

苦卤中重水含量测定*

周家义

(山东海洋学院海洋化学系)

海洋中水同位素含量(包括重水和重氧水)的测定工作,无论对化学海洋学的理论研究,或者对海水资源的综合利用都具有重要意义。通过大洋及各海域各层海水中水同位素含量变化的调查研究可以有助于确定海洋的地理分区、水团运动速度及海流流向。对各种天然水、海水、冰、雪中水同位素的地理分布和季节变化的研究,可以帮助了解自然界中某些地区水的循环路线和同位素的分馏与富集。

在现代原子能工业中,重水(D_2O)作为中子减速剂是一种十分贵重的原料。但在受控热核反应实现以后,重水即将由目前的辅助性原料转变为热核反应“燃料”——氘的主要原料。海水中含重水约0.015克分子% D_2O ,因为海水储量实际上是无限制的,因而它也就成为无尽的动力源泉。提高原料水中重水含量是降低重水生产成本的重要途径之一;有关报导中曾提出可以利用“食盐母液”作为提浓重水的原料以降低生产成本。

关于海水及各种天然水中重水含量的测定工作,早在1936年前后即已作过较为详尽的研究^[5,6],最近的工作,文献上也有总结性的报导^[4,7]。

我国各地天然水中同位素的分布,也有了详尽的测定^[2],但卤水及苦卤中重水含量的测定工作,则尚未见诸文献。

我们用浮沉子法^[4,8]测定了山东青岛地区、广东湛江地区盐田析盐后苦卤中重水的含量,获得了有意义的结果。这不仅可作为卤水综合利用的参考,而且所确定的方法也有利于海水中重水分布的研究。

一、实验方法

用浮沉子法测定重水含量准确度可达 $\pm 0.2 \gamma$ ^[4](密度单位 $1 \gamma = 10^{-6}$ 克/毫升)。苦卤特点是含盐量高、杂质多、重氧和重氢同时都有富集。为达到高准确度,必须注意除盐时的同位素分馏,氧同位素正常化的保证,水样的反复纯化以及必要的校正因素的考虑等。现将实验所用仪器装备、水样处理及观察设备分述如下:

恒温槽 我们在实验中采用的是双套恒温槽,内外二槽都联有继电器,外槽用电热器和灯泡同时加热,内槽用40瓦灯泡加热并联一调压变压器,以适应不同的室温。内外槽温度相差 $0.2^\circ C$ 。这样的恒温槽即使在冬季室温($10^\circ C$)低于恒温槽温度 $15^\circ C$ 时,也可以控制温度恒定在 $\pm 0.0005^\circ C$ 以内,在我们的测定过程中控制槽温恒定在 $\pm 0.001^\circ C$ 以内。

浮沉子 根据文献^[1]的介绍,我们采用了梭把式浮沉子,考虑到浮沉子升降过程所产

* 杨玉凤同志参加本文实验工作。

生的湍流会影响稳定性,在吹制浮沉子时,作了适当的改动,将梭把上端的短柱取消改吹成 15° 角流线型,下柱保留,尖端磨成 60° , 身長 13 毫米,最大寬度 6 毫米,下端柱長 4 毫米,寬 2 毫米(图 1),浮沉子用 Jena 玻璃吹制,經試驗还比較穩定。

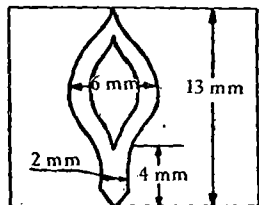


图 1 浮沉子 (Float)

水样及处理提純 我們采用黄海某区海水(远岸水深 5 米)作为标准。以胶州湾青島地区盐田苦卤(山东省輕工业厅制盐研究所供給)及广州湾湛江地区盐田苦卤(广东省湛江海水綜合利用研究所供給)作为样品进行測定。山东苦卤比重为 1.240 相当于 28.0°Bé 。广东苦卤比重为 1.260 相当于 29.7°Bé 。

