

# 氧化还原电位滴定法测量铀含量的不确定度评定

田 川, 黎 春\*, 王 岚, 张继龙, 武朝辉, 韩叶良, 高雪梅,  
纪建臣, 谭西早, 周志波, 李多宏

国家核安保技术中心, 北京 102401

**摘要:**精密测量含铀核材料中的铀总含量是核设施开展核材料衡算及产品质量控制工作的重要一环。本工作通过开展模拟实验和不确定度评定, 比较了硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化电位滴定法测定铀含量的 GB 11841—1989 和 ASTM C1267-17 两个标准方法及其中三种操作步骤的细节差异。结果显示, 三种步骤的总合成不确定度均低于 0.1% 的国际目标值水平; GB 11841—1989 测量 2~3 g 样品步骤的不确定度最小, 更适用于标准物质定值测量; 在日常测量工作中, 样品的称量选用 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品步骤更好, 重铬酸钾溶液配制和滴定选用 ASTM C1267-17 的步骤更好。

**关键词:**电位滴定法; 铀含量测量; 不确定度评定; 核材料衡算

中图分类号: O655.23 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2023)04-0332-09

doi: 10.7538/hhx.2023.YX.2022022

## Uncertainty Evaluation of Uranium Content Measurements by Redox Potential Titration Methods

TIAN Chuan, LI Chun\*, WANG Lan, ZHANG Ji-long, WU Zhao-hui, HAN Ye-liang,  
GAO Xue-mei, JI Jian-chen, TAN Xi-zao, ZHOU Zhi-bo, LI Duo-hong

State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China

**Abstract:** Uranium content measurement is very important to nuclear material accounting and product quality control in nuclear bulk facilities. It needs high accuracy and precision. In this work, 3 different measurement steps from 2 analytical standards GB 11841—1989 and ASTM C1267-17, which were uranium content test methods by iron(II) reduction followed by chromium(VI) titration, were discussed by simulated experiments and following uncertainty evaluation. The results show that, the total uncertainties of the 3 steps are all lower than 0.1%, which is the international target value of uranium content measurement by redox potential titration method. The step for 2-3 g sample of GB 11841—1989 is more suitable to sign value measurement in reference material production, because of its lowest uncertainty. In routine testing works, the step for 0.20-0.25 g sample of GB 11841—1989 is better in sample weighting, the step of ASTM C1267-17 is better in titration and potassium dichromate solution preparation.

**Key words:** redox potential titration; uranium content measurement; uncertainty evaluation; nuclear material accounting

精密测量含铀核材料中的铀总含量是核设施开展核材料衡算及产品质量控制工作的重要一环。硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化电位滴定法是国内外广泛用来测量核材料中铀含量的成熟方法之一。国际标准化组织、美国材料实验协会(ASTM)和我国有关单位均发布了该方法的相关标准<sup>[1-2]</sup>。这些标准规定的测试方法基本类似,但在样品用量和操作细节上存在差异。

在国际原子能机构 2010 年发布的核材料测量不确定度国际目标值中<sup>[3]</sup>,硫酸亚铁还原-重铬酸钾氧化电位滴定法测量纯铀材料的相对不确定度为 0.14%(系统和随机各 0.1%)。开展针对该方法的不确定度评定,有助于检验相关分析实验室的测量水平、分析影响因素、改进测量方法。对此,国内外开展了一些工作<sup>[4-6]</sup>,但仅针对一种操作步骤,且未详细讨论操作细节改变所造成的影响。

本工作拟以我国核设施常用的 GB 11841—1989<sup>[1]</sup>和美国核设施常用的 ASTM C1267-17<sup>[2]</sup>铀含量测定方法为研究对象,比较两个标准方法的细节差异,并通过模拟实验和不确定度评定,分析不同操作和数据处理细节对铀含量测量总体不确定度的影响,为改进测量工作提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

BT125D 分析天平(感量 0.01 mg)、SOP 分析天平(感量 0.01 g),德国赛多利斯集团;雷磁 PHS-3C 型带电位读数的 pH 计、雷磁 217-01 型饱和甘汞参比电极,上海仪电科学仪器股份有限公司;铂电极(直径 1.5 mm,使用前用高温灼烧,并在硝酸中淬灭),自制;1 L(最大误差±0.3 mL)和 2 L(最大误差±0.6 mL)A 级容量瓶,Fisher 公司。

所用试剂除特别说明外,均为市售分析纯试剂,水为去离子水。重铬酸钾标准物质(GBW06105e),中国计量科学研究院;八氧化三铀标准物质(GBW04205),核工业北京化工冶金研究院。

### 1.2 测量步骤比较<sup>[1-2]</sup>

GB 11841—1989<sup>[1]</sup>和 ASTM C1267-17<sup>[2]</sup>的主要测量过程基本相同,仅试剂用量和终点判定存在差异,主要步骤如下:(1)精确称取一定量的样

品,用硝酸溶解后蒸干,再加入磷酸,或者直接用磷酸溶解;(2)加入硫酸、氨基磺酸溶液、硫酸亚铁溶液和少量浓重铬酸钾溶液,搅拌至反应完全;(3)加入氧化剂(一定比例的钼酸铵、硝酸、氨基磺酸溶液),溶液变为暗褐色,搅拌至暗褐色褪去后,继续搅拌 3 min;(4)立即加入硫酸钒酰溶液,插入电极,用精确配制的重铬酸钾溶液滴定,滴定至终点。两个标准中影响不确定度计算的测量步骤区别如下。

