	1.215 6	0.249	0.307	0.361	0.419
200	1	1.299 5	1.294 2	1.288 4	1.281 8	0.222	0.276	0.333	0.386
50	2	1.131 1	1.126 1	1.120 7	1.114 7	0.454	0.523	0.593	0.656
100	2	1.199 1	1.194 2	1.188 2	1.181 6	0.418	0.482	0.544	0.612
150	2	1.265 3	1.259 5	1.253 1	1.246 1	0.387	0.447	0.513	0.576
200	2	1.330 7	1.324 6	1.317 9	1.310 6	0.346	0.411	0.472	0.517
50	3	1.162 1	1.156 4	1.150 2	1.143 6	0.567	0.639	0.708	0.786
100	3	1.228 8	1.222 6	1.215 8	1.208 6	0.531	0.598	0.674	0.746
150	3	1.295 2	1.288 9	1.281 8	1.274 0	0.482	0.557	0.626	0.677
200	3	1.362 5	1.355 9	1.348 7	1.340 8	0.448	0.507	0.568	0.635
50	4	1.195 3	1.189 1	1.182 3	1.175 1	0.652	0.726	0.811	0.891
100	4	1.260 6	1.254 2	1.247 1	1.239 1	0.597	0.680	0.759	0.814
150	4	1.326 6	1.319 9	1.312 5	1.304 2	0.561	0.625	0.693	0.771
200	4	1.391 4	1.384 5	1.376 9	1.369 4	0.516	0.594	0.634	0.730

表 4 分析样品中铀和硝酸的测量结果

Table 4 Determination results of uranium and nitric acid in samples

No.	$\rho(\text{U})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$c(\text{H}^+)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$\kappa/$ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$t/^{\circ}\text{C}$	$\rho_{\text{cal}}(\text{U})/$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差 (Relative error)/%	$c_{\text{cal}}(\text{H}^+)/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差 (Relative error)/%
1	50	1.5	1.112 2	0.463	30	49.5	−0.9	1.55	3.4
2	54	1.2	1.107 2	0.412	30	53.1	−1.8	1.23	2.9
3	60	1.8	1.128 7	0.529	35	57.8	−3.7	1.84	2.2
4	70	3.5	1.206 2	0.593	20	72.5	3.6	3.43	−2.0
5	83	1.5	1.162 9	0.402	25	86.0	3.6	1.53	2.2
6	90	2.0	1.181 2	0.490	30	91.8	2.0	1.99	−0.7
7	120	3.6	1.255 8	0.663	35	115.7	−3.6	3.50	−2.7
8	180	4.0	1.338 6	0.668	40	173.0	−3.9	3.84	−4.0

4 结 论

(1) 当硝酸浓度固定时,密度随铀质量浓度的增大而显著增大;当铀质量浓度固定时,密度随硝酸浓度的增大而稍有增大,铀质量浓度是密度的主要贡献者;

(2) 当硝酸浓度固定时,电导率随铀质量浓度的增大而逐渐减小;当铀质量浓度固定时,电导率随硝酸浓度的增大而显著增大,硝酸是电导率的主要贡献者;

(3) 温度对密度和电导率都有影响,但温度对电导率的影响程度远大于密度;

(4) 建立了铀质量浓度、酸度和温度与密度、电导率之间的数学模型。当铀质量浓度为 50~200 g/L、硝酸浓度为 1~4 mol/L 时,该分析方法测量值与已知值之间的相对误差在±5%之间。

参考文献:

[1] 任凤仪,周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京:原子能出版社,2006:299-300.

[2] Marchand P. Determination of uranyl nitrate and ni-

tric acid based on in-line density and conductivity measurements[J]. Anal Chim Acta, 1970, 57: 230-232.

[3] Savage D. Some problems in the determination of acidity in nitric acid solutions of plutonium nitrate[J]. Proceedings Society for Analytical Chemistry, 1974, 11 (10): 266-268.

[4] 徐惠民,万明光. 硝酸铀酰溶液中铀和酸的联合测定[J]. 原子能科学技术,1981,15(4):456-459.

[5] 丁安庆,徐惠民,罗星亮. 密度-电导法联合测定硝酸铀酰-硝酸溶液中铀和酸的浓度[J]. 原子能科学技术,1981,15(2):148-154.

[6] 郁建涵,杨武. 电导-密度法联合测定硝酸钍和硝酸的浓度[J]. 原子能科学技术,1979,13(3):257-265.

[7] 尹建国,孟现阳,吴江涛. 高压振动密度计实验系统研制[J]. 工程热物理学报,2012,33(10):1659-1662.

[8] 李志宏,杜娟,马莹. 铝酸钠溶液化学成分实时测量系统设计及应用[J]. 仪器仪表学报,2005,26(10):1019-1026.

[9] 刘权卫,罗中艳,朱海巧. 自动电位滴定法精密测定小量铀[J]. 原子能科学技术,2007,41(5):546-549.