

## 铀标准溶液不确定度分析

谢菊英, 申 超, 余金夫, 胡创业

(南华大学 核技术学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 分析了在配置八氧化三铀标准溶液过程中有关参数对铀标准溶液测量不确定度的影响, 计算了这些影响因素所导致的不确定度。结果表明, 体积和质量的误差源是影响系统不确定度的主要原因。并计算出铀标准溶液合成不确定度与扩展不确定度为 0.034 Bq/mL, 铀标准溶液浓度为  $(25.29 \pm 0.034)$  Bq/mL。

**关键词:** 八氧化三铀; 标准溶液; 不确定度

中图分类号: TQ463.7 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2008)04-0249-04

## Indeterminacy Analyse of the Uranium Standard Solution

XIE Ju-ying, SHEN Chao, SHE Jin-fu, HU Chuang-ye

(Nuclear Technical College, Nanhua University, Hengyang 421001, China)

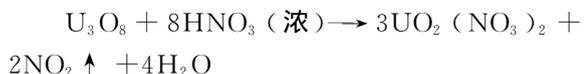
**Abstract:** The factors of influence to the uncertainty of the uranium standard solution measurement were analyzed, such as burette, capacities bottles, buret, ect. In fact, the main reason which was reflected by these factors that error source affected uncertainty of measurement system was the basic feature; uncertainty of measurement system. In consideration of the uncertainty evaluation of appropriate target characteristic that the error source affected, the uranium standard synthesis uncertainty was calculated out and the expanding uncertainty is 0.44%. The uranium standard is expressed by solution measurement results for  $(25.29 \pm 0.44)$  Bq/mL.

**Key words:** uranosouranic oxide; standard solution; uncertainty

在放射性监测工作中, 特别是环境放射性监测中, 铀标准溶液常作为环境监测的一项标准, 而铀标准溶液通常选用分析纯的八氧化三铀 ( $U_3O_8$ ) 配置而成,  $U_3O_8$  是依据我国已颁布的标准物质 GBW04201, 由核工业集团公司 404 厂溯源。

$U_3O_8$  是铀最稳定的一种氧化物, 在 500 °C 以上的空气中, 唯有它才能稳定存在, 且组成不变, 因此可作为重量法测铀的基准化合物。

$U_3O_8$  不溶于水和各种稀酸, 可溶于浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸, 其化学反应式如下:



标准铀溶液即以此反应配置。

一般环境水样可直接测其铀浓度; 含悬浮物的水样应过滤, 有机物含量较高时, 可用  $HNO_3$  和  $H_2O_2$  反复处理, 蒸干, 使用有机杂质分解, 用 pH=2 的酸化水溶解白色残渣; 生物样品灰或

土壤样品可用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  进行预处理,滤液用体积分数为 10% 的  $\text{HNO}_3$  酸化到 pH3~4 后进行分析测量。

测量不确定度是目前国际上先进的评定测量水平的指标,是判断测量结果的依据。铀标准溶液以它标准身份常在计量监测中出现,特别是饮用水、食品、蔬菜、水果环境等放射性监测中起着举足轻重的作用。研究铀溶液配置过程产生不确定度是为了建立可信度,所以要求测量结果必须可以溯源至所定义的标准。

在放射化学分析测定中,常常需要配置各种溶液,并测定原始溶液或配置后的溶液的放射浓度。本工作拟采用固体配置溶液方法,依据 JJF1059-1999 标准并参考有关文件和化学分析中不确定度的评估指南,对铀标准溶液的不确定度进行评定。

## 1 铀标准溶液制备

### 1.1 铀标准溶液的配制

铀标准溶液的制备过程示于图 1。用天平取 2.00 g 分析纯  $\text{U}_3\text{O}_8$  置于瓷蒸发皿中,放入高温炉,在 500 °C 下灼烧 2 h(以去除有机物、水中的杂质等,提高精度),30 min 后,移入干燥器冷却至常温。用标准天平准确称取 1.179 2 g  $\text{U}_3\text{O}_8$  置于 500 mL 烧杯中,用标准吸量管取 20 mL 6 mol/L 盐酸加入其中,加热(300~400 °C)、溶解、冷却。将溶液转入 1 000 mL 容量瓶中,蒸馏水定容,摇匀。此铀标准溶液的放射性浓度为 10 Bq/mL。

