

张建梅, 邓长生, 乔浩. 电位落差法测定铀矿地质样品的氧化-还原电位[J]. 世界核地质科学, 2025, 42(3): 647-658. doi: 10.3969/j.issn.1672-0636.2025.03.015

ZHANG Jianmei, DENG Changsheng, QIAO Hao. Determination of redox potential of uranium ore geological samples by potential difference method[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42(3): 647-658 (in Chinese).

电位落差法测定铀矿地质样品的氧化-还原电位

张建梅, 邓长生, 乔浩

核工业二一六大队, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘要 为实现铀矿地质样品氧化-还原电位的准确测定, 对比分析酸性重铬酸钾法和碱性高锰酸钾法在铀矿地质样品氧化-还原电位测定中的应用效果, 探寻更优的测定方法与实验条件, 本研究采用电位落差法, 系统地对比酸性重铬酸钾法和碱性高锰酸钾法进行多维度对比, 包括溶液稳定性、最佳溶液浓度、样品浸泡时长、固液比和电极平衡时间。碱性高锰酸钾法的样品浸泡时间和电极平衡时间比酸性重铬酸钾法短, 能更快达到稳定可靠的电位值。针对强还原性样品, 酸性重铬酸钾法所得 ΔE_h 值更大, 但两种方法对样品还原能力大小的评价结论一致。碱性高锰酸钾法的精密度更优。碱性高锰酸钾法的最佳实验条件为: 浓度 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 样品浸泡1.5 h, 固液比1:25, 电极平衡时间5 min, 反应介质为0.2%氢氧化钾溶液, 温度 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 。采用该方法测定的 ΔE_h 值与氧化系数法($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)对氧化-还原环境的判定结果基本一致, 且与样品颜色基本吻合。综合各项实验指标, 碱性高锰酸钾法在铀矿地质样品氧化-还原电位测定中整体性能优于酸性重铬酸钾法。采用最佳实验条件, 实现了对铀矿地质样品氧化-还原电位的准确测定, 为铀矿地质研究提供了可靠的技术支撑。

关键字 电位落差法; 氧化-还原电位; 碱性高锰酸钾; 酸性重铬酸钾; 铀矿地质样品

中图分类号 O655.23; O657.1; P599 文献标志码 A 文章编号 1672-0636 (2025) 03-0647-13

Determination of redox potential of uranium geological samples by potential difference method

ZHANG Jianmei, DENG Changsheng, QIAO Hao

Geologic Party No.216, CNNC, Urumqi 830011, China

Abstract: To accurately measure the oxidation-reduction potential of uranium ore geological samples, this study try to explore a better measurement method and experimental conditions by comparing and analyzing the application effects of the acidic potassium dichromate method and the alkaline potassium permanganate method in the measurement of the oxidation-reduction potential of uranium ore geological samples. The potential drop method was used to systematically conduct a multi-dimensional comparison between the acidic potassium dichromate method and the alkaline potassium permanganate method. The aspects of comparison

基金项目: 中国核工业地质局项目“新疆察布查尔县都拉塔地区铀矿普查(编号: 202305-1)”资助

收稿日期: 2025-04-07 改回日期: 2025-04-22

第一作者: 张建梅, 女, 1973年生, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: 1452303745@qq.com

通信作者: 邓长生, 男, 1984年生, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析工作。E-mail: 184217851@qq.com

Supported by Uranium Investigation Project of China Nuclear Geology “Uranium mineral survey in Dulaota area, Chapchar County, Xinjiang (No. 202305-1)”

Received date: 2025-04-07 revised date: 2025-04-22

First author: ZHANG Jianmei, female, born in 1973, senior engineer, focusing on the analysis work of rocks and minerals. E-mail: 1452303745@qq.com

Corresponding author: DENG Changsheng, male, born in 1984, senior engineer, focusing on the analysis work of rocks and minerals. E-mail: 184217851@qq.com

included solution stability, optimal solution concentration, sample soaking time, solid - liquid ratio, and electrode equilibrium time. The sample soaking time and electrode equilibrium time of the alkaline potassium permanganate method are shorter than those of the acidic potassium dichromate method, allowing it to reach a stable and reliable potential value more quickly. For strongly reducing samples, the ΔE_h value obtained by the acidic potassium dichromate method is larger. However, the evaluation conclusions of the two methods regarding the reduction ability of the samples are consistent. Nevertheless, the precision of the alkaline potassium permanganate method is better. The optimal experimental conditions for the alkaline potassium permanganate method are as follows: a concentration of $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a sample soaking time of 1.5 h, a solid-liquid ratio of 1:25, an electrode equilibrium time of 5 min, a reaction medium of 0.2 % potassium hydroxide solution, and a temperature of $(25 \pm 1) ^\circ \text{C}$. The ΔE_h value measured by this method is basically consistent with the judgment results of the oxidation - reduction environment by the oxidation coefficient method ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), and is also basically consistent with the color of the samples. Based on comprehensive experimental indicators, the overall performance of the alkaline potassium permanganate method is superior to that of the acidic potassium dichromate method in the measurement of the oxidation - reduction potential of uranium ore geological samples. By adopting the optimal experimental conditions, the accurate measurement of the oxidation - reduction potential of uranium geological samples is achieved, providing reliable technical support for uranium ore geological research.