首先取苦卤进行蒸餾以除去盐分,蒸至瓶中殘液不再减少时停止加热。傾出殘液置蒸发皿中灼热至干,計算殘液中水分重量,以后每次取苦卤样品进行首次蒸餾时,都根据殘液中水分重量按 3:2 弃去头尾的比例計算出开始应弃去的餾出液重,并在开始蒸餾时弃去,以减少因分餾而产生的誤差。标准水和样品水都同时用二氧化碳 ($\text{CO}_2\text{-NaHCO}_3$) 平衡法^[1]交换 O^{18} 使氧同位素正常化,然后用 $\text{KMnO}_4\text{-BaO}$ 和 $\text{KMnO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ 先后二次共沸迴流(每次 6—8 小时)和四次蒸餾,进行水样的純化,每次蒸餾按 3:2 弃去少量头尾,蒸餾器和冷凝器采用文献^[1,4]介绍的式样,后二次蒸餾器皿用 Jena 玻璃吹制。提純后水样純度用电导仪检查,水样比电导一般在 2.5×10^{-6} 欧姆⁻¹厘米⁻¹左右,个别样品达 $3\text{—}4 \times 10^{-6}$ 欧姆⁻¹厘米⁻¹。实验証明比电导在 4×10^{-6} 欧姆⁻¹厘米⁻¹以下的水样,其測定重复性都很好,可认为符合純化要求。

观察装置 将水样 10 毫升置于 Jena 玻璃吹制的浮沉管中(图 2),在相距 1.14 米处用测高仪观察,观察浮沉子移动的区域固定在距水面 4 厘米和 4 厘米 + 1.5 厘米之間的区間,永远在同一高度同一方向观察,借以避免在观察方向及高度上玻璃缸壁及水的厚度不同而引起的观察誤差,浮沉子的挪动用鍍絲帮助。

根据文献^[3]介绍,观察浮沉子升降区域設在水柱下 1 厘米和 $1 + 0.694$ 厘米之間的区間,我們試驗結果:在进行下降測定时,由于鍍絲挪动使浮沉子产生了振动,在下降时速度不够穩定,測定重現性也不够理想,下降和上升的点不容易在一条直綫上。观察区域改設在液柱中部后,减少了挪动浮沉子时的影响,使測定結果較为穩定,重現性也較好。

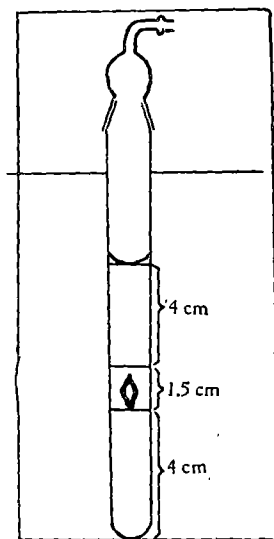


图 2 观察装置 (Observation apparatus)

二、測定結果

1. 測定校正及計算^[4,8]結果见图 3、4、5 及表 1、2。实验結果表明:海水經自然蒸发析出氯化鈉后,苦卤中重水含量获得了預期的富集的效果。山东苦卤(28.0°Bé)样品密度較标准海水高出 4.208γ , 相当于 0.0037 克分子% D_2O , 如标准海水中重水含量以 0.0154 克分子% D_2O 計則山东苦卤 (28.0°Bé) 中重水含量为 0.0191 克分子% D_2O , 較标准海水高出 24.03% 。广东苦卤 (29.7°Bé) 样品密度較标准海水高出 6.250γ , 相当于 0.0058 克分

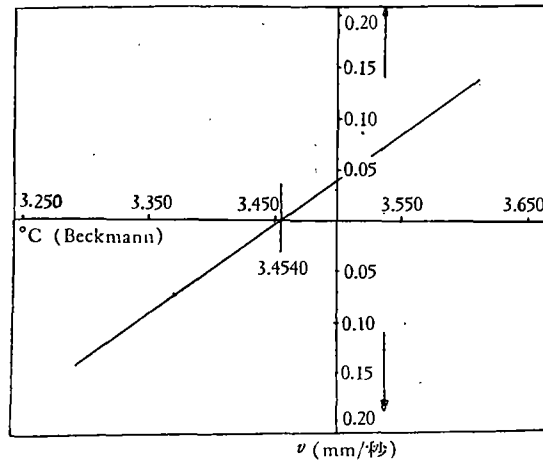


图3 标准海水测定 (Determination of standard sea water)

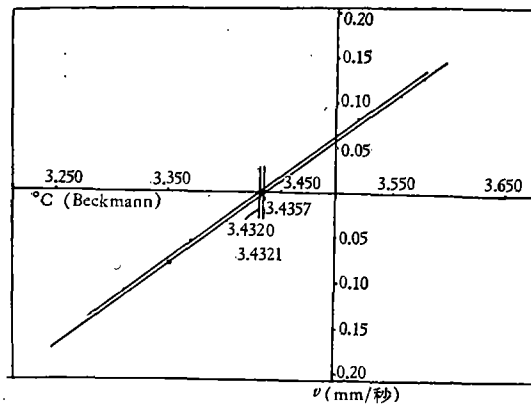


图4 山东苦卤 (28.0° Bé) 测定
[Determination of Shantung bittern (28.0° Bé)]

