

电位滴定法测定基准 U_3O_8 中铀的不确定度评定

吴青龙, 卞敏, 李英秋, 柏云

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要: 分析了电位滴定法测定基准 U_3O_8 中铀总量的检测过程, 建立了测量过程分量的数学模型, 讨论和比较了检测过程中各种不确定度因素, 发现各不确定度因素中称样量的不确定度贡献最大, 其次是测量重复性和消耗重铬酸钾质量的不确定度, $K_2Cr_2O_7$ 和 U_3O_8 摩尔质量对不确定度结果的影响可忽略。结果表明, 采用电位滴定法测定基准 U_3O_8 中铀总量, 当样品中铀的总量为 84.795% 时, 扩展不确定度为 0.022% ($k=2$)。

关键词: 不确定度评定; 基准 U_3O_8 ; 电位滴定法; 铀总量

中图分类号: TL271.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2015)02-0084-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.02.0084

Uncertainty Evaluation for Determination of Total Uranium in Primary Reference Material U_3O_8 by Potentiometric Titration

WU Qing-long, BIAN Min, LI Ying-qiu, BAI Yun

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The determination of total uranium in primary reference material U_3O_8 by potentiometric titration method was discussed. A mathematical model of measurement component was established to compare the uncertainty factors during measurement process. It was found that the uncertainty of quantity of samples has maximal contribution, the uncertainties of measurement repeatability and quantity of consumed potassium dichromate are in the second place, and the effect of $K_2Cr_2O_7$ and U_3O_8 mol mass to the final uncertainty factors is minimum. The results show that, when potentiometric titration method is used to determine total uranium in U_3O_8 , an expanded uncertainty of 0.022% ($k=2$) is recorded at total uranium of 84.795%.

Key words: uncertainty evaluation; primary reference material U_3O_8 ; potentiometric titration; total uranium

测量结果不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性, 与测量结果相关联的参数^[1]。经国家认可委认证的相关实验室, 必须提供合理的典型的测量不确定度的评定报告^[2], 在各测量领域

不确定度评定都占有重要地位^[3-5]。

铀总量的测定方法有重量法、容量法、氧化还原滴定法^[6]、 γ 谱法^[7]、液相色谱法、库仑分析法^[8]、质谱法^[9]以及其它仪器分析方法。其中的硫酸亚

铁还原/重铬酸钾氧化电位滴定法是一种较成熟的精密测定铀总量的方法,已被国际标准化组织定为标准方法。我国也采用硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法测定二氧化铀粉末和芯块中铀^[10],但是关于该方法不确定度的评定还未见公开报道。

本工作拟以 U_3O_8 为研究对象,通过具体实验,按照测量不确定度评定的方法和步骤,对电位滴定法测定金属铀中铀总量的不确定度进行评定,找出影响测量不确定度的主要因素,以便对检测过程中人为因素进行更加有效地控制。

1 方法及测量参数概述

参照国家标准 GB 11841—1989,称取 0.3 g 基准 U_3O_8 于 300 mL 烧杯中,称准至 0.000 01 g,加 5 mL 水、5 mL 硝酸和 2 滴氢氟酸,盖好表面皿,在沸水浴上加热,完全溶解后,蒸发至干。用水吹洗杯壁,溶解残渣。搅拌并加入 5 mL 硫酸(1:1)、40 mL 磷酸、2 滴重铬酸钾、5 mL 氨基磺酸(1.5 mol/L)和 5 mL 硫酸亚铁(1.0 mol/L)。搅拌 1 min,调节温度 35~40 °C,加 10 mL 氧化剂(硝酸(8 mol/L)-氨基磺酸(0.15 mol/L)-钼酸铵(0.4%))。暗褐色褪去后,继续搅拌 2.5 min,放置 30 s 后,加入 100 mL 硫酸钒酰溶液(1.25 g/L)。插入铂电极和饱和甘汞电极,用称量过的浓重铬酸钾溶液滴定,至电位指示为 480 mV。用 0.10 mL 微量加液器加入稀重铬酸钾溶液,待电位读数在 5 s 内的变化不超过 1 mV 时,记下电位数和体积数。滴定至超过终点,再加入 0.1 mL 滴定剂。计算消耗的浓重铬酸钾溶液质量,二阶差分法计算消耗的稀重铬酸钾溶液的体积。