Keywords: potential drop method; redox potential; potassium permanganate; potassium dichromate; geological samples of uranium ore

铀是氧化-还原敏感元素,在氧化环境中主要以六价态的碳酸铀酰络合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 存在;在氧化-还原过渡带,两种碳酸盐铀酰络合物 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ 降低分解, $[\text{UO}_2]^{2+}$ 处于饱和状态;在还原环境中以4价态的沥青铀矿(UO_2)形式存在^[1-2]。4价铀较稳定,易富集成矿;6价铀溶解度较高,易于迁移^[3]。当岩石的氧化-还原电位较高时,流体从岩石中浸取铀;当氧化-还原电位较低时,液体中的铀可能被还原沉淀从而形成铀矿^[4]。环境的氧化-还原性对于铀矿成矿找矿至关重要。作为判断环境氧化-还原体系指标之一的“氧化-还原电位”,可被应用在铀矿氧化-还原带的划分和成矿地段的筛查与识别^[5]。

氧化-还原电位检测标准目前有:水的氧化-还原电位测量方法:DL/T 1480—2015^[6]、地下水水质分析方法第七部分:地下水 Eh 值的测定电位法: DZ/T 0064.7—2021^[7]和土壤氧化-还原电位的测定法: HJ 746—2015^[8],以上标准均采用将氧化-还原电极和参比电极直接插入样品中进行测量,属于直接测定体系的氧化-还原电位^[9-12]。显然,铀矿明显不能满足直接测定其氧化-还原电位要求:1)电极不易插入其

中进行直接测量;2)即使有些样品较松散可以插入,但是干扰因素多^[13-14]:易受空气中氧气的影响;直接测定的结果也取决于铀矿石中水溶性物质的多少,测得的电位中不包括不溶于水的氧化态或还原态物质的电位,不能真实地反映岩石的氧化-还原电位值。

王娜^[15-16]等针对砂岩型铀矿样品中氧化-还原电位测定,对比酸性重铬酸钾法和碱性高锰酸钾法的不同之处,表明酸性重铬酸钾法和碱性高锰酸钾法都能用于氧化-还原分带的划分。乔浩等^[17]对比电位落差法和氧化-还原系数法在氧化-还原分带划分上的优缺点,指出电位落差法更适用于野外地质人员的快速测定。但目前的文献报道未见系统性对比碱性高锰酸钾法和酸性重铬酸钾法作为强氧化剂电位的不同,本文将从强氧化剂种类和浓度的选择以及实验条件(固液比、浸泡时间、温度、酸度和平衡时间等)作全面深入研究。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

所用仪器为 pHS-3C 型 pH 计(上海仪电科

学仪器有限公司);工作电极为501型ORP复合电极,由铂指示电极和银-氯化银参比电极复合而成(上海仪电科学仪器有限公司);实验反应容器为150 mL带盖细口玻璃或塑料瓶。

所用试剂为重铬酸钾、高锰酸钾、硫酸亚铁铵、硫酸铁铵、氢氧化钾和硫酸均为分析纯(成都市科隆化学品有限公司)。实验用水均为二次高纯水(电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 试验样品

实验所测试的样品采自准噶尔盆地南缘金沟河—浅水河地区和尉犁县孔雀河地区,样品经过粗碎、中碎和细碎3个阶段,每个阶段包括破碎、过筛、混匀和缩分4道工序,粉碎至粒度小于0.075 mm。样品缩分公式、破碎粒径和质量检查等具体要求参照《地质矿产实验室测试质量管理规范第2部分:岩石矿物分析样品制备:DZ/T 0130.2—2006》^[18]。

1.3 试剂配制

1)硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液:称取19.60 g硫酸亚铁铵和24.11g硫酸铁铵于500 mL烧杯中,加入112 mL(1+1)硫酸溶液,搅拌,倒入约300 mL蒸馏水,放置2 d,澄清后转移至500 mL容量瓶中并定容至刻度(用于校准氧化-还原电位仪的状态,在25 °C时,该溶液氧化-还原电位值为476 mV。

2)氯化钾溶液: $c(\text{KCl})=3.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

称取22.365 g氯化钾溶于水中,定容于100 mL容量瓶中(用于电极的浸泡液)。

3)不同浓度碱性高锰酸钾溶液

分别称取0.320、0.636、0.952、1.268、1.584、3.196、4.744、6.356和7.904 g的高锰酸钾于100 mL烧杯中。用去离子水溶解,加入4 mL10%氢氧化钾溶液,放置过夜,再用砂芯漏斗过滤后,转移至200 mL容量瓶中,定容至刻度并摇匀,高锰酸钾溶液的浓度分别为:0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.10、0.15、0.20和0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4)不同浓度酸性1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液

分别称取0.196、0.294、0.392、0.490、0.588、0.686、0.784、0.882、0.980、1.470、1.960和2.450 g重铬酸钾于100 mL烧杯中。用水溶解,加入40 mL50%硫酸溶液,转移至200 mL容量瓶中并定容至刻度,摇匀。该溶液的1/6 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓

度分别为:0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.15、0.20和0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.4 试验方法

1.4.1 电位落差法测定氧化-还原电位 ΔEh

将铂电极和参比电极插入氧化剂溶液中,当电极表面的电子得失达到平衡时,测得其电位值 Eh_1 。称取一定量样品,加入一定量氧化剂溶液,待样品浸泡一段时间后使其充分反应,测定其电位值 Eh_2 ,用差减法计算样品的氧化-还原电位 $\Delta\text{Eh}=\text{Eh}_1-\text{Eh}_2$ 。