#### 1) 铀样品称量

GB 11841—1989 分为两种测量步骤:一是测量 0.20~0.25 g 粉末样品的,其称量步骤为称取 0.20~0.25 g 样品,称准至 0.02 mg;二是测量 2~3 g 芯块样品的,其称量步骤为称取 2 g 样品,称准至 0.02 mg。本工作所用分析天平感量为 0.01 mg。

ASTM C1267-17 的称量步骤为称取大于 0.5 g 样品,称准至 0.1 mg。在样品用酸溶解后,称量溶解液质量称准至 0.1 mg,移取含 20~100 mg 铀的溶解液用于滴定,称准至 0.1 mg。

#### 2) 重铬酸钾溶液的配制

GB 11841—1989 中使用了两种重铬酸钾溶液。浓重铬酸钾溶液的配制方法为:称一个洗净、干燥的 1 L 容量瓶,称准至 0.01 g。称取约 9.81 g 重铬酸钾,称准至 0.1 mg,用水(去离子水)溶解后转移至容量瓶中,用水稀释至 1 L,称量容量瓶和溶液的总重,称准至 0.01 g。稀重铬酸钾溶液的配制方法为:称一个洗净、干燥的 2 L 容量瓶,称准至 0.02 g。在一个称量瓶中称取约 150 g 上述浓重铬酸钾溶液,称准至 1 mg,转移至容量瓶中,用水稀释至 2 L,称量称量瓶及残余溶液的量,称准至 1 mg,称量容量瓶和溶液的总重,称准至 0.02 g。

ASTM C1267-17 只使用一种重铬酸钾溶液,其配制方法为:称一个洗净、干燥的 2 L 容量瓶,称取约 2.65 g 重铬酸钾,称准至 0.01 mg,用水溶解后转移至容量瓶中,用水稀释至 2 L,称量容量瓶和溶液的总重。该标准中未提及容量瓶称量的精度,假设为 0.02 g。

#### 3) 滴定终点和重铬酸钾溶液用量的测定

在 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品

的步骤中,先使用滴定称量瓶滴入浓重铬酸钾溶液至电位 450~480 mV,滴定前后滴定称量瓶的质量称准至 0.2 mg;再使用微量注射器不断加入 0.1 mL 稀重铬酸钾溶液,记录每次加入的体积和电位,直到电位超过终点,最后用二阶差分法计算终点时加入稀重铬酸钾溶液的体积。在测量 2~3 g 样品的步骤中,先加入预称好的重铬酸钾固体,称准至 0.02 mg,再使用微量注射器不断加入 0.1 mL 稀重铬酸钾溶液,后续步骤同上。固体重铬酸钾的质量为根据样品中总铀量减少 5 mg 后所需的重铬酸钾的量。

在 ASTM C1267-17 中,使用 125 mL 滴定称量瓶加入重铬酸钾溶液,先快速滴加至电位 450~480 mV,再逐滴加至电位 500 mV,再使用微滴头缓慢滴至终点(590±20) mV。通过称量滴定前后滴定称量瓶和微滴头的质量,来确定重铬酸钾溶液的用量。该标准未提及称量精度,在实验过程中该质量范围大致为 30~100 g,超出十万分之一天平的量程,只能使用万分之一天平称量,最小分度值为 0.1 mg。

## 2 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品铀元素含量的不确定度评定

### 2.1 不确定度来源分析

GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品中铀含量的计算公式如下<sup>[1]</sup>:

$$Q_U = \frac{(\omega_1(m_1 - m_2) + \omega_2\rho V) \times 2.4273 \times G}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

其中: $Q_U$ 为样品中铀的质量百分含量,%; $\omega_1$ 为

浓重铬酸钾溶液中重铬酸钾的质量分数,g/g; $\omega_2$ 为稀重铬酸钾溶液中重铬酸钾的质量分数,g/g; $m_s$ 为样品的取样量,g; $\rho$ 为稀重铬酸钾溶液的密度,g/mL; $(m_1 - m_2)$ 为浓重铬酸钾溶液的滴定量,g; $V$ 为终点时稀重铬酸钾溶液的体积,mL;2.4273为重铬酸钾对天然铀的转换因子; $G$ 为铀的浓缩因子,即样品中铀的相对原子质量/238.029。

按照不确定度评定相关标准<sup>[7]</sup>,通过对整个测量步骤中对测量结果产生影响的因素进行分析,得到不确定度来源的因果图(图 1),其标准不确定度( $u$ )来源主要包括:(1)测量的重复性, $u(\text{rep})$ ;(2)滴定用重铬酸钾总质量, $u(m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7})$ ;(3)样品质量, $u(m_s)$ ;(4)其他因素,如空气浮力校正、相对分子质量等。

