



论文

化学种态分析软件 CHEMSPEC(C++)及其应用

朱建波^①, 王祥云^①, 陈涛^{①②}, 刘春立^{①*}^① 北京分子科学国家实验室; 放射化学与辐射化学重点学科实验室; 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871^② 华北电力大学核科学与工程学院, 北京 102206

*通讯作者, E-mail: liucl@pku.edu.cn

收稿日期: 2011-11-28; 接受日期: 2012-01-13; 网络版发表日期: 2012-02-17

doi: 10.1360/032011-775

摘要 我们采用 C++语言编写了一款具有图形界面的化学种态分析软件 CHEMSPEC (C++)。本文主要介绍了该程序的原理和结构, 图形界面的使用, 最后采用了几个实例来说明该软件可以解决什么问题。结果表明, CHEMSPEC(C++)可视化程序使用方便, 计算结果良好。该程序可用于计算部分关键放射性核素在水岩体系中的种态。

关键词C++语言
化学种态分析软件
CHEMSPEC
图形界面

1 引言

长期以来, 环境放射化学工作者在核素在环境介质中的吸附、扩散和迁移行为方面做了大量的实验室和野外研究工作, 然而, 由于实验条件的限制, 实验室和野外研究只能回答某种核素的表观行为, 而无法很好地回答这些核素在水岩体系中的吸附和扩散与其种态之间的关系。尽管近年来各种光谱分析技术的应用可以在一定程度上解释核素在环境介质(土壤或岩石的主要组成矿物)吸附后的主要表现价态和吸附形式(内界吸附或外界吸附, Inner sphere sorption or out sphere sorption), 但仍然无法确定核素的种态与表观参数之间的关系。为解决好这一问题, 地球化学工作者, 如美国劳伦斯伯克利国家实验室的 WOLERY TJ 等, 相继开发了用于预测环境污染物在地下水中的种态分析的程序^[1]。这些程序的问世和逐步完善, 为环境化学工作者带来了极大的方便。人们可以利用这些程序计算特定元素在特定条件下的主要存在种态, 计算结果与实验室研究或现场实验研究结果相结合可在一定程度上较深入地解释实验现象, 使研究人员能够更加深入地理解相关核素的环境化学行为。这些程序是根据相对比较成熟的化

学原理, 建立相应的数学模型, 进而编写相应的计算机程序, 利用计算机强大的运算能力, 得到预期结果。

目前, 国外公开发表的化学种态分析软件多达数十个^[2, 3], 被广泛使用的有 EQ3/6, PHREEQC^[4], MINTEQA2^[5], GEM^[6], GWB^[7], CHESS^[8], WATE-Q4F^[9], CHEAQS Pro^[10], JESS^[11]等。由于化学种态分析软件在计算的过程中需要依赖一些常数, 而这些常数往往具有地域性, 也就是说, 根据某一特定区域地下水的化学特性而研发的一款软件, 在另外一个区域的适应性将会受到质疑。也正是这个原因, 国外相继开发了上述不同的软件。我国拟在 21 世纪中叶建造高放废物地质处置库, 与此同时, 我国的一些核设施也面临退役治理的要求。因此, 编写适合我国特定场址特性的种态分析软件是我国科研人员义不容辞的责任。为此, 北京大学的王祥云教授等于 2009 年采用 Fortran 语言编写了化学形态分析软件 CHEMSPEC。陈涛、孙茂等利用该软件分别计算了镅和镎在特定场点地下水中的溶解度, 计算结果与实验结果吻合良好。这在一定程度上验证了该程序的实用性^[12, 13]。进一步地, 为了方便国内的用户可以使用该类软件, 我们采用 C++语言又编写了一款新的

具有图形界面的化学种态分析软件, 为了充分体现王祥云教授等的贡献, 我们沿用原来软件的名称 CHEMSPEC, 但是为了区别, 我们将新软件命名为 CHEMSPEC(C++)。

2 程序原理^[14]