1.4.2 氧化-还原系数法测定 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

依据《硅酸盐岩石化学分析方法 第30部分:44个元素量测定:GB/T 14506.30—2010》^[19],测量样品中的总铁($\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$)含量。依据《硅酸盐岩石化学分析方法 第14部分:氧化亚铁量测定:GB/T 14506.14—2010》^[20]测定 Fe^{2+} 的含量。将总铁含量减去 Fe^{2+} 含量即得到 Fe^{3+} 含量。

1.4.3 电极预处理

电极依次在纯水、无水乙醇和0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中超声处理3 min后,再于0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中浸泡60 min后,用去离子水洗净。

1.4.4 电极检验

在25 °C时,将电极插入硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液,仪器读数在(476 \pm 5) mV范围内为合格,否则应预处理或更换电极。

2 结果与讨论

2.1 碱性高锰酸钾溶液和酸性重铬酸钾溶液的稳定性

按照第1.3节中试剂配制方法配制(0.01~0.25) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱性高锰酸钾溶液和(0.02~0.25) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酸性重铬酸钾溶液,分别在10 min~7 d时测定溶液的 ΔEh 值,实验结果见表1和2。

碱性高锰酸钾溶液在0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,因浓度太低,电位值测得值低且长时间不稳定,在后续实验中不考虑。碱性高锰酸钾溶液浓度在(0.02~0.05) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,溶液放置3 d后稳定。浓度大于0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,2 h后即趋于稳定,浓度越高越稳定时间越短。保险起见在实际生产中可将碱性高锰酸钾溶液放置4~5 d后使用。

酸性重铬酸钾溶液在(0.02~0.04) $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1 不同浓度碱性高锰酸钾溶液的稳定性

Table 1 The stability of alkaline potassium permanganate solution with different concentrations

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	t/min						t/d						
	10	20	30	60	120	240	1	2	3	4	5	6	7
0.01	520	515	495	484	492	475	448	450	438	435	440	443	450
0.02	528	525	511	506	509	504	487	486	481	483	482	480	484
0.03	522	518	512	509	501	508	505	498	488	488	490	485	490
0.04	518	509	506	517	498	503	496	490	485	486	487	483	484
0.05	501	496	519	508	515	504	488	490	486	486	486	484	488
0.10	507	505	518	513	514	508	501	502	498	497	497	495	498
0.15	507	505	509	521	516	503	500	500	498	498	499	497	500
0.20	522	521	521	531	524	518	517	515	512	511	511	509	511
0.25	518	533	532	532	514	514	513	510	509	508	509	507	508

表 2 不同浓度酸性重铬酸钾溶液的稳定性

Table 2 The stability of acidic potassium dichromate solutions with different concentrations

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	t/min						t/d						
	10	20	30	60	120	240	1	2	3	4	5	6	7
0.02	934	975	989	990	999	1 008	1 001	995	994	988	996	989	986
0.03	978	993	1 000	1 003	1 011	1 018	1 013	1 013	1 016	1 015	1 012	1 014	1 009
0.04	981	998	1 004	1 005	1 005	1 017	1 018	1 014	1 019	1 017	1 015	1 012	1 014
0.05	987	996	1 002	1 008	1 016	1 023	1 022	1 019	1 025	1 018	1 018	1 015	1 017
0.06	991	1 010	1 011	1 012	1 017	1 025	1 028	1 027	1 029	1 026	1 025	1 020	1 019
0.07	990	1 003	1 003	1 008	1 005	1 020	1 024	1 019	1 019	1 021	1 020	1 019	1 017
0.08	992	1 007	1 006	1 009	1 011	1 021	1 024	1 018	1 022	1 020	1 021	1 015	1 018
0.09	992	1 010	1 008	1 010	1 013	1 020	1 024	1 021	1 023	1 022	1 019	1 018	1 020
0.10	993	1 007	1 005	1 006	1 009	1 019	1 025	1 021	1 023	1 021	1 022	1 021	1 019
0.15	1 000	1 007	1 007	1 013	1 015	1 020	1 026	1 022	1 025	1 024	1 021	1 020	1 019
0.20	1 001	1 008	1 010	1 017	1 019	1 021	1 027	1 021	1 028	1 025	1 025	1 022	1 023
0.25	1 010	1 015	1 016	1 017	1 018	1 026	1 028	1 027	1 030	1 028	1 023	1 029	1 024

时,因浓度低,氧化-还原电位测得值偏低且不稳定,在后续实验中不考虑。当 1/6 重铬酸钾溶液大于 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液在 4 h 后已达到稳定,在实际工作时放置过夜使用。

2.2 碱性高锰酸钾溶液浓度的选择

分别称取 5 个 2.00 g 灰色样品,于 150 mL

试剂瓶中,加入 50 mL ($0.002\sim 0.10$) $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不同浓度的碱性高锰酸钾溶液,摇匀,在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 的浸泡温度下,此后每 10 min 摇一次,在 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 和 5.0 h 时分别测定样品上层清液 Eh_1 和空白溶液 Eh_2 ,选取最大的 $\Delta\text{Eh}=\text{Eh}_2-\text{Eh}_1$,结果见表 3。

表 3 5 个样品在不同浓度碱性高锰酸钾溶液下的最大 ΔEh Table 3 The maximum ΔEh of five samples in alkaline potassium permanganate solutions with different concentrations

编号	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$											
	0.002	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
样品 1	58	58	63	70	76	74	71	68	63	58	49	46
样品 2	62	63	65	71	78	74	74	68	68	66	54	50
样品 3	58	61	63	66	73	73	71	67	66	62	49	42
样品 4	32	34	36	39	44	40	41	32	36	34	22	19
样品 5	28	30	28	30	33	30	30	28	27	30	16	12