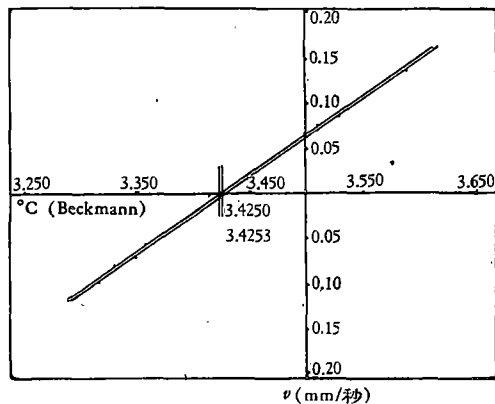


图5 广东苦卤 (29.7° Bé) 测定
[Determination of Kwangtung bittern (29.7° Bé)]

表1 实 驗 結 果
Table 1. Experimental Results

A. 标准海水测定结果

1) 测定日期	2) 浮沉子	3) 比电导 (欧姆 ⁻¹ 厘米 ⁻¹)	4) 浮定 温 度 °C	5) 浮定温度°C (Beckmann)	6) 室温 °C	7) 大气压 (mm)	8) 浮定温度 (校正)	9) 浮定温度 (平均)
1961.12.15	J 1	2.6×10^{-6}	22.8	3.4540	7	761.15	3.4489	3.4490
1962. 2.27	J 1	4×10^{-6}	22.8	3.4540	8	766.7	3.4492	

B. 山东苦卤 (28.0°Bé) 测定结果

1962. 1.18	J 1	2.5×10^{-6}	22.9	3.4321	16.5	762.8	3.4301	3.4303
1962. 1.22	J 1	4×10^{-6}	22.9	3.4320	16.5	763.3	3.4300	
1962. 2.26	J 1	2.4×10^{-6}	22.9	3.4357	7.5	760.6	3.4308	

C. 广东苦卤 (29.7°Bé) 测定结果

1962. 2.1	J 1	1.3×10^{-6}	22.9	3.4253	10	762.6	3.4211	3.4210
1962. 2.4	J 1	2×10^{-6}	22.9	3.4250	10	769.8	3.4208	

A. Standard Sea Water.

B. Shantung Bittern (28.0° Bé).

C. Kwangtung Bittern (29.7° Bé).

1) Date of Determination; 2) Float; 3) Specific Conductivity (Ohm⁻¹ cm⁻¹); 4) Flotation Temperature °C; 5) Flotation Temp. °C (Beckmann); 6) Room Temp. °C; 7) Atmospheric Pressure (mm); 8) Flotation Temp. (Correct); 9) Flotation Temp. (Average).

表2 計 算 結 果

Table 2. Calculation results

1) 水 样	2) 浮定温度°C (Beckmann)	3) Δ°C	4) Δd(γ)	5) Δ克分子% D ₂ O	6) 克分子% D ₂ O
7) 标准海水	3.4490	—	—	—	0.0154
8) 山东苦卤 (28.0°Bé)	3.4303	0.0187	4.208	0.0037	0.0191
9) 广东苦卤 (29.7°Bé)	3.4210	0.0280	6.250	0.0058	0.0212

1) Water Sample; 2) Flotation Temp. °C (Beckmann); 3) Δ°C—Temp. difference; 4) Δd(γ)—Density difference; 5) ΔMole% D₂O; 6) Mole % D₂O; 7) Standard sea water; 8) Shantung bittern; 9) Kwangtung bittern.

表3 升降速度与温度間直綫性关系范围(1960年5月)

Table 3. Range of Linear Relation between Temp. and Float Velocity

1) 水 样	2) 浮 沉 子	3) 浮定温度°C	4) 温度范围°C	5) 速度范围 毫米/秒
6) 标准海水(南海)	P 1 号	24.00	±0.33	±0.26
7) 山东卤水 (25.8°Bé)	P 1 号	24.20	±0.31	±0.26
8) 山东苦卤 (30.5°Bé)	P 1 号	24.20	±0.32	±0.23

1) Water sample; 2) Float; 3) Flotation Temp. °C; 4) Temp.-range °C; 5) Velocity range (mm/sec); 6) Standard sea Water; 7) Shantung brine; 8) Shantung bittern.

