电位滴定法测定八氧化三铀中铀含量的方法优化与验证

邓海平[1] 李涛[1] 王大波[1] 方可睿[1] 姚晓惠[2]

1.中广核铀业发展有限公司，中国·广东 阳江 529500

2.四川聚能惑克科技有限公司，中国·四川 成都 610000

摘要：针对传统亚铁还原－重铬酸钾电位滴定法测定八氧化三铀（U_3O_8）中铀含量时易受样品溶解不充分、滴定方式不当及空气氧化影响的问题，本研究进行了系统优化。采用电热板加热溶解样品以确保完全溶解；采用先手动加入浓重铬酸钾溶液接近终点、再用稀重铬酸钾溶液自动滴定的分段滴定方式，有效提高了终点突跃的明显程度并缩短了滴定时间；同时对称量的重铬酸钾进行浮力校正，以消除系统称量误差。在优化条件下，对 U_3O_8 有证标准物质进行测定，铀含量平均值为 84.701%，与标准值 84.711%±0.021% 一致，相对标准偏差（RSD）为 0.019%。该方法准确可靠、精密度高，可满足核材料衡算与铀相关过程质量控制的要求。

关键词：八氧化三铀；铀含量；电位滴定法

Optimization and Validation of the Potentiometric Titration Method for Determining Uranium in U_3O_8

Deng Haiping[1], Li Tao[1], Wang Dabo[1], Fang Kerui[1], Yao Xiaohui[2]

1. CGNPC Uranium Resources Co., Ltd., China Guangdong Yangjiang 529500

2. Sichuan Juneng Huoke Technology Co., Ltd., China Sichuan Chengdu 610000

Abstract: The conventional ferrous reduction–potassium dichromate potentiometric titration method for uranium determination in triuranium octoxide (U_3O_8) is often affected by incomplete sample dissolution, inappropriate titration mode, and air oxidation. To overcome these limitations, a systematic optimization was performed. The sample was dissolved by heating on an electric hotplate to ensure complete dissolution. A two-stage titration strategy was adopted, in which concentrated potassium dichromate solution was first added manually to approach the endpoint, followed by automatic titration with dilute potassium dichromate solution. This approach effectively improved the sharpness of the endpoint and shortened the titration time. In addition, a buoyancy correction was applied to the weighed mass of potassium dichromate to eliminate systematic weighing errors. Under the optimized conditions, the uranium content in a certified U_3O_8 reference material was determined. The average result was 84.701%, which is in good agreement with the certified value of 84.711% ± 0.021%, and the relative standard deviation was 0.019%. The method demonstrates high accuracy and excellent precision, and it can meet the requirements for nuclear material accounting and quality control in uranium-related processes.

Keywords: Triuranium octoxide (U_3O_8); Uranium content; Potentiometric titration

0 引言

八氧化三铀（U_3O_8）是铀氧化物中最稳定的化学形态，广泛用作核燃料循环中的中间产品、铀化合物分析的基准物质以及铀矿冶产品的计量标准，是核电核燃料循环重要的核材料。在铀纯化、转化和燃料元件制造过程中，U_3O_8 中铀含量的准确测定直接关系到核材料衡算、产品质量控制和核材料安全监管。

目前，测定 U_3O_8 中铀含量的常用方法包括重量法[1]、电位滴定法[2-3] 和分光光度法等。其中，亚铁还原－重铬酸钾氧化还原电位滴定法因准确度高、操作简便、成本较低，已成为核工业实验室中铀含量测定的常规方法。该方法的基本原理是：在浓磷酸介质中，用过量的硫酸亚铁将六价铀（U^{6+}）还原为四价铀（U^{4+}）；剩余的亚铁离子以钼（VI）为催化剂，用硝酸氧化除去；随后以重铬酸钾标准溶液滴定 U^{4+} 至 U^{6+}，根据滴定剂消耗量计算铀含量。

然而，在实际操作中，样品溶解程度、滴定方式、终点判断以及滴定过程中的空气氧化等因素均可能影响测定结果的准确性和重复性。例如，样品溶解不完全会导致铀回收率偏低；滴定剂浓度选择不当会使终点突跃不明显或滴定时间过长；称量过程中的空气浮力也会引入系统误差。

因此，有必要对该方法进行系统优化，以建立一套稳定、可靠、准确的测定程序。

本研究针对上述问题，考察了样品溶解方式、滴定方式、称量方式和浮力校正对 U_3O_8 中铀含量测定结果的影响，确定了优化后的电位滴定条件，并用 U_3O_8 有证标准物质进行了方法验证。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