由表3可见,当碱性高锰酸钾浓度小于 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,氧化剂浓度低,不能完全氧化样品中还原性物质, ΔEh 值低。浓度在 $(0.03\sim 0.05) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ΔEh 值较稳定,岩石还原物质全部被氧化剂氧化,在浓度为 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 ΔEh 最大。当浓度大于 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着氧化剂浓度的增大, ΔEh 会逐渐降低。为充分发挥高锰酸钾溶液对目标样品的氧化效能,建议将溶液浓度设定为氧化-还原电位差(ΔEh)达到峰值时对应的浓度。值得注意的是,若将高

锰酸钾浓度提升至过高水平,会导致检测仪器的响应灵敏度下降,导致 ΔEh 降低并使测量结果的稳定性受到不利影响。因此,实验选用高锰酸钾浓度为 $0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 碱性高锰酸钾法样品浸泡时间的选择

称取 2.00 g 样品于 150 mL 试剂瓶中,加入 $50 \text{ mL } 0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的碱性高锰酸钾溶液,摇匀盖紧,在 $(25\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡温度下,按照第1.4节试验方法在 $1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0$ 和 5.0 h 时测定样品的 ΔEh ,结果见表4。

表4 样品不同浸泡时间的 ΔEh

Table 4 The ΔEh of the samples at different immersion times

t/h	样品 1/mV	样品 2 /mV	样品 3/mV	样品 4 /mV	样品 5/mV
0.5	61	66	59	27	20
1.0	69	70	65	34	25
1.5	75	76	70	40	31
2.0	76	78	72	42	32
2.5	75	78	73	43	33
3.0	73	75	69	44	32
3.5	72	75	71	42	33
4.0	68	71	67	41	31
5.0	54	68	65	40	31

由表4可见,样品浸泡 $1.5\sim 3.5 \text{ h}$ 检测数据基本稳定且出现最高值,5个样品的 ΔEh 相对较大值出现在 $1.5\sim 3.5 \text{ h}$ 内,5次测量结果波动幅度均小于 5 mV 。选择测得 ΔEh 相对稳定且数值较大且浸泡时间最短,其为最优检测时间,所以样品浸泡时间为 1.5 h 。样品还原性越强,稳定时间越短。

2.4 酸性重铬酸钾溶液浓度及样品浸泡时间的选择

2.4.1 实验部分

称取3个灰色样品 2.00 g ,在 $(25\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡温度下,按照1.4试验方法选择 $(0.05\sim 0.20) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的9个浓度点分别在样品浸泡 $1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0$ 和 5.0 h 时测定样品的 ΔEh ,测定结果见表5~7。

由表5~7可见,样品浸泡 $2\sim 4 \text{ h}$ 以内检测数据稳定,所以样品浸泡时间为 2 h ,样品检测应在 $2\sim 4 \text{ h}$ 内完成,且重铬酸钾浓度越高,稳定时间越短。重铬酸钾浓度小于 $0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

时, ΔEh 不稳定且偏低;浓度在 $(0.08\sim 0.12) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ΔEh 值稳定;浓度大于 $0.12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着氧化剂浓度增加, ΔEh 逐渐偏低。从氧化性能角度出发,为确保重铬酸钾溶液对样品发挥充分的氧化作用,应将溶液浓度设置为中间相对稳定的浓度值,此时其氧化优势最为显著。而重铬酸钾浓度过高,会对检测仪器产生不良影响,致使仪器灵敏度降低,同时测量结果的稳定性也会变差。所以重铬酸钾的最佳浓度为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,浸泡时间控制在 $2\sim 4 \text{ h}$ 以内。

2.5 固液比的选择

称取3个铀矿地质样品 $0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50$ 和 4.00 g 样品(各两份)于 150 mL 溶样中,加入 $50 \text{ mL } 0.03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高锰酸钾溶液和 $50 \text{ mL } 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $1/6$ 重铬酸钾溶液,摇匀盖紧,选择浸泡时间 1.5 h ,浸泡温度 $(25\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$,测定样品的 ΔEh ,结果见表8和9。

表 5 样品 2 在不同 1/6 重铬酸钾浓度不同时间下的 ΔEh Table 5 The ΔEh of sample 2 at different times under different concentrations of 1/6 potassium dichromate

<i>t/h</i>	<i>c/ (mol·L⁻¹)</i>								
	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.12	0.15	0.20
0.5	53	54	58	59	50	49	49	47	41
1.0	74	71	69	55	57	61	57	55	54
1.5	77	78	68	61	70	65	63	64	60
2.0	76	82	75	83	85	79	77	72	65
3.0	89	82	84	80	84	83	78	70	64
3.5	83	81	88	84	82	80	79	73	67
4.0	95	95	96	86	86	84	82	79	70
5.0	103	101	89	98	95	91	88	78	76
6.0	95	94	92	80	89	85	85	77	83

表 6 样品 3 在不同 1/6 重铬酸钾浓度不同时间下的 ΔEh Table 6 The ΔEh of sample 3 at different times under different concentrations of 1/6 potassium dichromate

<i>t/h</i>	<i>c/ (mol·L⁻¹)</i>								
	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.12	0.15	0.20
0.5	103	99	100	94	86	85	88	79	70
1.0	114	105	96	96	95	98	100	87	81
1.5	117	114	106	103	109	106	106	104	90
2.0	120	123	116	125	127	127	126	109	99
3.0	124	122	122	126	129	126	122	109	102
3.5	121	133	142	132	131	125	125	111	103
4.0	129	142	145	141	133	130	128	115	109
5.0	145	154	142	150	156	140	133	118	111
6.0	131	138	134	140	137	131	122	115	116