### 2.2 测量数据

使用八氧化三铀标准物质(GBW04205)作为样品,开展了 5 次平行测量,测量结果列于表 1。

### 2.3 不确定度评定

1) 测量结果重复性的不确定度

5 次平行测量  $Q_U$  值的标准偏差  $s=0.0144\%$ ,  
 $u(\text{rep}) = s/\sqrt{5} = 0.0144\%$ , 相对标准不确定度  
 $u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 1.7 \times 10^{-4}$ 。

2) 滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度

根据公式(1),滴定消耗的重铬酸钾总量计算如下:

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \omega_1(m_1 - m_2) + \omega_2\rho V = \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} c_k}{m_{\text{s1}}} \left( (m_1 - m_2) + \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} V}{V_{\text{s2}}} \right) \quad (2)$$

其中: $m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 为消耗的重铬酸钾总质量,g; $m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ 为配制浓重铬酸钾溶液所用的重铬酸钾固体质量,g; $c_k$ 为重铬酸钾的纯度; $m_{\text{s1}}$ 为配制的浓重铬酸钾

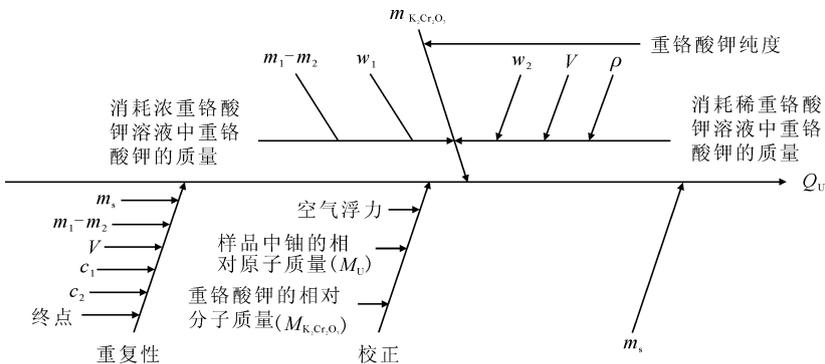


图 1 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品步骤的因果图

Fig. 1 Cause and effect diagram for uranium content measurement by using steps of GB 11841—1989 for 0.20-0.25 g sample measurement

表1 使用 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品数据和结果计算

Table 1 Data and results of uranium content measurements by using steps of GB 11841—1989 for 0.20-0.25 g sample measurement

序号	$m_s/g$	$w_1$	$m_1/g$	$m_2/g$	$w_2\rho/(g \cdot mL^{-1})$	$V/mL$	$Q_U/\%$
1	0.223 04	$9.807\ 3 \times 10^{-3}$	104.759 1	96.893 1	$7.357\ 1 \times 10^{-4}$	0.853	84.662
2	0.238 12		96.893 1	88.479 2		0.812	84.749
3	0.230 41		88.479 2	80.339 0		0.741	84.701
4	0.229 27		80.339 0	72.245 1		0.842	84.720
5	0.226 53		72.245 1	64.245 3		0.761	84.692
	(0.229 47)		(88.543 1)	(80.440 3)		(0.802)	(84.705)

注:括号中为平均值

溶液总质量,  $g$ ;  $m_{k2}$  为配制稀重铬酸钾溶液所用的浓重铬酸钾溶液质量,  $g$ ;  $V_{s2}$  为配制的稀重铬酸钾溶液总体积,  $mL$ 。

称重引入的不确定度通过天平的最小分度值按照矩形分布进行计算,通过减重法得到的质量值按照两次称量来进行计算,即最小分度值  $\times \sqrt{2}/\sqrt{3}$ 。体积引入的不确定度通过容量瓶或注射器制造商给出的准确性范围按照三角分布计算,即范围  $/\sqrt{6}$ 。重铬酸钾纯度的不确定度使用标准物质证书值。

重铬酸钾固体的质量  $m_{k1}$  需要做空气浮力校正,但在最后计算  $Q_U$  时,作为分母的样品质量  $m_s$  也需要做空气浮力校正,两者相除后校正公式中的部分项可以约掉,因此将空气浮力校正对不确定度的影响单独提出在 2.3 节 4) 中进行评价。

滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度各分项的计算过程和结果列于表 2。

表2 使用 GB11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品

滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度各分量计算表

Table 2 Uncertainty components calculations for total potassium dichromate amount consumed in measurement by using steps of GB 11841—1989 for 0.20-0.25 g sample

分项	数值 (平均值)	标准 不确定度	不确定度 方差分量/ $g^2$
$m_{k1}$	9.810 4 g	$8.2 \times 10^{-5}$ g	$4.4 \times 10^{-13}$
$c_k$	0.999 95	$4 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-11}$
$m_{s1}$	1 000.27 g	$8.2 \times 10^{-3}$ g	$4.3 \times 10^{-13}$
$m_1 - m_2$	8.102 8 g	$8.2 \times 10^{-5}$ g	$6.4 \times 10^{-13}$
$m_{k2}$	150.034 g	$8.2 \times 10^{-4}$ g	$1.0 \times 10^{-17}$
$V_{s2}$	2 000.0 mL	0.24 mL	$5.2 \times 10^{-15}$
$V$	0.802 mL	$2.4 \times 10^{-3}$ mL	$3.2 \times 10^{-12}$
$m_{K_2Cr_2O_7}$	0.080 056 g	$3.9 \times 10^{-6}$ g	$1.5 \times 10^{-11}$