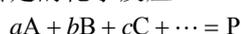
2.1 一些概念和表示

2.1.1 组分(基本物种)和物种

在组成不同的溶液中有不同的阴、阳离子或化合物, 这里称其为物种。例如, 在 $\text{Am}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.01 \text{ mol/L}$ Na_2CO_3 溶液中, 可能存在以下 19 个物种: H^+ , Na^+ , HCO_3^- , NO_3^- , Am^{3+} , H_2O , OH^- , CO_2 , CO_3^{2-} , NaCO_3^- , NaHCO_3 , NaOH , AmOH^{2+} , $\text{Am}(\text{OH})_2^+$, $\text{Am}(\text{OH})_3$, AmNO_3^{2+} , AmCO_3^+ , $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$, $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ 。其中 $a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} = K_w$ (水的活度积), CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 及 CO_2 (即“ H_2CO_3 ”)通过两个酸常数 K_{a1} 和 K_{a2} 相联系, 10 个配合物的活度可分别由其组成成分的活度表示, 如 $a_{\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-} = \beta_2 a_{\text{Am}^{3+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}^2$, 因此, 这 19 个物种中有 13 个物种的活度可以用其余 6 个物种的活度来表示。我们将可以表示整个溶液体系的最少物种称作组分, 其余可以用基本物种表示的则称物种。

2.1.2 平衡常数

对于任意给定的化学反应

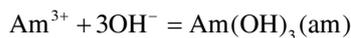


热力学平衡常数 K 为

$$K = \frac{\{\text{P}\}}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b \{\text{C}\}^c \dots} = \frac{[\text{P}]}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b [\text{C}]^c \dots} \times \frac{\gamma_{\text{P}}}{\gamma_{\text{A}}^a \gamma_{\text{B}}^b \gamma_{\text{C}}^c \dots} \quad (1)$$

上式中, $\{\}$ 表示活度, $[\]$ 表示浓度, γ_{X} 为物种 X 的活度系数。a, b, c, ... 为化学计量系数。一个包含 n 个组分的数据库, 它的 m 个物种的化学计量系数可以构建一个 $m \times n$ 矩阵, 称为化学计量(系数)矩阵。

对于沉淀-溶解平衡, 例如 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})(\text{am})$ 表示无定形)的生成反应:



$$K = \frac{\{\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})\}}{\{\text{Am}^{3+}\} \{\text{OH}^-\}^3} = \frac{1}{\{\text{Am}^{3+}\} \{\text{OH}^-\}^3}$$

H_2O 和纯固相 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ 的活度按定义等于 1。 $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ 溶度积常数 $K_{\text{sp}} = 1/K$ 。

平衡常数与温度和压力有关。数据库中列出了

各个物种在标准状态(25 °C, 0.1 MPa)下的 $\log K$, 而其他温度下的 $\log K$ 按下式计算:

$$\log K(T) = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T + \frac{E}{T^2} \quad (2)$$

(2)式中, A, B, C, D, E 为对应化合物的常数。如果数据库中某化合物系数(A, B, C, D, E)可用, 但是有相应的 ΔH 值, 则 $\log K$ 可用公式(3)计算:

$$\log K(T) = \log K(T_0) - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \frac{\Delta H}{R \ln(10)} \quad (3)$$

或者由几个已知温度下的 $\log K(T)$ 用抛物线内插法来计算。如果数据库中只有 25 °C 下的一个数据可用, 程序对其他温度下的 $\log K$ 则用 25 °C 的数据代替, 显然这会带来一些误差, 因此需要我们慎重对待计算结果。

2.1.3 离子活度

离子的活度系数用 Debye-Hückel 公式计算:

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}} + b\mu \quad (4)$$

上式中, μ 为离子强度。

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (5)$$

上式中, c_i 和 z_i 为 i 离子的浓度和电荷。常数 A 和 B 与温度有关。A 和 B 与温度的关系为二次函数 $\alpha + \beta T + \gamma T^2$, CHEMSPEC(C++) 利用事先拟合出的两套系数计算 25 °C 以外的 A 和 B。

当数据库中某离子无 A 和 B 两个参数可用时, CHEMSPEC(C++) 用 Davies 公式(6)计算活度系数,

$$\log \gamma_i = - \frac{0.5115 z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0.24\mu \quad (6)$$

中性物种的活度系数用下式计算:

$$\log \gamma_i = \alpha\mu \quad (7)$$

上式中 $\alpha = 0.1$ 。CHEMSPEC(C++) 处理的体系为稀溶液, 水的活度 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, 活度系数用(8)式计算,

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.0017 \sum_i c_i \quad (8)$$

式(8)对所有溶质求和。

2.1.4 质量平衡方程

组分 i 的质量平衡方程为

$$C_i = [X_i] + \sum_{j=1}^m s(j,i)c_j \quad (9)$$

上式中 $[X_i]$ 为游离组分 i 的浓度, c_j 为物种 Y_j 的平衡浓度, $s(j,i)$ 为在1 mol物种 Y_j 中包含组分 i 的摩尔数, 即组分 i 在物种 Y_j 中的化学计量系数.

$$c_j = \frac{\{Y_j\}}{\gamma_j} \quad (10)$$

$$\{Y_j\} = K_j \prod_i \{X_i\}^{s(j,i)} \quad (11)$$

2.2 计算原理

从公式(10)及(11)可知, 质量平衡方程一般是高阶代数方程. 若体系有 n 个组分, 可以写出 n 个质量平衡方程, 解此 n 个质量平衡方程组成的方程组, 可以求出 n 个游离组分的浓度, 由它们的活度系数进而计算出它们的活度, 通过(11)式计算出各物种的活度, 除以各自的活度系数, 即得到各物种的浓度.