表 7 样品 6 在不同 1/6 重铬酸钾浓度不同时间下的 ΔEh Table 7 The ΔEh of sample 6 at different times under different concentrations of 1/6 potassium dichromate

<i>t/h</i>	<i>c/ (mol·L⁻¹)</i>								
	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.12	0.15	0.20
0.5	25	27	29	32	33	26	26	25	19
1.0	36	33	30	30	29	30	27	23	23
1.5	38	36	34	36	32	32	28	28	25
2.0	37	34	34	34	34	38	33	29	29
3.0	40	34	33	38	37	40	37	30	28
3.5	37	37	36	40	38	41	35	32	27
4.0	43	42	41	39	40	39	35	36	32
5.0	42	44	48	46	47	42	40	38	33
6.0	45	42	45	40	44	46	41	34	41

2.6.3 酸性重铬酸钾溶液

称取 2.00 g 样品于 150 mL 溶样瓶中,加入 50 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1/6 重铬酸钾溶液,摇匀

盖紧,每 10 min 摇一次,在 2.5 h 后把电极插入样品溶液中,在 0、5、10、15、20、25、30、40、50 和 60 min 时记录仪表指示 Eh 值,检测结果见表 12。

表 12 不同时间下重铬酸钾溶液的 Eh 值

Table 12 The Eh values of potassium dichromate solution at different times

t/min	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
Eh/mV	875	890	886	884	883	882	880	879	878	875

2.6.4 小结

1) 硫酸亚铁铵-硫酸铁铵标准溶液属强平衡体系,易达稳定平衡电位。其稳定平衡电位指某时间点 5 min 内电位变化 $\leq 1 \text{ mV}$ 。资料显示^[20], $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时铂与 Ag-AgCl 复合电极在此溶液中电位值为 476 mV。实验表明: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下该标准溶液 5 min 达相对平衡电位,即电极平衡时间为 5 min。因此,笔者用此溶液检验仪器稳定性:检测前、中、后均以此溶液标定仪器,若仪器电位值在 $(476 \pm 5) \text{ mV}$ 范围,则设备运行稳定。

2) 在 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 时电极插入 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碱性高锰酸钾溶液,在 5 min 后即可达到平衡电位,碱性高锰酸钾溶液平衡时间为 5 min。在实际工作中,在体系氧化-还原电位相差 5 mV 以内的前后不同溶液,10 s 左右即可达到平衡。

3) 在 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 时将电极插入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1/6 酸性重铬酸钾溶液,在 15 min 后才基本达到平衡电位(数据一直缓慢变化)。因为重铬酸钾溶液属于弱平衡体系,需要较长时间才能达到平衡电位。在实际工作中,若 15 min 检测一个数据,10 个样品需要 2.5 h 检测完成,超出样品浸泡时间。在实际操作时,采用 10 s 内仪器指示值不变,即视为达到平衡电位。

2.7 两种强氧化剂法对比

2.7.1 相同样品的测定结果对比

称取 2.00 g 样品于 150 mL 溶样瓶中,加入 50 mL $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性高锰酸钾溶液和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1/6 酸性重铬酸钾溶液,摇匀盖紧, $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 浸泡温度下,每 10 min 摇一次,溶液达到平衡后测上层清液 Eh_2 和空白溶液 Eh_1 。计算两种方法测得的 ΔEh ,同时记录样品的颜色,结果见表 13。

表 13 两种方法测量样品 ΔEh 的对比

Table 13 Comparison of ΔEh of samples measured by two methods

序号	样品编号	样品颜色	ΔEh (高锰酸钾法)	ΔEh (重铬酸钾法)
1	20231679	灰色	47	78
2	20231695	灰色	50	100
3	20233629	灰白色	51	113
4	20233668	灰色	59	107
5	20233676	灰色	66	82
6	20233684	灰色	64	114
7	20238047	灰色	50	92
8	20234579	灰色	42	51
9	20233665	灰色	48	47
10	20233666	浅灰	43	49
11	20234569	灰白色	45	50
12	20238074	浅黄色	29	35
13	20233633	土黄色	28	13
14	20233637	深土黄色	17	12
15	20233643	土黄色	16	14

从检测结果看,酸性重铬酸钾法的 ΔEh 值比碱性高锰酸钾法高,尤其对还原性强的样品数据跨度更大,更能直观地判断出

不同样品还原能力的大小。但两种方法的 ΔEh 具有一致性规律,且与样品颜色基本吻合。



图1 样品的颜色

Fig. 1 The color of the samples

2.7.2 方法精密度对比

选择3个铀矿样品,采用两种方法重复4次测定 ΔEh ,计算相对标准偏差,结果见表14和15。由结果可见,碱性高锰酸钾方法的精密度明显优于酸性重铬酸钾法。

2.8 两种强氧化剂法的选择

表16列出了采用两种强氧化剂法的优缺点,虽然酸性重铬酸钾氧化法灵敏度比较高, ΔEh 跨度大,更能直观判断出不同样品还原能力的大小,但相对碱性高锰酸钾氧化法,具有

明显缺点:

1)酸性重铬酸钾法不稳定,在检测过程中数据会持续缓慢变化,实际测定时只能选择在相对稳定时读数(10 s内数据不变),无法准确判断溶液电位的平衡状态。而碱性高锰酸钾法则在较长时间内稳定,数据基本无变化。