子 % D₂O 其重水含量为 0.0212 克分子% D₂O, 較标准海水高出 37.66%。

2. 浮沉子升降速度与温度間直接性关系的范围。1960年5月間我們用 Pyrex 玻璃吹制的 P-1 号浮沉子对南海海水、山东卤水(25.8° Bé)及山东苦卤(30.5° Bé)进行了浮沉

子升降速度与温度間直綫性关系范围的測定。采用流綫型梭把式浮沉子,观察区域固定在液柱中部。获得了較大的直綫性关系的温度范围和速度范围。試驗結果列于表 3。温度范围 $\pm 0.33^{\circ}\text{C}$, 速度范围 ± 0.26 毫米/秒。

三、討 論

1. 比較山东苦卤与广东苦卤样品的測定結果,可以看出:广东苦卤中重水含量有更多的富集(虽然二者 $^{\circ}\text{Bé}$ 不尽相同但密度差仍旧是显著的)。这与青島、湛江两地的緯度差异(湛江——北緯 21° , 青島——北緯 36°)而引起的蒸发差异所应导致的預期結果是一致的。这一情况与前人对海水測定的結果^[2,9]——海水密度随緯度增加而降低——亦相吻合。

2. 样品水与标准水的密度差証明:海水經自然蒸发析盐后,重水含量获得了預期的富集的效果, 30°Bé 左右的盐田苦卤,重水含量比原料海水($3-4^{\circ}\text{Bé}$),高出 $30-40\%$ (如繼續灘晒到 $35-38^{\circ}\text{Bé}$, 华南地区預計可接近 50%)。如将此苦卤中淡水提出作为富集浓重水的原料,則肯定可以减少初步富集的装备、降低浓重水的生产成本。我国沿海各地海盐生产的工艺流程中絕大多数都是利用 30°Bé 盐田苦卤去提制光卤石,其中水分随其逸去未加利用。按析出一吨食盐同时析出 $0.6-1$ 吨苦卤計,全国年产海盐如系 $1,200$ 万吨,則可以利用的苦卤就有 $800-1,200$ 万吨,对提制重水來說这是很可贵的原料,从中可生产几百吨浓重水。然而这些苦卤十分分散,看来缺乏集中起来加以利用的現实可能性,但如果考虑到改变海水綜合利用工艺流程,并将多温蒸发提制化工产品部分設計成工厂化,以利用其中水分,这样在盐田集中的海盐产区(例如几十万吨)少量生产中等浓度的重水是有其可能性的。高浓度的苦卤可以作为提制浓重水的原料。本实验的測定結果为海水卤水綜合利用提供了有价值的資料。

3. 实验条件中,水样純化是最重要的环节,我們起初用 KMnO_4-BaO 一次共沸迴流,以氧化杂质。多次实验表明:即使迴流超过 10 小时,仍然不能达到純化要求,比电导皆高于 10^{-5} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。后改用 KMnO_4-BaO , $\text{KMnO}_4-\text{P}_2\text{O}_5$ 先后二次共沸迴流(每次 $6-8$ 小时)才解决了純化要求的問題,看来可能是苦卤中碱性杂质含量較多的緣故。最后二次用 Jena 蒸餾器皿蒸餾水样时的速度掌握也十分重要,我們的經驗是愈慢愈好,絕不能让飞沫跳入接受器内,蒸餾 40 毫升样品水以不少于二小时为宜。

4. 誤差:本实验中蒸餾时造成的同位素分离采用 $3:2$ 弃去餾出液头尾的办法来消除,貝克曼温度計露出水面部分 (2°C) 加以室温校正,压力对温度計水銀球及对浮沉子的影响未进行校正(測定过程中大气压变化不超过 10 毫米),測定时恆温槽温度控制在 $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 以内,浮定温度測定精密度在 $\pm 0.0005^{\circ}\text{C}$ 以内,綜合以上誤差因素,本实验最大誤差为 $\pm 0.6\%$ 。

摘 要

1. 我們用浮沉子法测定了胶州湾青島地区及广州湾湛江地区盐田析盐后苦卤中重水的含量,山东苦卤比重为 1.240 相当于 28.0°Bé , 广东苦卤比重为 1.260 相当于 29.7°Bé , 并用黄海某区海水作为标准进行比较。所有測定都在用 $\text{CO}_2-\text{NaHCO}_3$ 平衡法使氧同位素正常化以后进行的。实验中采用了流

綫型梭把式浮沉子,并使浮沉子升降区观察范围設在液柱中部,获得了較大的浮沉子升降速度与溫度間直綫性关系的范围。溫度范围 $\pm 0.33^{\circ}\text{C}$ 。速度范围 ± 0.26 毫米/秒。

2. 測定結果表明: 山东苦卤 (28°Be) 密度較标准海水高出 4.208γ 相当于 0.0037 克分子 % D_2O , 重水含量較标准海水高 24.03% 。广东苦卤 (29.7°Be) 密度較标准海水高出 6.250γ , 相当于 0.0058 克分子 % D_2O , 重水含量較标准海水高 37.66% 。