### 1.2 铀标准溶液的浓度计算

用固体配置溶液计算铀标准溶液中铀的浓度  $C_U$ ,因  $\text{U}_3\text{O}_8$  中含有三种 U 的同位素,所以比活度要考虑丰度不同时情况。U 的浓度  $C_U$  可由(1)式表示:

$$C_U = \frac{1\,000mP}{V} \times (S_0h_0 + S_1h_1 + S_2h_2) \quad (1)$$

(1) 式中,  $S_0$  为  $^{238}\text{U}$  的丰度,  $S_0 = 99.275\%$ ;  $S_1$  为  $^{235}\text{U}$  的丰度,  $S_1 = 0.72\%$ ;  $S_2$  为  $^{234}\text{U}$  的丰度,  $S_2 = 0.0054\%$ ;  $h_0$  为  $^{238}\text{U}$  的比活度,  $h_0 = 12.4 \text{ Bg/mg}$ ;  $h_1$  为  $^{235}\text{U}$  的比活度,  $h_1 = 79.4 \text{ Bg/mg}$ ;  $h_2$  为  $^{234}\text{U}$  的比活度,  $h_2 = 0.23 \text{ G Bg/g}$ 。1 000 为 mL 到 L 的换算系数;  $m$  为高纯金属的质量 mg;  $P$  为以质量分数计算出的金属纯度;  $V$  为标准溶液体积, mL;  $C_U$  为校准标准

铀溶液浓度 Bq/mL; U 为元素 U 的相对原子质量。

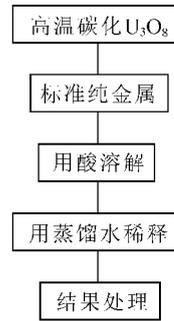


图 1 标准溶液的制备

## 2 不确定度的来源与分析

本步骤的目的是确定各主要不确定度来源,了解其对被测量及其不确定度的影响,此步骤是分析测定不确定度评估中最困难的一步,因为一方面有些不确定度来源可能被忽略,另一方面有些不确定度来源可能被重复计算,因果图是防止这类问题的发生的一个可行方法。

绘制计算公式(1)中几个参数的因果图,示于图 2。由图 2 可以看出,铀标准溶液中的铀浓度  $C_U$  取决于  $\text{U}_3\text{O}_8$  的质量、纯度、相对分子质量、 $N$  次滴定消耗 HCL 和水的量。

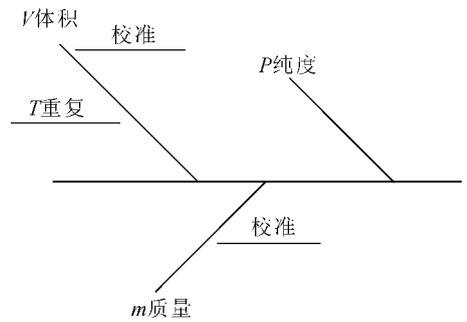


图 2 参数的因果关系

### 2.1 纯 $\text{U}_3\text{O}_8$ 物质的不确定度 $P_{\text{U}_3\text{O}_8}$

由核工业部第六研究所检测中心提供的分析纯  $\text{U}_3\text{O}_8$  的  $P_{\text{U}_3\text{O}_8}$  为  $1.000 \pm 0.0001$ ,没有提供其他不确定度信息,因此可将该不确定度视为矩形分布,标准不确定度为  $U_1 = 0.0001/\sqrt{3} = 0.000058$ 。