求出各游离组分和各物种的浓度后, 重新计算离子强度和活度系数, 然后进行下一轮的质量平衡方程组求解, 如此迭代地进行, 直至离子强度自洽, 即是前后两轮计算出的离子强度的差值满足我们设定的精度.

2.3 程序的优化措施

由于程序的初值和终值往往差别较大, 在迭代的过程中, 完全采用公式计算会出现很多意想不到的错误. 在程序测试的过程中, 我们对发现的错误进行了相应的校正和优化.

在程序计算的过程中, 还会出现一些无意义的值, 例如, 平方根号下出现了负值, 分母等于零, 这些情况会使程序立即崩溃.

程序也会出现偏离正常值很多的情况, 例如, 在迭代的过程中, 有些离子的活度系数远大于1, 有些物种的浓度为负值, 或是变成了很大数量级的值, 这时, 说明程序已经偏离了收敛的趋势, 为此, 我们采用了随机的算法, 在一定的数值范围内, 为其随机产生一个合理的值, 然后继续计算, 这样就保证了程序可以最大程度地得到一个收敛的结果.

3 程序的图形化界面

为方便用户的使用, 我们对程序进行了可视化处理.

3.1 前端界面

像FREEQC一样, CHEMSPEC(C++)也有图形界面, 用户可根据界面的提示, 方便、快捷地使用该程序, 大大减少了学习使用软件的时间.

下面简要的介绍一下程序的前端界面.

启动程序后, 会出现如图1所示的界面. 该界面最主要的部分是名为“条件设置”的一个菜单栏. 此菜单包含两种类型的选项. 第一类是对话框选项, 如温度压强、pH值等. 点击这些选项后, 会相应地弹出一个对话框, 用户可根据提示输入相应的数据. 第二类是命令选项, 如计算、画图等. 点击这些选项后, 程序会直接进入运行状态, 执行计算、画图的命令.

现以第五项“组分输入”为例, 介绍对话框菜单项的具体使用. 点击选项“组分输入”, 即会弹出如图2所示的对话框. 由于此时表格没有数据, “编辑”和“删除”处于非激活状态, “添加”按钮则一直处于激活



图1 程序的前端界面

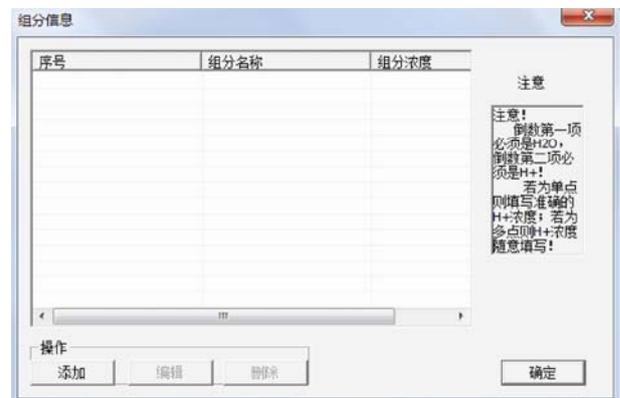


图2 组分信息显示框

状态.

点击图2中的添加按钮,则会弹出一个新的对话框,如图3所示.

根据图3中输入框的提示,输入相应内容,点击确认,即可添加一个新的组分.如图4所示.

此时,图中的表格出现了组分,若点击鼠标选定相应的组分,“编辑”和“删除”两个按钮则被激活,如图5所示.

“编辑”按钮可以编辑已加入的条目,而“删除”按钮可以删除其中的一个条目.

当所有的内容都输入完毕,则点击“计算”菜单项,程序开始计算.

当程序计算完毕时,会弹出一个对话框,如图6所示,提示计算已经完成.

3.2 后台图形界面

当计算完毕之后,数据会被自动保存在文档中.