根据不确定度方差合成定理:

$$u^2(m_{K_2Cr_2O_7}) = \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{k1}}\right)^2 u^2(m_{k1}) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial c_k}\right)^2 u^2(c_k) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{s1}}\right)^2 u^2(m_{s1}) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial (m_1 - m_2)}\right)^2 u^2(m_1 - m_2) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{k2}}\right)^2 u^2(m_{k2}) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial V_{s2}}\right)^2 u^2(V_{s2}) + \left(\frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial V}\right)^2 u^2(V) \quad (3)$$

$$\text{设 } A = (m_1 - m_2) + \frac{m_{k2}}{V_{s2}} V \quad (4)$$

则:

$$u^2(m_{K_2Cr_2O_7}) = \left(\frac{c_k A}{m_{s1}}\right)^2 u^2(m_{k1}) + \left(\frac{m_{k1} A}{m_{s1}}\right)^2 u^2(c_k) + \left(\frac{m_{k1} c_k A}{m_{s1}^2}\right)^2 u^2(m_{s1}) + \left(\frac{m_{k1} c_k}{m_{s1}}\right)^2 u^2(m_1 - m_2) + \left(\frac{m_{k1} c_k V}{m_{s1} V_{s2}}\right)^2 u^2(m_{k2}) + \left(\frac{m_{k1} c_k m_{k2} V}{m_{s1} V_{s2}^2}\right)^2 u^2(V_{s2}) + \left(\frac{m_{k1} c_k m_{k2}}{m_{s1} V_{s2}}\right)^2 u^2(V) \quad (5)$$

从计算结果中可以看出,对重铬酸钾总量的不确定度贡献最大的是重铬酸钾的纯度  $c_k$ ,其次是注射器体积  $V$  的不确定度,其他因素的影响很小。计算其相对标准不确定度  $u_{rel}(m_{K_2Cr_2O_7}) = u(m_{K_2Cr_2O_7})/\bar{m}_{K_2Cr_2O_7} = 4.8 \times 10^{-5}$ 。

### 3) 样品质量的不确定度

样品采用减重法称量,所用天平的最小分度值为 0.01 mg,其标准不确定度  $u(m_s) = \sqrt{2} \times 1 \times 10^{-5} / \sqrt{3} = 8.2 \times 10^{-6}$  g,样品质量的平均值为 0.229 47 g,计算其相对标准不确定度  $u_{rel}(m_s) = u(m_s) / \bar{m}_s = 3.6 \times 10^{-5}$ 。

### 4) 其他因素引入的不确定度

滴定时样品中铀的质量与消耗的重铬酸钾质

量的理论比为滴定度  $F_a$ , 根据式(1), 其计算公式如下:

$$F_a = \frac{3M_U}{M_{K_2Cr_2O_7}} = 2.4273 \times G \quad (6)$$

式中:  $M_U$  为样品中铀的相对原子质量(按实际的同位素丰度计算), g/mol;  $M_{K_2Cr_2O_7}$  为重铬酸钾的相对分子质量, g/mol。

由于样品为天然铀, 这里  $G$  值直接取 1,  $F_a$  值为 2.4273。但根据在国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)网站查到的天然铀的相对原子质量和重铬酸钾相对分子质量计算,  $F_a$  值应为 2.42734, 所以其标准不确定度  $u(F_a) = 4 \times 10^{-5}$ , 相对标准不确定度  $u_{rel}(F_a) = 1.6 \times 10^{-5}$ 。

在称量重铬酸钾固体和铀样品时均需进行空气浮力校正, 根据公式(1)和(2), 最终结果  $Q_U$  等于重铬酸钾固体质量  $m_{rel}$  和样品质量  $m_s$  之比乘以其其他不需要进行空气浮力校正的量, 根据空气浮力校正公式, 空气浮力的校正因子按下列公式计算:

$$F_b = \left(1 + \frac{\rho_a}{\rho_{K_2Cr_2O_7}} - \frac{\rho_a}{\rho_w}\right) / \left(1 + \frac{\rho_a}{\rho_s} - \frac{\rho_a}{\rho_w}\right) \quad (7)$$

$$u_{rel} = \sqrt{u_{rel}^2(\text{rep}) + u_{rel}^2(m_{K_2Cr_2O_7}) + u_{rel}^2(m_s) + u_{rel}^2(F_a) + u_{rel}^2(F_b)} = 1.8 \times 10^{-4} \quad (9)$$

$$u = u_{rel} \times \bar{Q}_U = 0.015\% \quad (10)$$

### 3 GB 11841—1989 测量 2~3 g 样品铀元素含量的不确定度评定

#### 3.1 不确定度来源分析

GB 11841—1989 测量 2~3 g 样品的结果计算公式如式(11)<sup>[1]</sup>:

$$Q_U = \frac{(m_3 + w_2 \rho V) \times 2.4273 \times G}{m_s} \times 100 \quad (11)$$

其中:  $F_b$  为空气浮力校正因子;  $\rho_a$  为空气密度, kg/m<sup>3</sup>;  $\rho_{K_2Cr_2O_7}$  为重铬酸钾的密度, kg/m<sup>3</sup>;  $\rho_s$  为样品的密度, kg/m<sup>3</sup>;  $\rho_w$  为砝码的密度, kg/m<sup>3</sup>。

