



Статья поступила в редакцию 22.10.2013

УДК 006.9:53.089.68:546.791

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МАССОВОЙ ДОЛИ УРАНА В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ УРАНЕ

*Стандартный образец (СО) металлического урана аттестован в ранге ГСО как российский СО 1-го класса (по классификации ГОСТ 8 609–2004) в Государственной системе учета и контроля ядерных материалов. Аттестованная характеристика – массовая доля урана.*

**Ключевые слова:** стандартный образец металлического урана, массовая доля урана, Государственная система учета и контроля ядерных материалов.

Стандартный образец утвержденного типа – ГСО массовой доли урана в металлическом уране, аттестован как российский СО 1-го класса (по классификации ГОСТ 8 609–2004 [1]) в системе учета и контроля ядерных материалов. ГСО предназначен для передачи единиц образцам низшего класса и контроля погрешности измерений массовой доли урана для разрушающих методов анализа при учетных измерениях.

В соответствии с техническим заданием и отраслевым стандартом [2] стандартный образец был аттестован путем установления значений метрологических характеристик СО в одной аттестующей лаборатории с подтверждающими измерениями.

В качестве метода измерения массовой доли урана использовали высокопрецизионную гравиметрию с пероксидным осаждением [3]. Методика была специально разработана и аттестована для проведения аттестационных измерений стандартных образцов. Методика свободна от значимой систематической погрешности.

При подтверждающих измерениях использовали методику высоко-прецизионного потенциометрического титрования по Дэвису – Грью. Данная методика аттестована и также свободна от значимой систематической погрешности [4].

Материал для СО был изготовлен по штатной технологии в ОАО «Чепецкий механический завод» в виде слитка металлического урана методом рафинировочной плавки черного металла.

Метод рафинировочной плавки применяется для очистки металла от ряда примесей, попавших в него из исходной урановой соли, футеровки, восстановителя и во время шихтовки из воздуха. Эффективность рафинировочной плавки с точки зрения очистки урана определяется не только возможным удалением легко летучих примесей, но также шлакованием и ликвацией. Оксиды, карбиды и нитриды как самого урана, так и ряда других металлов нерастворимы в металлическом уране, а уран нерастворим в них. Поэтому при расплавлении урана и его выдержке в жидком виде в течение определенного промежутка времени протекает ликвация – более легкие по удельному весу оксиды, карбиды и нитриды всплывают на поверхность металла, образуя слой шлака.

### МАКСИМОВА И. М.

Канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИИМ»  
Россия, 123060, г. Москва, а/я 369,  
ОАО «ВНИИИМ»  
Тел./факс: (499) 190-83-74  
E-mail: imax@bochvar.ru

### КАРПЮК Л. А.

Канд. хим. наук, директор научно-исследовательского метрологического отделения ОАО «ВНИИИМ»  
Россия, 123060, г. Москва, а/я 369,  
ОАО «ВНИИИМ»  
Тел./факс: (499) 190-23-25  
E-mail: lak@bochvar.ru

### РОГОЖИНА О. Н.

Инженер-технолог I кат. лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИИМ»  
Россия, 123060, г. Москва, а/я 369,  
ОАО «ВНИИИМ»  
Тел./факс: (499) 190-83-74  
E-mail: odots@bochvar.ru

### НИКИФОРОВ И. Б.

Ведущий инженер-технолог лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИИМ»  
Россия, 123060, г. Москва, а/я 369,  
ОАО «ВНИИИМ»  
Тел./факс: (499) 190-83-74  
E-mail: inik@bochvar.ru

### ЛАПОВА Э. В.

Техник-технолог I кат. лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля ОАО «ВНИИИМ»  
Россия, 123060, Москва, а/я 369, ОАО «ВНИИИМ»  
Тел./факс: (499) 190-83-74



С поверхности слитка был удален слой шлака. От средней трети (по длине) слитка на токарном станке была отобрана стружка с размером частиц  $\sim(1,5-2) \times (0,3-0,5) \times 5$  мм.

Затем стружка отмагничивалась для удаления металлических включений, попадание которых возможно при механической обработке. Далее мелкая и пылевая фракции отсеивались на виброситах через сито с размером ячейки 0,2 мм.

После этого проводилось многократное промывание водой и высушивание. Далее от всей массы материала была отобрана представительная проба для проведения паспортного анализа.