图3 组分输入框



图4 输入组分后的组分信息框

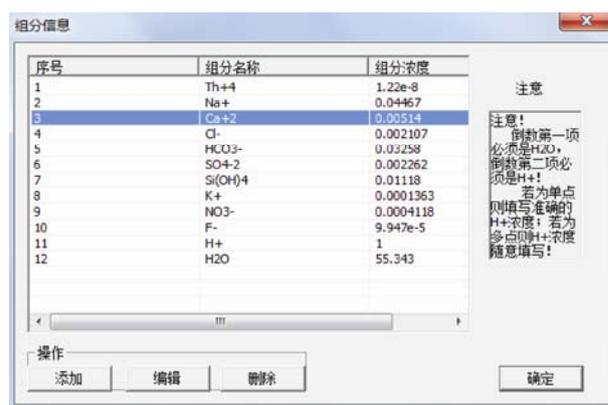


图5 编辑和删除功能的使用



图6 提示结束对话框

用户可以根据文档中的计算结果,采用专业的画图软件如 Origin 来绘图,但是,计算出来的数据量往往非常大,人工输入数据来绘制图形的方法不仅耗费大量的时间,且很容易在输入时发生错误.

为了有效地解决上述问题,我们又开发了绘图的功能,和程序结合在一起.在图1中,有一个菜单项为“感兴趣组分”,用户可以在此填写感兴趣的组分,当计算完毕后,用户只需点击图1中的“画图”菜单项,程序会自动读取已保存的文档数据,画出感兴趣组分对应的所有物种在不同 pH 下的种态分布图,如图7所示.

如图所示,横坐标表示 pH,纵坐标表示物种在初始组分总浓度中所占的百分比,为了区分,每个物种的颜色是不一样的.在图形的左侧,会给出各个物种的名称,并对应于相应的颜色.

3.3 方便用户的措施

为了方便用户,程序会自动生成一些表单.

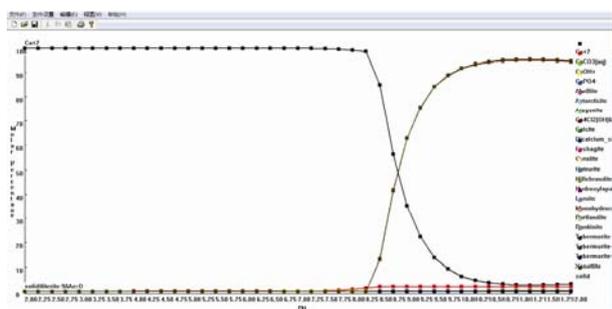


图7 后台输入图形

(1) 在用户输入所有初始参数后, 自动生成一个 input.txt 文件, 记录用户输入的初始化数据。

(2) 在计算完毕后, 程序会生成一个 result.txt 文件, 记录程序生成的最终结果, 包含各个物种在各个 pH 下的浓度值。

4 程序的结构和算法

4.1 程序的结构

程序的计算流程如下:

(1) 启动软件, 根据前端图形界面提示输入相应的初始数据, 点击计算后, 程序会生成一个 input.txt 文件。

(2) 程序开始计算, 首先计算溶液的离子强度 I_{old} , 各个物种的平衡常数 K_{old} , 活度系数 γ 作为计算初始值, 用来启动下一步的计算。

(3) 此时, 解冻氧化态。根据上面的原理建立相应高次方程组。根据(2)中的初始值启动方程(此时各个组分的浓度为未知数), 利用相应的算法求解, 得到各个组分的浓度。

(4) 根据(2)和(3)中的数据, 计算出新的离子强度 I_{new} , 并将 I_{new} 的值赋给 I_{old} , 计算活度系数和物种的浓度。

(5) 此时, 冻结氧化态。开始计算沉淀-溶解平衡。

(6) 程序计算各个物种的饱和指数(SI), 若有些物种的 SI 大于零, 则说明有沉淀产生, 应该在计算上移除一定的沉淀量, 然后重新计算。另外一种情况是, 有些物种的 SI 小于零, 但是这些物种在计算上被移除过一部分沉淀, 则说明原先移除的沉淀过多, 从而导致现在的 SI 小于零。此时应该在计算上把原先移除的沉淀的一部分再加入进来, 然后重新计算。

(7) 若发生第(6)项中的情况, 则根据相应的沉淀-溶解策略来计算。然后重新跳转到 3 开始新的迭代计算。

(8) 若未发生(6)中的情况, 比较 I_{old} 和 I_{new} , 若两者之差满足我们设定的精度 eps, 则计算成功, 程序运行结束。

(9) 若新旧离子强度之差不满足相应的精度, 则跳转到(2), 继续进行迭代。

(10) 若成功, 程序会自动生成一个 result.txt 文件, 点击“画图”菜单项, 程序会画出感兴趣组分对应的物种的种态分布图。

4.2 程序的模块及其算法策略

4.2.1 求解非线性方程组的算法

求解高次非线性方程组, 是程序的核心部分之一, 算法的好坏直接影响到程序的质量。遗憾的是, 迄今为止, 没有一个算法可以完全解决这个问题。各个化学种态软件使用不同的算法, 并在所用的算法的基础上, 加上各自的一些改进。与其他化学种态分析软件相比, CHEMSPEC(C++)的算法有如下特点。