空气密度值通过查标准值经温度、大气压、湿度修正后计算, 为 1.18 kg/m<sup>3</sup>, 估算其相对标准不确定度为 0.005; 重铬酸钾的密度取 2 676 kg/m<sup>3</sup>, 估算其相对标准不确定度为 0.001; 八氧化三铀的密度取 8 300 kg/m<sup>3</sup>, 估算其相对标准不确定度为 0.007; 砝码的密度取 8 000 kg/m<sup>3</sup>, 估算其相对标准不确定度为 0.07。最终计算得到  $F_b$  的值为 1.0003, 其相对标准不确定度  $u_{rel}(F_b) = 1.5 \times 10^{-5}$ 。

#### 2.4 合成标准不确定度

根据公式(2)、(6)、(7), 公式(1)可转化为:

$$Q_U = \frac{m_{K_2Cr_2O_7} F_a F_b}{m_s} \times 100 \quad (8)$$

其中各参数的不确定度分量互不相关, 按公式(9)、(10)分别计算出  $Q_U$  的合成相对标准不确定度  $u_{rel}$  和标准不确定度  $u$ 。

其中,  $m_3$  为预加入固体重铬酸钾的质量, g; 其它符号同式(1)。

通过对整个测量步骤中对测量结果产生影响的因素进行分析, 得到不确定度来源的因果图(图2), 其不确定度来源同 2.1 节。

#### 3.2 测量数据

使用八氧化三铀标准物质(GBW04205)作为样品, 开展了 5 次平行测量, 测量结果列于表 3。

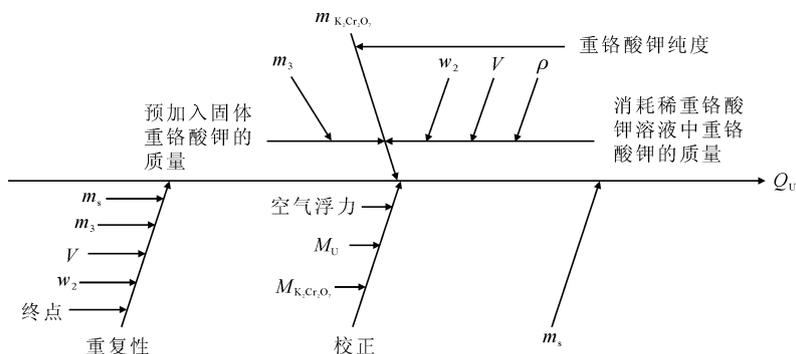


图2 GB 11841—1989 测量 2~3 g 样品步骤的因果图

Fig. 2 Cause and effect diagram for uranium content measurement by using steps of GB 11841—1989 for 2-3 g sample measurement

表3 使用GB 11841—1989 测量2~3 g 样品数据和结果计算  
Table 3 Data and results of uranium content measurements  
by using steps of GB 11841—1989 for 2-3 g sample measurement

序号	$m_s/g$	$m_3/g$	$\omega_2\rho/(g \cdot mL^{-1})$	$V/mL$	$Q_U/\%$
1	2.449 56	0.854 07	$7.357 1 \times 10^{-4}$	0.801	84.718
2	2.503 84	0.872 65		0.745	84.680
3	2.441 55	0.850 77		0.766	84.666
4	2.641 33	0.921 02		0.719	84.717
5	2.591 01	0.903 59		0.824	84.737
	(2.525 46)	(0.880 42)		(0.771)	(84.704)

注:括号中数值为平均值

### 3.3 不确定度评定

1) 测量结果重复性的不确定度

5次平行测量  $Q_U$  值的标准偏差  $s=0.029 6\%$ ,

$u(\text{rep}) = s/\sqrt{5} = 0.013 2\%$ , 相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 1.6 \times 10^{-4}$ 。

2) 滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度

根据公式(11), 考虑预加重铬酸钾固体的质量  $m_3$  也需修正其纯度, 滴定消耗的重铬酸钾总量计算如下:

$$m_{K_2Cr_2O_7} = m_3 + \omega_2\rho V = c_k \left( m'_3 + \frac{m_{k1} m_{k2}}{m_{s1} V_{s2}} V \right) \quad (12)$$

式中,  $m'_3$  为固体重铬酸钾的称样量,  $m_3 = c_k m'_3$ 。滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度各分项的计算过程基本同 2.3 节 2), 结果列于表 4。

表4 使用GB 11841—1989 测量2~3 g 样品滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度各分量计算表  
Table 4 Uncertainty components calculations for total potassium dichromate amount consumed in measurement by using steps of GB 11841—1989 for 2-3 g sample