2)电极在酸性重铬酸钾溶液中平衡时间(>15 min)比在碱性高锰酸钾溶液长(5 min左右),且持续变化。碱性高锰酸钾氧化法的工作效率比酸性重铬酸钾氧化法高。

表14 碱性高锰酸钾法的精密度

Table 14 The precision of alkaline potassium permanganate method

样品编号	20233684	20231695	20233668	空白
测量次数	4	4	4	1
测量值/mV	430、429、430、427	442、441、441、443	432、431、433、429	491
ΔEh /mV	61、62、61、64	49、50、50、48	59、60、58、62	—
相对标准偏差RSD/%	3.7	3.5	4.8	—

表15 酸性重铬酸钾法的精密度

Table 15 The precision of acidic potassium dichromate method

样品编号	20233684	20231695	20233668	空白
测量次数	4	4	4	1
测量值/mV	888、893、905、901	927、939、933、943	920、927、931、917	1027
ΔEh	134、139、122、126	100、88、94、84	107、100、96、110	—
相对标准偏差RSD/%	11.1	13.9	11.7	—

表 16 两种方法优缺点对比

Table 16 Comparison of advantages and disadvantages of the two methods

序号	比较项目	碱性高锰酸钾法	酸性重铬酸钾法
1	氧化剂稳定时间	3 d	4 h
2	灵敏度	相对低	高
3	稳定性	稳定 (1 h 内几乎不变)	不稳定 (数据会一直缓慢上升或下降)
4	电极平衡时间	约 5 min	≥15 min
5	样品稳定时间	1.5 h	2 h
6	工作效率	4.5 h/40 个	5 h/20 个
7	精密密度	RSD <5 %	RSD >10 %

综上所述,本研究认为碱性高锰酸钾法更有优势,本研究通过试验得出了碱性高锰酸钾-电位落差法的最佳试验条件为:称取 2.00 g 样品于 150 mL 溶样瓶中,加入 50 mL 0.03 mol·L⁻¹的高锰酸钾溶液,摇匀盖紧,(25±1) °C 浸泡温度下,每 10 min 摇一次,在 1.5 h 后测上层清液 Eh₂ 和 0.03 mol·L⁻¹的高锰酸钾溶液 Eh₁,计

算 ΔEh 值。

2.9 碱性高锰酸钾-电位落差法测定 ΔEh 与氧化-还原系数法对比

选择 20 个铀矿地质样品,按照第 2.8 节得出的最佳试验条件的电位落差测定 ΔEh 和按照第 1.4.2 节的氧化-还原系数法测定 Fe²⁺/Fe³⁺[21],结果见表 17。

表 17 碱性高锰酸钾法与氧化-还原系数法对氧化-还原环境的比较判断

Table 17 Comparative judgment of redox environment by alkaline potassium permanganate method and redox coefficient method

序号	样品编号	样品颜色	电位落差法		氧化-还原系数法	
			ΔEh/mV	环境判断	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	环境判断
1	20233668	浅灰色	59	还原岩石带	1.50	还原环境
2	20233676	灰色	66	强还原带	1.46	还原环境
3	20233684	灰色	64	还原岩石带	1.33	还原环境
4	20231695	灰绿色	53	还原岩石带	1.12	弱还原环境
5	20238047	灰绿色	50	还原岩石带	1.03	弱还原环境
6	20231679	灰绿色	47	还原岩石带	1.18	弱还原环境
7	20233629	灰白色	51	还原岩石带	1.05	弱还原环境
8	20233665	浅灰色	48	还原岩石带	1.13	弱还原环境
9	20233666	灰色	43	氧化-还原过渡带	1.17	弱还原环境
10	20234579	灰色	42	氧化-还原过渡带	0.98	弱氧化环境
11	20234569	浅灰色	45	氧化-还原过渡带	0.95	弱氧化环境
12	20234521	灰色	37	氧化-还原过渡带	1.00	弱氧化环境
13	20234531	灰色	35	氧化-还原过渡带	0.96	弱氧化环境
14	20234532	灰色	35	氧化-还原过渡带	0.97	弱氧化环境
15	20234576	灰色	39	氧化-还原过渡带	1.01	弱氧化环境
16	20234640	浅灰色	38	氧化-还原过渡带	0.98	弱氧化环境
17	20238074	浅黄色	29	氧化-还原过渡带	0.70	氧化环境
18	20233633	褐黄色	28	氧化-还原过渡带	0.67	氧化环境
19	20233637	褐黄色	17	氧化岩石带	0.65	氧化环境
20	20233643	浅褐红色	16	氧化岩石带	0.17	氧化环境

电位落差法和氧化-还原系数法均可以用于岩石矿物氧化-还原性的判断,对揭示矿床形成机理及普查找矿具有重要意义。采用电位落差法判定时:若 $\Delta Eh < 25$ mV时判定为氧化岩石带, ΔEh 在25~45 mV时为氧化-还原过渡带; ΔEh 在45~65 mV时为还原岩石带, $\Delta Eh > 65$ mV时为强还原带。采用氧化-还原系数法判定时,若 $Fe^{2+}/Fe^{3+} \gg 1$,说明矿样中以 Fe^{2+} 为主,是还原环境;若 $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 1$,矿样中 Fe^{2+} 略大于 Fe^{3+} ,是弱还原环境;若 $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 1$,矿样中 Fe^{3+} 稍大于 Fe^{2+} ,是弱氧化环境;若 $Fe^{2+}/Fe^{3+} \ll 1$,说明矿物中以 Fe^{3+} 为主,是氧化环境。由表17结果可见,本研究测定的 ΔEh 和氧化系数法 Fe^{2+}/Fe^{3+} 对判定氧化-还原环境的结果基本一致,同时与样品颜色也大致相吻合。