(1) 采用了四种算法, 当一种算法失败时, 自动跳转到另一种算法。首先调用 Newton-Raphson 法, 在多数情况下, 都能快速收敛, 得到合理的解。如果不收敛, 程序自动调用最速下降法求解, 该法对初值要求较宽, 但收敛比较慢。如果仍不收敛, 程序自动调用阻尼最小二乘法(Levenberg-Marquardt 算法)。若 L-M 算法失败, 则跳转到遗传算法。

(2) 首次采用了优化算法。优化算法的优点是对初值的要求较低, 可以最大程度的使程序得到正确的计算结果。

4.2.2 处理沉淀-溶解平衡的策略

化学反应可能会产生沉淀。由于沉淀已不是溶液的一部分, 所以必须考虑沉淀生成的情况并将沉淀量移除, 以保证程序计算结果的正确性。

我们的策略是这样的: 每次迭代后, 程序可以得到各个离子的浓度, 以及活度系数。据此可以求出各个物种离子的活度积, 根据下述公式求出各个物种的饱和指数。

$$SI = \log(IAP / K_{sp})$$

其中, IAP 为离子活度积, K_{sp} 为溶度积常数。若 $SI < 0$,

说明此物种未达到饱和; 若 $SI = 0$, 说明此物种恰好达到饱和; $SI > 0$, 则说明此物种已产生沉淀.

找出 $SI > 0$ 的所有物种, 并将其加入到一个表格中. 为提高效率, 减少运算次数, 我们先找出 SI 最大的那个物种, 并移除一定比例的沉淀, 将移除的沉淀量记录到表格中, 并重新计算. 在下一轮中, 查找表格, 若发现表格中有移除沉淀量大于 0 的物种现在的 SI 小于零了, 则说明原来移除的太多了, 需要再溶解一定比例的沉淀, 并将其变化反应在表格中.

按照上述步骤反复计算, 直到所有可能生成沉淀的物种的 SI 都不大于 0, 此时, 沉淀-溶解平衡即达到真正的“计算上”的平衡.

4.2.3 处理氧化还原反应的策略

在既有氧化还原反应, 又有沉淀生成的情况下, 我们采取“冻结”和“解冻”氧化态的策略. 程序首先解冻氧化态, 即当程序调用 KERN 计算平衡组成时, 容许所有可能的氧化还原反应发生; 之后程序冻结所有的氧化态, 调用 DEPOSI 计算沉淀-溶解平衡; 之后再解冻氧化态, 调用 KERN 计算包括氧化还原反应的平衡浓度; 然后再次调用 DEPOSI. 如此反复, 直至体系达到热力学平衡. 这样就避免了同时计算氧化还原和沉淀反应所带来的复杂性.

5 和其他同类程序的比较

CHEMSPEC(C++)是国内第一款采用 C++ 语言编写、具有完善的图形界面和图形输出的化学种态分析软件. 与国外的软件相比, CHEMSPEC(C++)在后台图形输入上实现了突破, 把化学计算和画图结合在一起, 大大方便了用户. 经过我们的测试比较, CHEMSPEC(C++)在性能上与国外同类软件相当.

6 应用分析

当程序计算不存在沉淀和氧化还原反应时, 是最为简单的情况, 此时, CHEMSPEC(C++)计算的成功率最大. 当存在沉淀和氧化还原反应时, 计算模型的复杂度会急剧增加, 由于程序本身是靠收敛来求解的, 而不是像一次方程式那样可以直接求解出绝对精确的值, 所以当模型变复杂时, 程序对收敛的控制力就变得越来越弱, 很可能难以收敛, 必须加入合

适的优化手段来增加收敛的可能性. 下面分别以发生沉淀溶解反应和氧化还原反应的两个实例来分析和验证 CHEMSPEC(C++).

6.1 多种沉淀发生情况下的种态分析

某种含 Am 的溶液的初始状态如表 1 所示.

我们用 CHEMSPEC(C++)计算在 25 °C, 0.1 MPa 的标准条件下, 溶液的物种在各个 pH 值下的种态分布情况.

首先, 我们以 Am^{3+} 为感兴趣物种, 计算结束后, 点击画图, 即可得到 Am^{3+} 的相关物种的种态分布, 如图 8 所示.