分项	数值 (平均值)	标准 不确定度	不确定度 方差分量/ $g^2$
$c_k$	0.999 95	$4 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-9}$
$m'_3$	0.880 46 g	$8.2 \times 10^{-6}$ g	$6.7 \times 10^{-11}$
$m_{k1}$	9.810 4 g	$8.2 \times 10^{-5}$ g	$2.2 \times 10^{-17}$
$m_{k2}$	150.034 g	$8.2 \times 10^{-4}$ g	$9.5 \times 10^{-18}$
$V$	0.771 mL	$2.4 \times 10^{-3}$ mL	$3.2 \times 10^{-12}$
$m_{s1}$	1 000.27 g	$8.2 \times 10^{-3}$ g	$2.1 \times 10^{-17}$
$V_{s2}$	2 000.0 mL	0.24 mL	$4.8 \times 10^{-15}$
$m_{K_2Cr_2O_7}$	0.881 03 g	$3.6 \times 10^{-5}$ g	$1.3 \times 10^{-9}$

根据不确定度方差合成定理:

$$u^2(m_{K_2Cr_2O_7}) = \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial c_k} \right)^2 u^2(c_k) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m'_3} \right)^2 u^2(m'_3) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{k1}} \right)^2 u^2(m_{k1}) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{k2}} \right)^2 u^2(m_{k2}) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial V} \right)^2 u^2(V) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial m_{s1}} \right)^2 u^2(m_{s1}) + \left( \frac{\partial m_{K_2Cr_2O_7}}{\partial V_{s2}} \right)^2 u^2(V_{s2}) \quad (13)$$

即:

$$u^2(m_{K_2Cr_2O_7}) = (m'_3 + \frac{m_{k1} m_{k2}}{m_{s1} V_{s2}} V)^2 u^2(c_k) + c_k^2 u^2(m'_3) + \left( \frac{c_k m_{k2} V}{m_{s1} V_{s2}} \right)^2 u^2(m_{k1}) + \left( \frac{c_k m_{k1} V}{m_{s1} V_{s2}} \right)^2 u^2(m_{k2}) + \left( \frac{c_k m_{k1} m_{k2}}{m_{s1} V_{s2}} \right)^2 u^2(V) + \left( \frac{c_k m_{k1} m_{k2} V}{m_{s1}^2 V_{s2}} \right)^2 u^2(m_{s1}) + \left( \frac{c_k m_{k1} m_{k2} V}{m_{s1} V_{s2}^2} \right)^2 u^2(V_{s2}) \quad (14)$$

从计算结果可看出, 对重铬酸钾总量的不确定度贡献最大的是重铬酸钾的纯度, 其他因素的影响很小。计算其相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(m_{K_2Cr_2O_7}) = u(m_{K_2Cr_2O_7})/\bar{m}_{K_2Cr_2O_7} = 4.1 \times 10^{-5}$ 。

3) 样品质量的不确定度

样品采用减重法称量, 所用天平的最小分度值为 0.01 mg, 其标准不确定度  $u(m_s) = \sqrt{2} \times 1 \times 10^{-5} / \sqrt{3} = 8.2 \times 10^{-6}$  g, 样品质量的平均值为 2.525 46 g, 计算其相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(m_s) = u(m_s)/\bar{m}_s = 3.2 \times 10^{-6}$ 。

### 3.4 合成标准不确定度

其他因素引入的不确定度同 2.3 节 4), 根据公式(9)、(10)分别计算出  $Q_U$  的合成相对标准不确定度  $u_{\text{rel}} = 1.7 \times 10^{-4}$ , 标准不确定度  $u = 0.014\%$ 。

### 4 ASTM C1267-17 测量样品铀元素含量的不确定度评定

#### 4.1 不确定度来源分析

ASTM C1267-17 测量结果计算公式如式(15)<sup>[2]</sup>：

$$Q_U = \frac{TWR}{w_U S} \times 100 = \frac{w(m_1 - m_2)F_a F_b}{w_U S} \times 100 \tag{15}$$

其中： $Q_U$  为样品中铀的质量百分含量，%； $T$  是重铬酸钾溶液相对天然铀的滴定因子； $W$  是滴定消

耗的重铬酸钾溶液质量，g； $R$  是铀样品实际的相对原子质量与天然铀相对原子质量之比； $w$  为重铬酸钾溶液中重铬酸钾的质量分数，g/g； $m_1 - m_2$  为重铬酸钾溶液的滴定量，g； $w_U$  为铀样品溶液中铀的质量分数，g/g； $S$  为铀样品溶液的取样量，g。

通过对整个测量步骤中对测量结果产生影响的因素进行分析，得到不确定度来源的因果图示于图 3，其不确定度来源同 2.1 节。

#### 4.2 测量数据

使用八氧化三铀标准物质(GBW04205)作为样品，开展了 5 次平行测量，测量结果列于表 5。

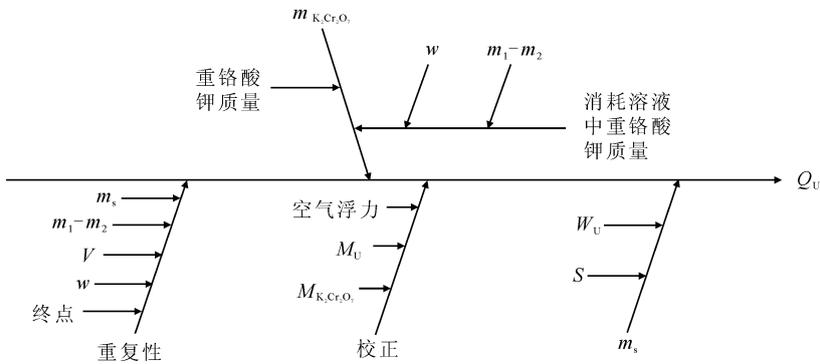


图 3 ASTM C1267-17 测量样品的因果图

Fig. 3 Cause and effect diagram for uranium content measurement by using steps of ASTM C1267-17