2 数学模型

按式(1)计算样品中铀的质量分数($w(U)$):

$$w(U) = \frac{(\omega_1 m_1 + \rho_2 V_2)}{m} \times \frac{3A(U)}{A(K_2Cr_2O_7)} \times 100 \quad (1)$$

式中: ω_1 ,浓重铬酸钾溶液质量分数,mg/g; m_1 ,滴定所消耗浓重铬酸钾的溶液质量,g; ρ_2 ,稀重铬酸钾溶液质量浓度,g/L; V_2 ,滴定所消耗稀重铬酸钾的体积,mL; m ,称样量,mg; $A(U)$,铀相对原子质量; $A(K_2Cr_2O_7)$,重铬酸钾相对分子质量。

3 不确定度来源分析

通过对整个测量过程所涉及的各种影响因素进行分析,确定了以下各个因子为不确定度的来源,结果示于图 1。由图 1 可知,对不确定度的影响主要来源于以下五方面:(1)测量结果重复性的不确定度, $u(s)$;(2)滴定消耗总重铬酸钾引入的不确定度, $u(m_{total}(K_2Cr_2O_7))$;(3)称样量引入的不确定度, $u(m)$;(4)铀相对原子质量引入的不确定度, $u(A(U))$;(5)重铬酸钾相对分子质量引入的不确定度, $u(A(K_2Cr_2O_7))$ 。

4 不确定度评定

4.1 测量结果重复性的不确定度 $u(s)$

本实验重复测量 6 次,测量的具体数据列入表 1。由表 1 可知: $w(U)$ 的平均值为 84.795%,标准偏差 $s=0.011 3\%$,标准不确定度为 $u(s) = s/\sqrt{n} = 4.59 \times 10^{-3} \%$,相对标准不确定度为 $u_{rel}(s) = 5.42 \times 10^{-5}$ 。

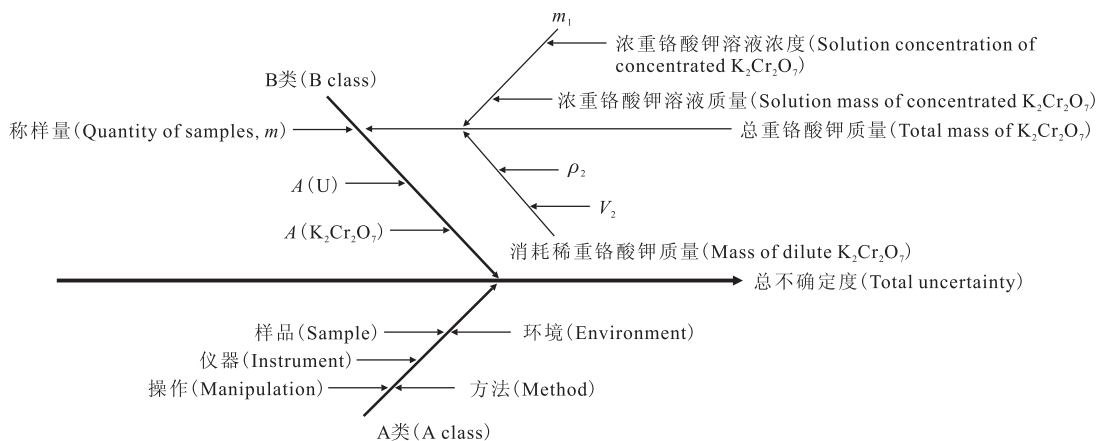


图 1 电位滴定法测定铀的因果图

Fig. 1 Cause and effect diagram for determination of total uranium by potentiometric titration