同样的, 我们以 HPO_4^{2-} 和 HCO_3^- 为感兴趣物种, 待计算结束后, 可分别得到相应的物种的分布, 如图 9 和图 10 所示.

6.2 CHEMSPEC(C++)和 CHEMSPEC 计算结果的比较

我们采用表 1 所展示的溶液来计算 pH 7.0 时溶液的种态分布. 结果如表 2 所示, 其中, 每个元素对应于多个相关的物种, 这里列出的物种的数据是相应物种的浓度与相应组分总浓度的百分比. 元素的总浓度如表 1 所示, 表 1 中的数值与表 2 中的百分比

表 1 Am 溶液初始的成分 (mol L^{-1})

物种名称	浓度	物种名称	浓度
Na^+	2.7E-4	F^-	5.0E-5
K^+	5.9E-5	NO_3^-	2.0E-5
Ca^{2+}	3.7E-4	HPO_4^{2-}	8.08E-7
$\text{SiO}_2(\text{aq})$	2.16E-4	H_2O	5.533E+1
HCO_3^-	9.5E-4	H^+	1.0E-7
Cl^-	2.2E-4	Am^{3+}	1.0E-8
SO_4^{2-}	1.1E-4		

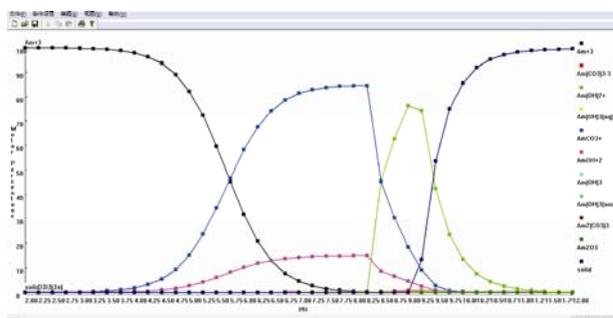


图 8 Am^{3+} 的种态分布图

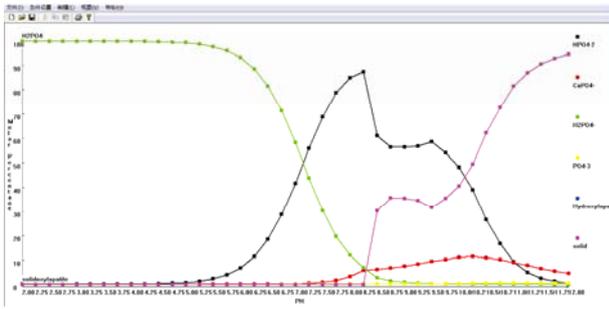


图9 HPO₄²⁻的种态分布图

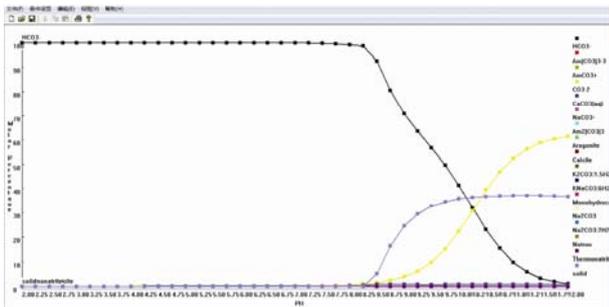


图10 HCO₃⁻的种态分布图

相乘, 即可得到特定物种的浓度. 为了更加清晰地进行横向和纵向的比较, 表 2 以物种百分比的方式列出. 从表 2 的结果可以看出, CHEMSPEC(C++)和 CHEMSPEC 的计算结果基本一致. 两者的轻微差别