3 结论

本研究对电位落差法测定铀矿石氧化-还原电位时所采用的两种强氧化剂——碱性高锰酸钾法与酸性重铬酸钾法,展开了全面对比及评价,得出如下结论:

1)稳定性差异:酸性重铬酸钾法稳定性欠佳,检测过程中数据呈持续缓慢变化态势。实际测定时,仅能在数据相对稳定(10 s内数据无变动)时读数,难以精准判定溶液电位的平衡状态。反观碱性高锰酸钾法,在较长时段内保持稳定,数据基本无波动。

2)平衡时间与效率:电极于酸性重铬酸钾溶液中的平衡时间(大于15 min)显著长于在碱性高锰酸钾溶液中的平衡时间(约5 min),且数据持续变化。由此可见,碱性高锰酸钾法的工作效率要高于重铬酸钾氧化法。

3)最佳实验条件:经试验探寻出以碱性高锰酸钾法作为强氧化剂电位落差法的最佳实验条件为:采用 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性高锰酸钾溶液,样品浸泡时长1.5 h,固液比1:25,电极平衡时间5 min,酸碱度为0.2%氢氧化钾介质,温度控制在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

4)方法适用性:采用电位落差法 ΔEh 和氧化-还原系数法 Fe^{2+}/Fe^{3+} 对氧化-还原环境的判定结果基本一致,且与样品颜色大致相符。这

表明碱性高锰酸钾电位落差法 ΔEh 可应用于铀矿氧化-还原分带的划分。

参考文献

- 袁富蕴,刘峰.测定电位差圈定火山岩富铀层位[J].四川大学学报(工程科学版),2000,32(5):29-31.
YUAN Fuyun, LIU Feng. Searching for rich uranium layers of volcanic rocks by measuring potential difference [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2000, 32(5): 29-31 (in Chinese).
- 李晓红,李盛富,任满船,等.卡姆斯特地区水文地质条件与铀成矿关系[J].世界核地质科学,2023,40(1):51-57.
LI Xiaohong, LI Shengfu, REN Manchuan, et al. Relationship between hydrogeological conditions and uranium mineralization in Kamusite area [J]. World Nuclear Geoscience, 2023, 40(1): 51-57 (in Chinese).
- 吉宏斌,阳奕汉,孙占学,等.地浸采铀过程中的矿层解堵增渗技术及现场应用[J].湿法冶金,2017,36(2):143-147.
JI Hongbin, YANG Yihan, SUN Zhanxue, et al. Technology on removing blockage and increasing permeability of ore layer and its production application [J]. Hydrometallurgy of China, 2017, 36(2): 143-147 (in Chinese).
- 孙占学,刘金辉,朱永刚,等.砂岩铀矿成矿过程与氧化-还原分带:铀系不平衡证据[J].地球科学——中国地质大学学报,2004,29(2):224-230.
SUN Zhanxue, LIU Jinhui, ZHU Yonggang, et al. Ore-forming process and redox zoning of sandstone-type U deposits: Evidence from U series disequilibrium [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2004, 29(2): 224-230 (in Chinese).
- 张卫民,刘金辉,李学礼,等.水岩体系Eh-pH法在砂岩型铀矿层间氧化带划分中的应用——以新疆伊犁盆地512铀矿床为例[J].地球学报,2003,24(1):85-90.
ZHANG Weimin, LIU Jinhui, LI Xueli, et al. Application of the water-rock system Eh-pH method to the division of the interlayer oxidation zone in the sandstone type uranium ore [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2003, 24(1): 85-90 (in Chinese).
- 电力行业电厂化学标准化技术委员会.水的氧化-还原电位测量方法:DL/T 1480—2015[S].北京:中