自动电位滴定仪：配备铂指示电极和饱和甘汞参比电极，滴定管体积最大误差为 ±0.03 mL，具备动态等当点滴定模式。

分析天平：精度 0.1 mg，经计量检定合格。

U_3O_8 有证标准物质：GBW 04205，铀含量标准值为 84.711%±0.021%（k=2）。

重铬酸钾基准物质：纯度 99.984%，使用前在 120℃下干燥至恒重。

浓重铬酸钾溶液（约 0.033 mol/L）：准确称取一定量经浮力校正后的重铬酸钾基准物质，用水溶解后转移至已称重的 1 L 容量瓶中，定容并称量溶液总质量，根据质量计算准确浓度。

稀重铬酸钾溶液（约 0.0025 mol/L）：称取一定量浓重铬酸钾溶液于称量瓶中，将大部分溶液转移至已称重的 2 L 容量瓶中，再称量残留溶液质量，用水稀释至刻度并称量总质量，由质量比计算准确浓度。

硫酸溶液（1+1）：在冷却和搅拌下，将 500 mL 硫酸缓慢加入 500 mL 水中。

硫酸亚铁溶液（280 g/L）：将 50 mL 硫酸加入 300 mL 水中，加入 140 g±1g 硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$），搅拌溶解后用水稀释至 500 mL。该溶液易被空气氧化，有效期为一周。

氨基磺酸溶液（150 g/L）：将 150 g±1 g 氨基磺酸溶解于 1 L 水中。

氧化剂溶液：将 4.0 g±0.1 g 钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$] 溶解于 400 mL 水中，加入 500 mL 硝酸和 100 mL 氨基磺酸溶液，混匀。有效期为一周。

实验用水为 GB/T 6682 规定的二级水。

1.2 实验方法

准确称取约 0.2 g U_3O_8 样品（精确至 0.1 mg）于 250 mL 锥形瓶中。加入 5 mL 浓硝酸，在电热板上于约 120℃加热溶解，并蒸至近干。用少量水溶解残渣，加入 10 mL 浓磷酸，混匀。针对磷酸中可能存在的还原性杂质，加入 0.2 mL 浓重铬酸钾溶液进行预氧化。

在含有氨基磺酸的浓磷酸介质中，加入过量硫酸亚铁溶液将 U^{6+} 还原为 U^{4+}。剩余的亚铁离子以钼（VI）为催化剂，用氧化剂溶液氧化。然后加入水和硫酸钒酰，采用分段滴定方式：先手动加入适量浓重铬酸钾溶液至接近终点，再用稀重铬酸钾溶液进行自动滴定，由电位突跃确定终点。根据消耗的重铬酸钾总量、浓度和样品称样量计算铀含量。

1.3 浮力校正

由于重铬酸钾的密度（2.276 g/cm^3）与不锈钢砝码的密度（8.0 g/cm^3）差异较大，在空气中称量时，重铬酸钾样品排开的空气体积更大，受到的浮力也更大，导致称量值偏小。为消除该系统误差，按式（1）对重铬酸钾的称量质量进行浮力校正：

$$W_v = W_a \times [1 + (\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_w}) \times 0.0012] \quad (1)$$

式中 W_v：校正后的真实质量；

W_a：天平上读取的表观质量；

D_o：被称量样品的密度（g/cm^3）；

D_w：校准天平所用砝码的密度（g/cm^3），不锈钢砝码通常为 8.0g/cm^3；

0.0012：标准实验室环境下的空气密度（g/cm^3）。

2 结果与讨论

2.1 滴定方式的选择

分别考察了三种滴定方式对测定结果的影响：直接使用浓重铬酸钾溶液滴定、直接使用稀重铬酸钾溶液滴定、以及先手动加入浓重铬酸钾溶液再用稀重铬酸钾溶液自动滴定的分段滴定方式。实验均采用水浴加热溶解样品，其他条件相同。

2.1.1 直接使用浓重铬酸钾滴定

用 0.03336 mol/L 浓重铬酸钾溶液直接滴定至电位终点，结果见表 1。铀含量测定平均值为 81.76%，标准偏差为 1.34%，RSD 为 1.64%。结果显著偏低，且重复性差。原因在于高浓度滴定剂在终点附近加入量难以精确控制，电位突跃范围窄，终点判断误差大。

表 1 直接使用浓重铬酸钾滴定结果

样品名称	样品量 g	浓重铬酸钾浓度 mol/L	浓重铬酸钾消耗体积 mL	铀含量 %
U_3O_8 粉末	0.19672	0.03336	6.5985	79.85
	0.21253		7.4559	83.52
	0.21401		7.4023	82.34
	0.2245		7.681	81.45
	0.21929		7.5203	81.64

2.1.2 直接使用稀重铬酸钾滴定

改用 0.006672 mol/L 稀重铬酸钾溶液直接滴定，结果见表 2。铀含量平均值为 80.69%，RSD 为 0.35%。与浓重铬酸钾直接滴定相比，精密度有所改善，但结果仍明显偏低。这是由于稀重铬酸钾滴定时间过长，酸性介质中部分还原态铀或亚铁离子可能被空气重新氧化，导致滴定剂消耗量减少，结果偏低。