表 2 CHEMSPEC(C++)和 CHEMSPEC 在计算特定实例的结果

元素	物种	CHEMSPEC	CHEMSPEC(C++)	元素	物种	CHEMSPEC	CHEMSPEC(C++)	
Na ⁺	Na ⁺	99.998837	99.998695	CaCO ₃ (aq)	CaCO ₃ (aq)	0.029278	0.032844	
	NaCO ₃ ⁻	0.000139	0.000156		NaCO ₃ ⁻	0.000039	0.000044	
	NaHSiO ₃ (aq)	0.001023	0.001147		Cl ⁻	Cl ⁻	100.000000	100.000000
	NaOH(aq)	0.000002	0.000002			其他物种	0.000000	0.000000
	其他物种	0.000000	0.000000			SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	100.000000
Ca ²⁺	Ca ²⁺	99.923901	99.914632	其他物种	0.000000	0.000000		
	CaCO ₃ (aq)	0.075174	0.084330	F ⁻	F ⁻	100.000000	100.000000	
	CaOH ⁺	0.000123	0.000138		NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	100.000000	100.000000
	CaPO ₄ ⁻	0.000802	0.000899	HPO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	99.632286	99.587641	
	其他物种	0.000000	0.000000		CaPO ₄ ⁻	0.367114	0.411687	
K ⁺	K ⁺	99.999997	99.999996		PO ₄ ³⁻	0.000600	0.000672	
	KOH(aq)	0.000003	0.000004	Am ³⁺	Am ³⁺	4.445375	3.981514	
	其他物种	0.000000	0.000000		Am(CO ₃) ₃ ³⁻	0.000502	0.000634	
SiO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)	99.881952	99.867567	Am(OH) ₂ ⁺	0.000000	0.000000		
	HSiO ₃ ⁻	0.116770	0.130999	Am(OH) ₃ (aq)	0.000057	0.000072		
	NaHSiO ₃ (aq)	0.001278	0.001434	AmCO ₃ ⁺	81.427741	81.821676		
	其他物种	0.000000	0.000000	AmOH ²⁺	14.126325	14.196104		
HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	99.915923	99.905777	Am(OH) ₃	0.000000	0.000000		
	AmCO ₃ ⁺	0.000857	0.000861	Am(OH) ₃ (am)	0.000000	0.000000		
	CO ₃ ²⁻	0.053902	0.060473	Am ₂ O ₃	0.000000	0.000000		

在程序内部的处理方式不同.

6.3 存在氧化还原反应时的种态分析

Pu 在溶液中有多个价态存在形式, 我们采具有表 3 所列的初始成分的溶液体系进行计算. 可以看出, 溶液中有 Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原电对, 这是一个氧化还原反应体系. 在 25 °C, 0.1 MPa 的标准条件下, 计算在不同 pH 值下 Pu 的各个物种的种态分布, 如表 4 所示.

从表 4 中可以看出, 随着 pH 的变化, Pu 的各个价态的对应物种的总浓度是变化的, 说明发生了氧化还原反应.

7 讨论和展望

CHEMSPEC(C++)在图形界面和图形输出方面做了大量的工作, 在这方面, 是同类软件中较为完善的, 尽管如此, 还是有一些地方需要完善.

由于程序的一个核心是高次非线性方程组的求解, 所以会遇到收敛的问题. 如何有效的保证收敛是一个非常关键的问题. 一个有效的手段是采用多种算法, 另一方面, 就是在程序中加入人为的干预, 使得程序可以向着收敛的方向发展. 在这方面, CHEMSPEC(C++)还需要改进.

表3 Pu 溶液初始的成分 (mol L⁻¹)

物种	浓度	物种	浓度	物种	浓度	物种	浓度
H ⁺	1.0E-7	Fe ³⁺	1.0E-8	NO ₃ ⁻	1.0E-2	Pu ⁴⁺	1.0E-12
H ₂ O	5.533E+1	PuO ₂ ²⁺	1.0E-12	Fe ²⁺	1.0E-12	Pu ³⁺	1.0E-12
Na ⁺	1.0E-2	PuO ₂ ⁺	1.0E-12				

表4 在不同 pH 下 Pu 的各个物种的浓度分布 (mol L⁻¹)

pH	PuO ₂ ²⁺	PuO ²⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	pH	PuO ₂ ²⁺	PuO ²⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺
1.00	3.7308E-12	2.6054E-13	3.4033E-15	5.3038E-15	4.25	6.3469E-13	3.3653E-12	3.9400E-18	1.2579E-23
1.25	3.7248E-12	2.7446E-13	3.4705E-16	4.3474E-16	4.50	3.8950E-13	3.6105E-12	7.6162E-18	4.3845E-24
1.50	3.7087E-12	2.9122E-13	4.2116E-17	3.9451E-17	4.75	2.2827E-13	3.7717E-12	1.4934E-17	1.6165E-24
2.00	3.6386E-12	3.6142E-13	1.1658E-18	5.5012E-19	5.00	1.2248E-13	3.8775E-12	3.2047E-17	7.2671E-25
2.25	3.5625E-12	4.3753E-13	2.7793E-19	9.2763E-20	5.25	5.4569E-14	3.9453E-12	8.5359E-17	5.0994E-25
2.50	3.4344E-12	5.6561E-13	9.5213E-20	2.0368E-20	5.50	1.8845E-14	3.9808E-12	3.0870E-16	6.6859E-25
2.75	3.2279E-12	7.7214E-13	6.4697E-20	5.6747E-21	5.75	5.4449E-15	3.9931E-12	1.4284E-15	1.4560E-24
3.00	2.9163E-12	1.0837E-12	9.5437E-20	1.8881E-21	6.00	1.4967E-15	3.9910E-12	7.4742E-15	4.1289E-24
3.25	2.4899E-12	1.5101E-12	1.9923E-19	6.9533E-22	6.25	4.1698E-16	3.9589E-12	4.0730E-14	1.3110E-23
3.50	1.9779E-12	2.0221E-12	4.4359E-19	2.6452E-22	6.50	1.1594E-16	3.7825E-12	2.1736E-13	4.3048E-23
3.75	1.4513E-12	2.5487E-12	9.6260E-19	9.9149E-23	6.75	2.7769E-17	3.0238E-12	9.7620E-13	1.2646E-22
4.00	9.8876E-13	3.0112E-12	1.9904E-18	1.9904E-18	7.00	1.2712E-14	4.5336E-09	8.2460E-09	7.5291E-19