- 国电力出版社, 2016.
- Standardization Technical Committee of Power Plant Chemistry in the Electric Power Industry. Test method for oxidation-reduction potential of water: DL/T 1480—2015[S]. Beijing: China Electric Power Press, 1996(in Chinese).
- 7 全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会. 地下水水质分析方法第七部分: 地下水 Eh 值的测定电位法: DZ/T0064.7—2021[S]. 北京: 地质出版社, 2021.
- National Technical Committee on Standardization of Natural Resources and Territorial Spatial Planning. Methods for analysis of groundwater quality part 7: determination of oxidation reduction potential potential method: DZ/T0064.7—2021[S]. Beijing: Geological Publishing House, 2021(in Chinese).
- 8 环境保护部. 土壤氧化-还原电位的测定法: HJ 746—2015[S]. 北京: 中国环境出版社, 2015.
- Ministry of Environmental Protection. Soil-Determination of redox potential-Potential method: HJ 746—2015[S]. Beijing: China Environment Press, 2015 (in Chinese).
- 9 宋洪柱, 王东东, 刘建强, 等. 东胜矿区深部直罗组氧化-还原环境与砂岩型铀矿特征[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(7): 55-61.
- SONG Hongzhu, WANG Dongdong, LIU Jianqiang, et al. Zhiluo formation redox environment and sand stone-type uranium deposit characteristics in deep part Dongsheng mining area[J]. *Geology of China*, 2015, 27(7): 55-61(in Chinese).
- 10 毛凌晨, 叶华. 氧化-还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(10): 1669-1676.
- MAO Lingchen, YE Hua. Influence of redox potential on heavymetal behavior in soils: A review[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(10): 1669-1676 (in Chinese).
- 11 吴金浩, 刘桂英, 王年斌, 等. 辽东湾北部海域表层沉积物氧化-还原电位及其主要影响因素[J]. 沉积学报, 2012, 30(2): 333-339.
- WU Jinhao, LIU Guiying, WANG Nianbin, et al. The Eh in surface sediments in the northern of Liaodong Bay and its main influencing factors[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2012, 30(2): 333-339(in Chinese).
- 12 余桂梁. 非碳酸盐岩样氧化-还原电位的测定法[J]. 铀矿地质, 1992, 18(1): 57-59.
- YU Guiliang. A method for the determination of redox potential of non-carbonate rock samples[J]. *Uranium Geology*, 1992, 18(1): 57-59(in Chinese).
- 13 闵洁. 氧化-还原电位测定仪测得值的不确定度分析[J]. 计量与测试技术, 2019, 46(4): 112-113.
- MIN Jie. Uncertainty evaluation of measurement result of oxidation-reduction potential meter[J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2019, 46(4): 112-113 (in Chinese).
- 14 张松豹, 曹月明. 沉积型赤铁矿、菱铁矿和黄铁矿氧化-还原电位测量及其地球化学意义[J]. 中国矿业大学学报, 1992, 21(2): 59-64.
- ZHANG Songbao, CAO Yueming. Measurement of redox potential of sedimentary hematite, siderite and pyrite and its geochemical significance[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1992, 21(2): 59-64(in Chinese).
- 15 王娜, 王家松, 曾江萍, 等. 电位落差法测定砂岩型铀矿氧化-还原电位初探[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(4): 267-270+277.
- WANG Na, WANG Jiasong, ZENG Jiangping, et al. Primary study on oxidation-reduction potential of sandstone-type uranium deposit by measuring potential difference [J]. *Geological Survey and Research*, 2019, 42(4): 267-270+277(in Chinese).
- 16 王娜, 王家松, 曾江萍, 等. 重铬酸钾和高锰酸钾电位落差法测定砂岩型铀矿氧化-还原电位的探讨[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 806-814.
- WANG Na, WANG Jiasong, ZENG Jiangping, et al. Determination of redox potential of sandstone-type uranium ore by potential drop methods of potassium dichromate and potassium permanganate [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 806-814 (in Chinese).
- 17 乔浩, 李鹏飞, 邓长生, 等. 电位落差法与氧化系数法对砂岩型铀矿氧化-还原环境判定研究[J]. 铀矿地质, 2022, 38(1): 143-148.
- QIAN Hao, Li Pengfei, DENG Changsheng, et al. Study on the determination of the oxidative environment of sandstone-type uranium deposit by potential landing method and oxidation coefficient method [J]. *Uranium Geology*, 2022, 38(1): 143-148(in Chinese).
- 18 全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验测试分技术委员会. 地质矿产实验室测试质量管理规范第 2 部分: 岩石矿物分析试样制备: DZ/T 0130.2—2006[S]. 北京: 地质出版社, 2006.
- Sub-technical Committee of Geological and Mineral (下转第 667 页, Continued on page 667)

- Chinese).
- 20 中国环境天然放射性水平编辑委员会. 中国环境天然放射性水平[M]. 1版. 北京:中国原子能出版社,2015:506-508.
- Editorial Committee of Natural Environmental Radioactivity Level in China. Natural environmental radioactivity level in China[M]. 1st ed. Beijing: Atomic Energy Publishing House, 2015:506-508(in Chinese).
- 21 HAMEDKH, RAO AR. A modified Mann-Kendall trend test for autocorrelated data [J]. Journal of Hydrology, 1998, 204(1/4): 182 - 196.
- 22 李佳艺. 基于水质综合污染指数的 Spearman 秩相关系数法分析晋江流域水质自动监测的适用性[J]. 环境科学导刊, 2022, 41(4): 88-92.
- LI Jiayi. The applicability of automatic water quality monitoring in Jinjiang river basin analyzed by Spearman rank correlation coefficient method based on water quality comprehensive pollution index [J]. Environmental Science Survey, 2022, 41(4): 88-92 (in Chinese).

(上接第 658 页, Continued from page 658)

- Experimental Testing of the National Technical Committee on Land and Resources Standardization. The specification of testing quality management for geological laboratories-Part 2: Preparation of rock and mineral samples; DZ/T 0130.2-2006 [S]. Beijing: Geological Publishing House, 2006(in Chinese).
- 19 全国国土资源标准化技术委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定 GB/T 14506.30-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- National Technical Committee on Land and Resources Standardization. Methods for chemical analysis of silicate rocks-Part 30: Determination of 44 elements GB/T 14506.30-2010 [S]. Beijing: Standard Press of China, 2010(in Chinese).
- 20 刘筱雪, 方帷, 李晓, 等. 氧化还原电位去极化法及铂电极直接测定法对比研究[J]. 分析科学学报, 2017, 33(6): 851-854.
- LIU Xiaoxue, FANG Wei, LI Xiao, et al. Comparative study of the depolarization curve method and platinum electrode direct determination method [J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(6): 851-854(in Chinese).
- 21 袁建, 孙进, 李博文, 等. 超低稀释比熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铀矿石中主次量元素[J]. 世界核地质科学, 2024, 41(4): 817-823.
- YUAN Jian, SUN Jin, LI Bowen et al. The determination of major and minor elements in uranium ore by X-ray fluorescence spectrometry with sample preparation of ultra-low dilution fusion [J]. World Nuclear Geoscience, 2024, 41(4): 817-823(in Chinese).