表 1 测量数据及计算结果

Table 1 Metrical data and calculational records

样品 (Samples)	m/mg	浓重铬酸钾溶液质量 (Solution mass of concentrated $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)/g	浓重铬酸钾质量 (Mass of concentrated $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)/mg	V_2/mL	重铬酸钾总质量 (Total mass of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ /mg	$m(\text{U})/\text{mg}$	$w(\text{U})/\%$
1	300.472	4.878 30	104.145	0.844	104.989	254.840	84.813
2	299.612	4.857 64	103.704	0.950	104.654	254.027	84.785
3	300.888	4.883 22	104.250	0.852	105.102	255.114	84.787
4	304.158	4.944 25	105.553	0.706	106.258	257.920	84.798
5	299.544	4.868 55	103.937	0.712	104.649	254.015	84.801
6	298.388	4.837 22	103.268	0.958	104.226	252.988	84.785
	(300.510)	(4.886 53)	(104.143)	(0.837)	(104.980)	(254.817)	(84.795)

注(Note):括号内数据为平均值(The data in parentheses are mean values)

4.2 滴定消耗总重铬酸钾引入的不确定度 $u(m_{\text{total}})$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

4.2.1 消耗浓重铬酸钾质量引入的不确定度 $u(m_1)$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

(1) 浓重铬酸钾质量分数引入的不确定度

浓重铬酸钾溶液的配制:称取 2.140 32 g 纯度为 99.995% 的重铬酸钾基准试剂于烧杯中用水溶解,转入干燥称量过的滴定瓶,多次用去离子水清洗烧杯并将溶液转至滴定瓶中,摇匀称量,获得液体质量(100.277 12 g),进行浮力(1.000 265)和氧化能力校正(99.995%),按式(2)计算获得浓重铬酸钾质量分数 $w_1 = 21.348 64 \text{ mg/g}$ 。

$$w_1 = \frac{1.000\ 265 \times m_{\text{sol}} P}{m_{\text{liq}}} \quad (2)$$

式中: m_{sol} ,称量固体重铬酸钾质量,mg; m_{liq} ,浓重铬酸钾溶液质量,g; P ,重铬酸钾纯度。

重铬酸钾纯度为 99.995%,变动性为 0.005%,按均匀分布,重铬酸钾纯度的标准不确定度 $u(P) = 0.005\% / \sqrt{3} = 0.002 9\%$ 。相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(P) = 0.002 9\% / 99.995\% = 2.90 \times 10^{-5}$ 。

天平称量误差为 0.05 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.05 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.029 \text{ mg}$ (下同)。天平的重复性为 0.03 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.03 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.017 \text{ mg}$ (下同),在称样量为 0~5 g,天平的示值误差为 0。重铬酸钾质量称量的标准不确定度 $u(m_{\text{sol}}) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2} = 0.034 \text{ mg}$ 。 $u_{\text{rel}}(m_{\text{sol}}) = 0.034 /$

$(2.140\ 32 \times 1\ 000 \text{ mg}) = 1.59 \times 10^{-5}$ 。

天平称量误差的标准不确定度为 0.029 mg。天平的重复性误差的标准不确定度为 0.017 mg(下同),在称样量大于 20 g 时,天平的示值误差为 0.06 mg,按照均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.06 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.035 \text{ mg}$,所以溶液称量的标准不确定度 $u(m_{\text{liq}}) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2 + 0.035^2} = 0.049 \text{ mg}$ 。相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(m_{\text{liq}}) = 0.049 / (100.148\ 63 \times 1\ 000) = 4.89 \times 10^{-7}$ 。

综上,浓重铬酸钾质量分数引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(w_1) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(P) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{sol}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{liq}})} = 3.36 \times 10^{-5}$$

(2) 消耗浓重铬酸钾溶液引入的不确定度 $u(m_1)$

在称样量大于 20 g 时,天平的示值误差为 0.06 mg,按照均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.06 \text{ mg} / \sqrt{3} = 0.035 \text{ mg}$ 。消耗浓重铬酸钾溶液的标准不确定度为: $u(m_1) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2 + 0.035^2} = 0.049 \text{ mg}$ 。每个试样平均消耗的浓重铬酸钾溶液质量为 4 800 mg,则引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(m_1) = 0.049 / 4\ 800 = 1.02 \times 10^{-5}$ 。

综上,消耗浓重铬酸钾质量引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_1(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w_1) + u_{\text{rel}}^2(m_1)} = \sqrt{(3.36 \times 10^{-5})^2 + (1.02 \times 10^{-5})^2} = 3.51 \times 10^{-5}$$