如何有效地建立氧化还原体系的数学模型并将其转化为程序, 是一项极其复杂的工作。

CHEMSPEC(C++)在这方面尚不完善, 需要进一步的改进。

致谢 感谢国家自然科学基金(10775008, 11075006, 91026010)、高放废物地质处置专项基金(2007-840)、北京大学分析测试基金(第 18-19 期)的资助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Wolery TJ. EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (version 7.0). UCRL-MA-110661PT I. Livermore, CA; Lawrence Livermore National Laboratory, 1992
- 2 Crawford J. Geochemical modeling—A review of current capabilities and future directions. SNV Report 262, Swedish Environmental Protection Agency, 1999, Stockholm
- 3 Merkel BJ, Planer-Friedrich B. *Groundwater Geochemistry—A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Nordstrom DK ed. Berlin: Springer-Verlag, 2005
- 4 Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS Water-Resources Investigations Report 99-4259
- 5 Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac K J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual. Washington, DC: U.S. Government Printing Office. EPA/600/3-91/021, 1991
- 6 Kulik DA. Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface: Thermodynamic relations for multi-site-surface complexation. *Amer J Sci*, 2002, 302: 227-279
- 7 Bethke CM, Yeakel S. The Geochemist's Workbench release 8.0, GWB essentials guide, hydrogeology program, University of Illinois, April 8, 2009
- 8 Van der Lee J. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Technical Report Nr. LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 1998
- 9 Ball JW, Nordstrom DK. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters, U.S. Geological Survey Open-File Report 91-183, Menlo, 1991
- 10 Verweij W. CHEAQS (a program for calculating chemical equilibria in aquatic systems). Version L06. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven. The Netherlands, 2005 (<http://home.tiscali.nl/cheaqs/>)

- 11 May PM, Murray YK. JESS, a joint expert speciation system-I. Raison D'Etre. *Talanta*, 1991, 38(12): 1419-1426
- 12 陈涛, 王祥云, 田文宇, 孙茂, 黎春, 刘晓宇, 王路化, 刘春立. 镉在榆次地下水中的溶解度分析. *物理化学学报*, 2010, 26: 811-816
- 13 孙茂, 陈涛, 田文宇, 黎春, 刘晓宇, 王路化, 郑仲, 朱建波, 王祥云, 刘春立. 镉在北山五一井水中的溶解度计算分析. *核化学与放射化学*, 2011, 33: 71-76
- 14 王祥云, 陈涛, 刘春立. 化学形态分析软件 CHEMSPEC 及其应用. *中国科学:化学*, 2009, 39: 1551-1562

Chemical speciation code CHEMSPEC(C++)and its applications

ZHU JianBo¹, WANG XiangYun¹, CHEN Tao^{1,2}, LIU ChunLi^{1*}

1 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry & Radiation Chemistry Key Laboratory for Fundamental Science, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

2 School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

*Corresponding author (email: liucl@pku.edu.cn)

Abstract: We used C++ language to write a new chemical speciation program CHEMSPEC (C++), with graphical interfaces. In this paper, the principles and structures of CHEMSPEC (C++) were briefly described. The steps of operating CHEMSPEC (C++) were introduced in details. At the end, several instances were presented to illustrate the features and capacities of CHEMSPEC (C++). CHEMSPEC (C++) is very convenient to understand and operate. The calculation results of CHEMSPEC (C++) are accurate. This new program can be used for calculating the speciations of some radionuclides in defined water-rock systems.

Keywords: C++ language, chemical speciation program, CHEMSPEC, graphical interface