表 5 使用 ASTM C1267-17 测量样品数据和结果计算

Table 5 Data and results of uranium content measurements by using steps of ASTM C1267-17

序号	S/g	$w_U$	$w$	$m_1/g$	$m_2/g$	$Q_U/\%$
1	3.860 5	$6.549 \times 10^{-3}$	$1.323 8 \times 10^{-3}$	101.614 5	94.949 1	84.737
2	4.499 0			94.947 1	87.180 3	84.726
3	4.486 9			87.180 3	79.435 8	84.711
4	4.514 3			79.438 8	71.649 6	84.683
5	4.449 3			71.649 0	63.974 5	84.655
	(4.362 0)			(86.965 9)	(79.437 9)	(84.703)

注：括号中数值为平均值

#### 4.3 不确定度评定

1) 测量结果重复性的不确定度

5 次平行测量  $Q_U$  值的标准偏差  $s=0.033 7\%$ ，

$u(\text{rep}) = s/\sqrt{5} = 0.015 1\%$ ，相对标准不确定度  $u_{\text{rel}}(\text{rep}) = 1.8 \times 10^{-4}$ 。

2) 滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度

根据公式(15)，滴定消耗的重铬酸钾总量计算如下：

$$m_{K_2Cr_2O_7} = w(m_1 - m_2) = \frac{m'_{kl} C_k}{m_{s1}} (m_1 - m_2) \tag{16}$$

其中： $m_{K_2Cr_2O_7}$  为消耗的重铬酸钾总质量，g； $m'_{kl}$  为配制重铬酸钾溶液所用的重铬酸钾质量，g； $C_k$  为重铬酸钾的纯度； $m'_{s1}$  为配制的重铬酸钾溶液总质量，g。

滴定消耗的重铬酸钾总质量引入的不确定度各分项的计算过程基本同 2.3 节 2)，结果列于表 6。

表6 使用 ASTM C1267-17 测量样品滴定消耗的重铬酸钾总量引入的不确定度各分量计算表

Table 6 Uncertainty components calculations for total potassium dichromate amount consumed in measurement by using steps of ASTM C1267-17

分项	数值 (平均值)	标准 不确定度	相对标准 不确定度
$m'_{kl}$	1.314 10 g	$8.2 \times 10^{-6}$ g	$6.2 \times 10^{-6}$
$c_k$	0.999 95	$4 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$
$m'_{sl}$	992.60 g	$8.2 \times 10^{-3}$ g	$8.2 \times 10^{-6}$
$m_1 - m_2$	7.528 1 g	$8.2 \times 10^{-5}$ g	$1.1 \times 10^{-5}$
$m_{K_2Cr_2O_7}$	0.996 59 g	$4.3 \times 10^{-7}$ g	$4.3 \times 10^{-5}$

其中:

$$u_{rel}(m_{K_2Cr_2O_7}) =$$

$$\sqrt{u_{rel}^2(m'_{kl}) + u_{rel}^2(c_k) + u_{rel}^2(m'_{sl}) + u_{rel}^2(m_1 - m_2)} \quad (17)$$

从计算结果中可以看出,对重铬酸钾总量的不确定度贡献最大的是重铬酸钾的纯度,其次是滴定时消耗的重铬酸钾溶液质量。

### 3) 样品质量的不确定度

根据公式(15),样品质量的计算如式(18):

$$m_s = \omega_U S = \frac{m_{su}}{m_{ss}} S \quad (18)$$

其中: $m_s$ 为加入的样品溶液中所含样品的质量,g; $m_{su}$ 为配制样品溶液时所用的样品质量,g; $m_{ss}$ 为配制的样品溶液总质量,g。

公式(18)中所有参数均为质量值,且均采用减重法称量,标准不确定度分别为所用天平最小分度值 $\times \sqrt{2}/\sqrt{3}$ 。 $m_{su}$ 值为0.508 2 g,其标准不确

定度  $u(m_{su}) = \sqrt{2} \times 1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 8.2 \times 10^{-5}$  g, 计算相对标准不确定度  $u_{rel}(m_{su}) = u(m_{su}) / \bar{m}_{su} = 1.6 \times 10^{-4}$ 。 $m_{ss}$ 值为77.595 2 g,其标准不确定度  $u(m_{ss}) = 8.2 \times 10^{-5}$  g,计算其相对标准不确定度  $u_{rel}(m_{ss}) = 1.1 \times 10^{-6}$ 。S的平均值为4.362 0 g,其标准不确定度  $u(S) = 8.2 \times 10^{-5}$  g,计算其相对标准不确定度  $u_{rel}(S) = 1.9 \times 10^{-5}$ 。计算  $m_s$ 的相对标准不确定度  $u_{rel}(m_s) = \sqrt{u_{rel}^2(m_{su}) + u_{rel}^2(m_{ss}) + u_{rel}^2(S)} = 1.6 \times 10^{-4}$ 。