4.2.2 消耗稀重铬酸钾质量引入的不确定度 $u(m_2)$ 滴定消耗稀重铬酸钾引入的不确定度包括配制浓度 ρ_2 引入的不确定度和消耗体积 V_2 引入的不确定度。

(1) 稀重铬酸钾溶液质量浓度引入的不确定度 $u(\rho_2)$

准确称取 4.684 14 g 浓重铬酸钾溶液于 100 mL 容量瓶中,加水稀释刻度至 V_0 (100 mL)。按式(3)计算稀重铬酸钾的质量浓度 ρ_2 为 1 g/L。

$$\rho_2 = w_1 m_0 / V_0 \quad (3)$$

式中: ρ_2 ,稀重铬酸钾溶液质量浓度,g/L; w_1 ,浓重铬酸钾溶液质量分数,mg/g; m_0 ,称取浓重铬酸钾溶液的质量,g; V_0 ,容量瓶体积,100 mL。

由前面计算可知, w_1 引入的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel}}(w_1) = 3.36 \times 10^{-5}$ 。

天平称量误差为 0.05 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.05/\sqrt{3} = 0.029$ mg。天平的重复性为 0.03 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.03/\sqrt{3} = 0.017$ mg,在称样量为 0~5 g,天平的示值误差为 0。 m_0 引入的标准不确定度为: $u(m_0) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2} = 0.034$ mg。相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(m_0) = 0.034/4.684.14 = 7.26 \times 10^{-6}$ 。

100 mL A 级容量瓶最大误差为 ± 0.1 mL,按三角分布处理,容量瓶的标准不确定度为: $0.1/\sqrt{6} = 0.0408$ mL。相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_0) = 0.0408/100 = 4.08 \times 10^{-4}$ 。

综上,稀重铬酸钾质量浓度引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(\rho_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w_1) + u_{\text{rel}}^2(m_0) + u_{\text{rel}}^2(V_0)} = \sqrt{(3.36 \times 10^{-5})^2 + (7.26 \times 10^{-6})^2 + (4.08 \times 10^{-4})^2} = 4.09 \times 10^{-4}$$

(2) V_2 引入的不确定度 $u(V_2)$

0.1 mL 的微量进样器,最大误差为 0.002 mL,按三角分布处理,引入的标准不确定度为 $0.002/\sqrt{6} = 8.17 \times 10^{-4}$ mL,平均加入 9 次标准不确定度为 $\sqrt{(8.17 \times 10^{-4})^2 \times 9} = 2.45 \times 10^{-3}$ mL。相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(V_2) = 2.45 \times 10^{-3}/0.837 = 2.93 \times 10^{-3}$ 。

综上,消耗稀重铬酸钾质量引入的相对标准不确定度为:

$$u_{\text{rel}}(m_2) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\rho_2) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} = \sqrt{(4.09 \times 10^{-4})^2 + (2.93 \times 10^{-3})^2} = 2.93 \times 10^{-3}$$

4.2.3 消耗重铬酸钾总质量引入的不确定度 $u(m)$ 每个样品平均消耗浓重铬酸钾质量 104.143 mg, $u(m_1) = 104.143 \text{ mg} \times 3.51 \times 10^{-5} = 3.66 \times 10^{-3}$ mg,消耗稀重铬酸钾 0.837 mL(近似于消耗 0.837 mg 稀重铬酸钾溶液), $u(m_2) = 0.837 \text{ mg} \times 2.93 \times 10^{-3} = 2.45 \times 10^{-3}$ mg。 $u(m) = \sqrt{(3.66 \times 10^{-3} \text{ mg})^2 + (2.45 \times 10^{-3} \text{ mg})^2} = 4.16 \times 10^{-3}$ mg。消耗重铬酸钾总质量引入的相对标准不确定度为: $u_{\text{rel}}(m) = 4.16 \times 10^{-3}/104.98 = 3.96 \times 10^{-5}$ 。