### 2.2 质量 $m(\text{g})$ 不确定度

质量  $m(\text{g})$  的不确定度仅限于天平的线性不

确定度。样品称重是选择增重的方法,不考虑空气浮力影响。

用天平称  $U_3O_8$  质量 0.479 g。天平的计量证书标明线性不确定度为  $\pm 0.01$  mg,该数据是托盘上的实际质量与天平的读数的最大差值,天平自身的不确定度评价建议采用矩形分布,将线性分量转化为标准不确定度样品称重是选择增重的方法,不考虑空气浮力影响。

因此,天平的线性分量为  $U_1 = 0.01/\sqrt{3} = 0.0058$  mg。

因天平是按常规在空气中放置的,不考虑浮力修正。其他不确定度分量大小不予考虑。质量的不确定度必须计算 2 次,一次为空盘,一次为毛重。由此得到质量  $m(g)$  不确定度  $U_2 = \sqrt{2 \times 0.005^2} = 0.0071$  mg。

### 2.3 体积 $V(mL)$ 的不确定度

该体积不确定度受 3 个主要的因素影响,即重复性、校准、温度

1) 重复性。由于充满容量瓶的变化引起的不确定度可通过该容量瓶的典型样品的重复性实验来评估,对典型的 1 000 mL 容量瓶,充满 10 次进行重复称量,其标准偏差为 0.02 mL,这可直接用作标准不确定度。

2) 校准。制造商给出了容量体积的准确性范围为  $\pm 0.05$  mL,给出的不确定度的数值没有置信度水平或分布情况信息,因此有必要对进行假设,假定为三角分布。则标准不确定度为  $0.05/\sqrt{3} = 0.029$  mL。

3) 温度  $T(^{\circ}C)$ 。根据制造商提供的信息采用衡量法,该容量瓶在  $20^{\circ}C$  标准温度下,而它在实验室的温度有  $\pm 5^{\circ}C$  变化,该影响引起的不确定度可通过估算该温度范围和体积膨胀系数进行计算。液体的体积膨胀明显大于容量瓶的体积膨胀,因此只考虑前者即可。水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} ^{\circ}C^{-1}$ ,因此产生的体积变化为  $(100 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4}) = \pm 0.105$  mL。

计算不确定度时假设温度变化是矩形分布,则有  $U(T) = 0.105/\sqrt{3} = 0.061$  mL。

三种分量合成得到体积的标准不确定度  $U(V) = \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.06^2} = 0.071$  mL。

4) 摩尔质量  $M_{U_3O_8}$  不确定度。对于每一个元素来说,标准不确定度是将 IUPAC 所列不确定度作为矩形分布的极差计算得到。因此相应

的标准不确定度等于查得的数值除以  $\sqrt{3}$ 。 $U_3O_8$  中 U 和 O 的标准不确定度结果列于表 1,对摩尔质量的贡献及其不确定度分量列于表 2。

表 1  $U_3O_8$  中各元素的标准不确定度

元素	相对原子质量 <sup>[7]</sup>	不确定度	标准不确定度
U	238.028 91	0.000 03	0.000 017 3
O	15.999 94	0.000 3	0.000 173

根据表 1 可以计算得  $U_3O_8$  各元素总的标准不确定度分别为  $U_3 = 0.000 029 9$ ,  $O_8 = 0.000 799$ 。此结果为表 1 各元素的标准不确定度数值乘以原子数计算得到。 $U_3O_8$  摩尔质量为:  $M = 714.086 7 + 127.995 = 842.081 9$  g/mol,该式为各独立数值之和,因此标准不确定度  $U_3$  等于各不确定度分量平方之和平方根。

$$U_3 = \sqrt{0.000 029 9^2 + 0.000 799^2} = \sqrt{0.000 000 639} = 0.000 799 \text{ g/mol}$$

### 2.4 合成标准不确定度的计算

根据 1.2 节可知,  $C_U$  由下式计算:

$$C_U = \frac{1 000 mP}{V} \times \left( \frac{3U}{3U+8O} \right) \times (S_0 h_0 + S_1 h_1 + S_2 h_2) \quad (2)$$