3. 比較广东与山东二份样品測定結果, 可以看出广东苦卤中重水含量有更多富集 (虽然二者 $^{\circ}\text{Be}$ 不尽相同, 但密度差仍旧是显著的)。这与湛江、青島两地的緯度差异 (湛江——北緯 21° , 青島——北緯 36°) 而引起的蒸发差异所应导致的預期結果是一致的。

4. 样品水与标准水的密度差証明海水經自然蒸发析出氯化鈉以后, 重水含量获得了預期的富集效果。高浓度的苦卤可以作为提取浓重水的原料, 为海水卤水綜合利用提供了有价值的資料。

本文在实验过程中曾得到张青蓮教授的支持与鼓励, 并承审閱初稿, 敬致謝忱。李法西副教授亦对本文提出宝贵意見, 作者表示感謝。

参 考 文 献

- [1] 张青蓮, 1959. “重水分析法的研究”北京大学学报自然科学 6 增刊。
- [2] 张青蓮、尹 昭、张先祿, 1959. 我国若干天然水中的同位素分布。科学記錄新輯, 3.10 p. 402—404。
- [3] 张青蓮、高 滋、黄春輝, 1956. 重水分析用浮沉子的升降速度与溫度間的关系。化学学报 22 (3): 234。
- [4] Шатенштейн, А. И. 1957. Изотопный анализ воды. Изд. АН СССР.
- [5] Riesenfeld E. H. und Chang T. L. (张青蓮) 1936. Über die Verteilung der schwerem Isotopen auf der Erde. *Deut. Chem. Ges. Ber.* 69; 1308—1310.
- [6] Riesenfeld E. H. and M. Tobiank, 1935. Der Gehalt an schwerem wasser im Krystall wasser von Mineralian II. *Deut. Chem. Ges. Ber.* 68: 1962—1969.
- [7] Rankama K., 1954. *Isotope Geology*. Pergamon Press, London.
- [8] Kirshenbaum, I., 1951. *Physical properties and Analysis of Heavy water*. McGraw Hill.
- [9] Green. C. H. and R. J. Voskuyl, 1939. The Deuterium protium Ratio. I. The Densities of Natural Waters from Various Sources. *J. Am. Chem. Soc.* 61: 1342.

THE DETERMINATION OF HEAVY WATER CONTENT IN BITTERN

CHOW CHIA-YI

(*Department of Oceanological Chemistry, Shantung College of Oceanology*)

(ABSTRACT)

1. The deuterium contents of two bittern samples obtained from Chiaochou Bay in Tsingtao Locality and Kwangchou Bay in Chenkiang Locality were determined by float method. Sp. gr. of Shantung sample is 1.240 (28.0° Be') and that of Kwangtung sample is 1.260 (29.7° Be'). A sample from Yellow Sea was chosen as a standard for comparison.

All determinations were carried out after normalization of O^{18} in the sample by means of $CO_2-NaHCO_3$ equilibrium method. In experiments employing a stream-lined spindle-shaped float and setting the observation region of floating in the middle portion of liquid column, therefore, a larger range of linear relation between temperature and velocity (rising or falling) of float is obtained, that is, temperature range is $\pm 0.33^\circ C$ and the velocity range is ± 0.26 mm/sec.

2. Determined results show that the density of Shantung bittern sample (28° Be') is 4.208 γ higher than that of standard sea water sample, that is, the D content of Shantung bittern is 0.0037 mole % D_2O higher than that of the standard (Corresponding to 24.03% of D content of standard sea water sample), the density of Kwangtung bittern sample (29.7° Be') is 6.250 γ higher than that of the standard, that is, the D content of Kwangtung bittern is 0.0058 mole % D_2O higher than that of the standard (Corresponding to 37.66% of D content of standard sea water sample). The max. experimental error is $\pm 0.6 \gamma$.

3. Comparing the determined results of these two samples from Shantung and Kwangtung we can see that the Kwangtung sample is more abundant in heavy water content (through ° Be' of two samples are not entirely the same, the density difference is still apparent). This agrees with the expected results caused by the evaporation difference which is due to the latitudinal difference between the two localities (Chenkiang situated at 21° north latitude and Tsingtao at 36° north latitude).

4. The density difference between sample water and standard water shows that after solar evaporation of sea water and salting out of sodium chloride the D content in bittern is concentrated as expected. Thus, highly concentrated bittern may be used as raw material for production of heavy water—a valuable information for the comprehensive utilization of sea water and bittern.