4.3 称量引入的不确定度 $u(m)$

天平称量误差为 0.05 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.05 \text{ mg}/\sqrt{3} = 0.029$ mg。天平的重复性为 0.03 mg,按均匀分布其误差的标准不确定度为 $0.03 \text{ mg}/\sqrt{3} = 0.017$ mg,在称样量为 0~5 g,天平的示值误差为 0。称量的标准不确定度为: $u(m) = \sqrt{0.029^2 + 0.017^2} = 0.034$ mg。 $u_{\text{rel}}(m) = 0.034 \text{ mg}/(300.510 \text{ mg}) = 1.13 \times 10^{-4}$ 。

4.4 铀的相对原子质量引入的不确定度 $u(A(U))$

铀相对原子质量的不确定度为 1.0×10^{-4} ,按均匀分布,其标准不确定度: $u(A(U)) = 5.77 \times 10^{-5}$ 。相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(A(U)) = 2.42 \times 10^{-7}$ 。

4.5 重铬酸钾相对分子质量引入的不确定度 $u(A(K_2Cr_2O_7))$

重铬酸钾相对分子质量引入的相对标准不确定度: $u_{\text{rel}}(A(K_2Cr_2O_7)) = 0.00145/294.185 = 4.93 \times 10^{-6}$ 。

5 合成标准不确定度 u

评定的各项参数和各不确定度分量列于表 2,各分量互不相关。 $w(U)$ 的相对合成标准不确定度(u_{rel})和合成标准不确定度(u)的计算如式(4)、(5)。

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(s) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(W) + u_{\text{rel}}^2(A(U)) + u_{\text{rel}}^2(A(K_2Cr_2O_7))} = 1.31 \times 10^{-4} \quad (4)$$

$$u = 1.31 \times 10^{-4} \times 84.795\% = 0.011\% \quad (5)$$

表 2 不确定度分量及量值

Table 2 Indicator uncertainty and value of quantity

项目(Item)	量值(Value)	u	u_{rel}
s	0.011 3%	$4.59 \times 10^{-3} \%$	5.42×10^{-5}
$m_1(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$	104.143 mg	4.16×10^{-3} mg	3.96×10^{-5}
m	300.510 mg	0.034 mg	1.13×10^{-4}
$A(\text{U})$	238.028 9	5.77×10^{-5}	2.42×10^{-7}
$A(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$	294.185	1.45×10^{-3}	4.93×10^{-6}

6 扩展不确定度 U

取 95% 置信水平, $k=2$, 扩展不确定度 $U = k \times u = 2 \times 0.011\% = 0.022\%$ 。

即电位滴定法测定基准 U_3O_8 中的铀总量分析结果为 $w(\text{U}) = (84.795 \pm 0.022)\%$, $k=2$ 。

7 结 论

对于 300 mg 样品, 该方法的相对标准不确定度为 1.31×10^{-4} , 在评估的所有因素中样品的称样量对不确定度的影响最大, 其次为测量的重复性, 最后是消耗重铬酸钾质量, 其它因素可忽略。

参考文献:

- [1] 国家质量技术监督局. JJF 1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 北京: 中国计量出版社, 1999.
- [2] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [3] 刘妙芬, 邱佩丽, 丁怡, 等. 电位滴定法测定白酒总

酯的不确定度分析[J]. 酿酒科技, 2012(2): 39-42.

- [4] 初泉丽, 曹淑琴, 张亮. ID-ICP-MSS 测定八氧化三铀中痕量钍的不确定度评定[J]. 铀矿冶, 2011, 30(2): 79-81.
- [5] 吴开洪. 电位滴定法测定锰的不确定度评定[J]. 广州化工, 2012, 40(14): 147-149.
- [6] 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.
- [7] 吴永鹏, 汤彬, 程建平. 利用 $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 伽马谱仪直接测定铀矿体中铀含量的方法[J]. 物探与化探, 2012, 36(3): 414-417.
- [8] 牟凌, 汪南杰, 叶卫华. 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.
- [9] 魏兴俭, 邓大超, 张海路, 等. 同位素稀释质谱法测定铀铋合金中铀含量[J]. 冶金分析, 2013, 33(4): 35-39.
- [10] 白春义, 聂秀珍. GB 11841—1989 二氧化铀粉末和芯块中铀的测定硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989: 1-5.