表 2 直接使用稀重铬酸钾滴定结果

样品名称	样品量 g	稀重铬酸钾浓度 mol/L	稀重铬酸钾消耗体积 ml	铀含量 %
U_3O_8 粉末	0.21598	0.006672	36.4996	80.46
	0.20473		34.5828	80.43
	0.23845		40.5089	80.89
	0.21872		37.1930	80.97

2.1.3 分段滴定方式

为避免浓重铬酸钾终点突跃不明显和稀重铬酸钾滴定时间过长的缺点，采用先手动加入适量浓重铬酸钾溶液至接近终点，再以稀重铬酸钾溶液自动滴定至终点。结果见表 3。铀含量平均值为 83.45%，与标准值 84.711% 相比偏低约 1.5%，但显著优于前两种方式。分析认为，该条件下结果仍偏低的原因是水浴加热温度较低，样品溶解不完全。

表 3 分段滴定方式测定结果（水浴加热）

样品名称	样品量 g	浓重铬酸钾浓度 mol/L	浓消耗体积 ml	稀重铬酸钾浓度 mol/L	稀消耗体积 ml	实测铀含量 %
U_3O_8 粉末	0.20276	0.978977%	7.2726	0.073715%	1.4811	83.38
	0.20241		7.2620		1.7523	83.44
	0.20038		7.1907		1.1330	83.45
	0.20236		7.2523		1.4654	83.50
	0.20253		7.2104		1.9417	83.46

2.2 样品溶解方式的影响

为验证溶解温度对测定结果的影响，将样品改为在电热板上加热溶解，采用相同的分段滴定方式测定，结果见表 4。铀含量平均值为 84.60%，与标准值 84.711% 的偏差为 0.13%，明显优于水浴加热时的 1.5%。结果表明，电热板加热可提供更高的温度，有利于 U_3O_8 样品完全溶解，从而显著提高测定准确度。

表 4 电热板加热后分段滴定结果

样品名称	样品量 g	浓重铬酸钾浓度 mol/L	浓消耗体积 ml	稀重铬酸钾浓度 mol/L	稀消耗体积 ml	实测铀含量 %
U_3O_8 粉末	0.20071	0.0333403	6.9824	0.00250052	1.9153	84.47
	0.20084	0.0333403	7.0004	0.00250052	1.8539	84.58
	0.20103	0.0333403	7.0023	0.00250052	1.9406	84.60
	0.20021	0.0333403	6.9611	0.00250052	2.0808	84.58
	0.20177	0.0333403	7.0244	0.00250052	1.9887	84.59
	0.20360	0.0333404	7.1088	0.00250053	1.9104	84.75

2.3 称量方式的影响

称样时可采用直接称样法和减量称样法。为比较两种方式对测定结果的影响，在相同条件下进行了对比测试，结果如图 1 所示。直接称样法测得铀含量平均值为 84.48%，标准偏差为 0.17%；减量称样法平均值为 84.57%，标准偏差为 0.13%。两种称量方式的平均值基本一致，但减量法重复性略优。考虑到减量称样法可减少样品转移损失和吸湿影响，推荐采用减量法称取样品。

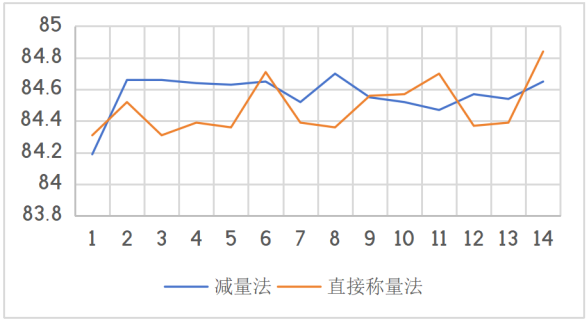


图 1 不同称量方式的滴定结果（n=6）

2.4 浮力校正的影响

在配制重铬酸钾标准溶液时，对称取的重铬酸钾质量进行浮力校正，并以 U_3O_8 标准物质为对象进行测定，校正前后结果见表 5。未校正时，铀含量平均值为 84.65%，与标准值的偏差为 0.061 个百分点；校正后，平均值为 84.710%，与标准值 84.711% 的偏差仅为 0.001 个百分点，且 6 次测定结果全部落在标准物质证书给定的不确定度范围内。

表 5 浮力校正前后铀含量结果

样品名称	样品量 g	校正前 g	铀含量 %	校正后 g	铀含量 %
U_3O_8 标样	0.20364	7.0981	84.65	7.1029	84.71
	0.20543	7.1485	84.63	7.1533	84.69
	0.20687	7.2221	84.67	7.2270	84.73
	0.20314	7.0671	84.66	7.0719	84.72
	0.20267	7.0538	84.65	7.0586	84.71
	0.20200	7.0214	84.64	7.0262	84.70