(2)式中的各参数的数值、标准不确定度和相对标准不确定度列于表 2。

表 2  $U_3O_8$  的质量与不确定度的关系

影响因素	$U_3O_8$ 的质量 $x/mg$	$U(x)$ 标准不确定度	$U(x)/x$ 相对不确定度
重复性	1.0	0.000 1	0.000 1
纯度	1.0	0.000 058	0.000 058
质量	1.179 2	0.008 2	0.006 95
体积 $V$	1 000	0.049	0.000 049
摩尔质量	842.081 9 g/mol	0.000 799	0.000 000 95

将表 2 数据代入(2)式,则有:

$$C_U = 1 000 \times 1.179 2/1 000 (3 \times 238.028 91/3 \times 238.028 91 + 8 \times 15.999 94) \times [0.992 75 \times 12.4 + 0.007 2 \times 79.4 + 0.000 054 \times 230 000] = 25.3 \text{ Bg/mL}$$

对于乘法表示式,按下式计算标准不确定度:

$$U(C_{U_3O_8}) = C_U \times 0.000\ 695 = 0.017\ \text{mol/mL}$$

$$U(C_{U_3O_8})/C_U = \sqrt{(U(\text{rep})/(\text{rep}))^2 + (U(\text{Pkhp})/(\text{khp}))^2 + \left(\frac{U(\text{mkhp})}{(\text{khp})}\right)^2 + \left(\frac{U(\text{Mkhp})}{(\text{khp})}\right)^2} = \sqrt{0.000\ 1^2 + 0.000\ 058^2 + 0.006\ 95^2 + 0.000\ 049^2 + 0.000\ 000\ 95^2} = 0.006\ 95$$

2.5 扩展不确定度 U 及测量结果表示

将合成不确定度乘以包含因子  $K=2$  得到扩展不确定度  $U(C_U K) = U(C_U) \times K = 0.034$  (Bq/mL)。

因此,测量结果可表示为  $(25.29 \pm 0.034)$  Bq/mL。

3 结 论

通过计算和分析可知,影响铀标准溶液不确定度的因素有很多,其中容量的不确定度分量是最大的,称量步骤的不确定度分量类似,铀纯度不确定度实际上不影响总的确定度。

参考文献:

[1] 强亦忠. 简明放射化学教程[M]. 北京: 原子能出版社, 1999: 150-163.

[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:

40-49.

[3] 国家质量技术监督局. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示: 中国国家计量技术规范[S]. 1999-01-11.

[4] 核工业集团公司. EJ267. 1-267. 5-84 铀矿石中铀的测定: 中国核工业部标准[S]. 1985-03-21.

[5] 中国地质矿产部. DZG93-01~93-12 岩石和矿石分析规程[S]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1993.

[6] 钱绍圣. 测量不确定度[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 8-11.

[7] 王今, 王桂花. 化学分析计算基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 386-403.

[8] 卢玉楮. 简明放射性同位素应用手册[M]. 北京: 科学普及出版社, 2004: 440-441.

[9] International Union of Pure and Applied Chemistry Pure Appl[J]. Chem, 1995, 67: 331-343.

[10] Geneva. ISO/IEC 1705 General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories ISO[S]. 1999.

=====  
专利简讯:

### 移动式放射性废水处理设备

【公开日】2008. 07. 30 【分类号】C02F9/02 【公开号】CN101229949

【申请日】2007. 12. 19 【申请号】200710060391. 6 【申请人】核工业理化工程研究院华核新技术开发公司

【文摘】本发明公开了一种移动式放射性废水处理设备, 包括防护车、保温舱、废水处理系统、PLC 控制系统和外部连接管路。所述的废水处理系统包括液固分离器、预过滤器、超滤过滤器、保安过滤器、两级反渗透过滤器和组合式吸附装置。PLC 控制系统包括 PLC、流量计、电导率仪、放射性检测仪和压控仪。本发明解决了大流量条件下核素拦截、吸附效率低与小型化的矛盾, 同时解决了移动式放射性废水处理设备的多种技术集成和防护问题, 实现了全过程的自动化操作、安全可靠。