### 4.4 合成标准不确定度

其他因素引入的不确定度同2.3节4),根据公式(9)、(10)分别计算出  $Q_U$ 的合成相对标准不确定度  $u_{rel} = 2.5 \times 10^{-4}$ ,标准不确定度  $u = 0.021\%$ 。

## 5 结果与讨论

将上述三种步骤所得结果、相对标准不确定度和分项相对标准不确定度列于表7。从表7可以看出,三种步骤结果均在GBW04205铀元素含量标准值(84.711±0.021)%的范围内,没有明显的系统偏倚。三种步骤结果的合成标准不确定度均小于0.1%的国际目标值水平,影响最大的分项为重复性,其与实验人员的操作水平、样品均匀性和测量次数相关。除去重复性,只看操作步骤的影响,GB 11841—1989测量2~3 g样品步骤的不确定度最小,GB 11841—1989测量0.20~0.25 g样品步骤的次之,ASTM C1267-17的最大,但如果重复性分项的相对不确定度在与国际目标值接近的 $10^{-3}$ 水平,三种步骤之间的不确定度差别可以忽略。只有重复性的相对标准不确定度降至 $10^{-5}$ 水平,GB 11841—1989测量2~3 g样

表7 三种测量步骤结果相对标准不确定度对比表

Fig. 7 Standard uncertainty comparison of uranium content measurement results by using 3 different steps

分项	GB 11841—1989 测量	GB 11841—1989 测量	ASTM C1267-17
	0.20~0.25 g 样品	2~3 g 样品	
铀质量分数平均测量结果	84.705%	84.704%	84.703%
重复性	$1.7 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-4}$
重铬酸钾质量	$4.8 \times 10^{-5}$	$4.1 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{-5}$
样品质量	$3.6 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-4}$
滴定度	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$
空气浮力	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$
重复性外其他分项合成不确定度	$6.4 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$
总合成不确定度	$1.8 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-4}$

品步骤不确定度小的优势才能有所反映,同时考虑到样品用量,该步骤更适合于标准物质定值,而不是日常测量工作。

对比其余两种步骤,ASTM C1267-17 测量的样品质量分项相对标准不确定度达到了  $10^{-4}$  水平,是导致其合成标准不确定度高于 GB 11841—1989 的主要因素,这是由于其在称量 0.5 g 样品时,只称准至 0.1 mg。如与 GB 11841—1989 一样使用感量为 0.01 mg 的天平称量,该分项的相对标准不确定度可降至  $2.5 \times 10^{-5}$ ,与 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品步骤的不确定度相近。但 ASTM C1267-17 称量样品操作较复杂,在日常工作取 3 个平行样测量的条件下,样品用量也相近,因此 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 的样品称量步骤较优。在滴定步骤上,从重铬酸钾质量分项来看,两种操作步骤的不确定度均为  $10^{-5}$  水平,ASTM C1267-17 略低,且 ASTM C1267-17 只使用一种重铬酸钾溶液,滴定步骤更简单,因此在这部分 ASTM C1267-17 更优。此外,三种步骤的重铬酸钾质量分项的不确定度均以重铬酸钾纯度为主要贡献,而本工作使用的重铬酸钾标准物质为国家一级标准物质,因此可以说明滴定步骤所用的天平、滴定管等量具的精度满足要求。

滴定度和空气浮力分项的不确定度较小,如需进一步降低,可使用更精确的原子/分子质量值和密度值。

## 6 结 论

本工作对比了 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品、测量 2~3 g 样品和 ASTM C1267-17 三种测量核材料中铀总含量的操作步骤,通过模拟实验和不确定度评定,得到如下结论:

(1) 对于熟练的实验人员,三种测量步骤结

果的合成标准不确定度均小于 0.1% 的国际目标值水平;

(2) GB 11841—1989 测量 2~3 g 样品步骤的不确定度最小,更适合于标准物质定值测量;

(3) 在日常测量工作中,样品的称量选用 GB 11841—1989 测量 0.20~0.25 g 样品步骤更好,重铬酸钾溶液配制和滴定选用 ASTM C1267-17 步骤更好。

## 参考文献:

- [1] 国家技术监督局. 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.
- [2] ASTM. C1267-17 standard test method for uranium by iron(II) reduction in phosphoric acid followed by chromium(VI) titration in the presence of vanadium[S]. USA: ASTM, 2017.
- [3] Zhao K, Penkin M, Norman C, et al. International target values 2010 for measurement uncertainties in safeguarding nuclear materials[R]. Vienna: IAEA, 2010.
- [4] Mathew K J, Bürger S, Vogt S, et al. Uranium assay determination using Davies and Gray titration: an overview and implementation of GUM for uncertainty evaluation[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282(3): 939-944.
- [5] 吴青龙,卞敏,李英秋,等. 电位滴定法测定基准  $U_3O_8$  中铀的不确定度评定[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(2): 84-88.
- [6] 王岚,黎春,张继龙,等. 基于 Davies-Gray 电位滴定法精密测定 25~50 mg 铀含量[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(6): 573-577.
- [7] 国家认证认可监督管理委员会. RB/T 030-2020 化学分析中测量不确定度评估指南[S]. 北京:中国标准出版社,2020.