浮力校正属于确定性系统误差修正，校正后各次测定值与标准值的最大偏差为 0.03 个百分点，远小于标准物质不确定度（±0.021%），表明该修正有效消除了称量系统误差。

2.5 精密度试验

在优化后的实验条件下，分别对 U_3O_8 标准物质（U_3O_8-01）和一批 U_3O_8 粉末样品（U_3O_8-02）进行 6 次平行测定，结果见表 6。U_3O_8-01 的铀含量平均值为 84.701%，标准偏差为 0.016%，RSD 为 0.019%；所有单次测定值均落在标准物质证书值 84.711%±0.021% 范围内。U_3O_8-02 的 RSD 为 0.021%，重复性良好。

表 6 精密度试验结果（n=6）

样品名称	实测铀含量 %	平均值 %	标准偏差 %	RSD%
U_3O_8-01	84.692、84.684 84.725、84.709 84.707、84.687	84.701	0.016	0.019
U_3O_8-02	84.813、84.855 84.813、84.832 84.849、84.830	84.832	0.017	0.021

2.6 方法比对

采用优化后的电位滴定法与重量法分别对 U_3O_8 标准物质进行测定，结果见表 7。电位滴定法平均值为 84.706%，标准偏差为 0.011%；重量法平均值为 84.715%，标准偏差为 0.019%。

对两组数据进行 F 检验，计算值 F=3.13，小于临界值 $F_{0.05}(5,5)=5.05$，说明两种方法精密度无显著差异。进一步对两组均值进行 t 检验，计算得合并标准偏差为 0.016%，统计量 $|t|=0.98$，小于临界值 $t_{0.05,\ 10}=2.228$，表明在 95% 置信度下两种方法的测定结果无显著差异。此外，两种方法平均值与标准值的偏差分别为 0.005 个百分点和 0.004 个百分点，均远小于标准物质不确定度。因此，优化后的电位滴定法与重量法具有一致的准确度和精密度。

表 7 电位滴定法与重量法比对结果

方法	实测铀含量 %	平均值 %	标准偏差 %	RSD
电位滴定法	84.704、84.724 84.711、84.702 84.696、84.696	84.706	0.011	0.013
重量法	84.725、84.734 84.723、84.725 84.700、84.682	84.715	0.019	0.023

2.7 测定结果平均值的置信区间

为评价电位滴定法测定结果的稳定性，计算 95% 置信度下 U_3O_8 标准物质测定平均值的置信区间。取表 7 中电位滴定法数据，平均值 $\bar{x}=84.706\%$，标准偏差 $s=0.011\%$，$n=6$。自由度 $f=n-1=5$，查 t 分布表得 $t_{0.05,\ 5}=2.57$。置信区间按下式计算：

$$\bar{x} \pm t_{0.05,5}\frac{s}{\sqrt{n}} = 84.706 \pm 2.57 \times \frac{0.011}{\sqrt{6}} = 84.706 \pm 0.012$$

即 95% 置信区间为 84.694%～84.718%。该区间完全覆盖标准物质证书值 84.711%，且区间宽度较窄，表明优化后的方法具有较高的稳定性和可靠性。

3 结语

本研究对亚铁还原 – 重铬酸钾电位滴定法测定 U_3O_8 中铀含量的关键条件进行了系统优化。结果表明：采用电热板加热溶解样品可保证样品完全溶解；先手动加入浓重铬酸钾溶液再用稀重铬酸钾溶液自动滴定的分段滴定方式，既保证了终点突跃明显，又避免了滴定时间过长引起的空气氧化问题；对重铬酸钾称样量进行浮力校正可有效消除系统称量误差。

在优化条件下，对 U_3O_8 有证标准物质 GBW 04205 进行 6 次平行测定，铀含量平均值为 84.701%，全部结果落在标准值 84.711%±0.021% 范围内，RSD 为 0.019%。与重量法比对，两种方法的精密度和均值均无显著差异。本方法准确、可靠、精密度高，可满足核材料衡算和铀化合物生产过程质量控制的要求。

参考文献：

[1] 杨裕生，朱祥岩. 重量法测定四氟化铀中总铀量[J]. 原子能科学技术，1963, 5(011), 906-906.

[2] 牟凌，汪南杰，叶卫华等. 恒电流库仑法测定八氧化三铀中的铀[J]. 核化学与放射化学，2006, 28(1), 49-54.

[3] 邓昌爱，谢宇蓉，龙威. 双指示电极电位滴定 – 流动注射分析法测定铀矿石中铀[J]. 核化学与放射化学. 2013(05).

作者简介：邓海平（1997.08-），男，汉族，重庆奉节人，硕士，助理工程师，研究方向：从事核燃料理化检测研究。