Примесный состав балк-материала (справочная информация) представлен в табл. 1.

Таблица 1  
Примесный состав металлического урана  
(в стружке)\*

Определяемый элемент	Содержание, м.д., %	Определяемый элемент	Содержание, м.д., %
Железо	0,016	Углерод	0,108
Медь	0,0022	Азот	0,0050
Никель	0,00145	Магний	0,0011
Марганец	0,0013	Кальций	0,0018
Кремний	0,0031	Хром	0,0011
Алюминий	0,0012	Цинк	0,0043
Сумма (Fe+Ni+Al)	0,025	Обогащение по $U^{235}$	0,711 % у.м.д.
Бор	<0,00002	Фосфор	0,003
		$\Sigma_{\text{примесей}}$	0,157

\* Анализ проводился по методикам [5–8].

Для аттестации материала в качестве стандартного образца с целью улучшения однородности материала была проведена дополнительная технологическая обработка стружки в инертной среде. Весь материал перемешали перекрестно в трех кристаллизаторах вручную с кольца на конус (100 циклов) с помощью инструментов из нержавеющей стали. Затем материал еще раз был просеян в инертной атмосфере на виброситах для отделения фракции частиц размером менее 0,2 мм. Таким образом, получили стружку урана с высокой степенью однородности.

Так как металлический уран окисляется на воздухе, а стандартный образец должен сохранять исходный состав, весь материал был расфасован по 2,5 г в атмосфере аргона в стеклянные флаконы объемом 4 см<sup>3</sup> с герметично завинчивающимися крышками. После этого флаконы уложили на картонные подложки по 5 штук и запаляли в вакуумные полиэтиленовые упаковки.

Для удаления окисной пленки перед расфасовкой стружку промывали раствором азотной кислоты (1:3) в течение 3–4 минут, затем 5 раз тщательно деионизованной водой. Для ускорения процесса сушки чистый материал 3 раза промывали ацетоном.

### Исследование однородности материала СО

При исследованиях однородности материала СО была использована методика измерений массовой доли урана пероксидным гравиметрическим методом.

Данный метод основан на переводе навески пробы анализируемого материала в раствор, осаждении урана в виде этилендиаминтетраацетата уранила, который полностью превращается в пероксид урана через 10–15 минут после добавления перекиси водорода. Последующее введение формиатного буферного раствора обеспечивает создание оптимального значения pH, равного 3,5–4,0, при котором происходит количественное осаждение урана. Измерение содержания урана заканчивают прокаливанием полученного осадка при температуре  $(950 \pm 50)$  °С и взвешиванием полученной при этом закиси-окиси урана (стехиометрическая форма). Учет массы золы используемых при отделении осадка фильтров обеспечивается путем проведения с каждой серией измерений «холостого» опыта.

Массовую долю урана в СО,  $X$  (%), вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(m_{3-0} - m_{\text{хол}}) \cdot F \cdot 100}{m_{\text{пр}}}, \quad (1)$$

где  $m_{3-0}$  – масса прокаленного остатка в тигле (сумма масс закиси-окиси урана и золы «холостого» опыта), г;

$m_{\text{хол}}$  – масса золы «холостого» опыта, г;

$m_{\text{пр}}$  – масса навески анализируемого материала СО, г;

$F$  – коэффициент пересчета массы закиси-окиси урана на массу урана общего с учетом изотопного состава урана в анализируемом материале. При выполнении измерений содержания урана общего в аттестуемом СО величина  $F$  рассчитывалась исходя из результатов изотопного анализа материала и составила 0,8480015 (содержание  $U^{235}$  – 0,711 у.м.д.).

Все измерения проводил один оператор.



Для исследования показателя однородности было случайным образом отобрано 19 экземпляров (флаконов) материала СО.

Для установления методической (внутрифакторной) дисперсии была сформирована усредненная навеска металлического урана массой 13,775 г. Пробу гомогенизировали в объеме 250 см<sup>3</sup>, полностью растворив в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (3:1).

От полученного раствора отобрали весовым способом 19 аликвот массой около 10 г (содержание урана ~0,5 г в каждой). Все аликвоты проанализировали на содержание урана в условиях повторяемости.

Массу урана в каждой аликвоте (массу анализируемой пробы) рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{мет}} \cdot m_{\text{ал}}}{m_{250}}, \quad (2)$$

где  $m_{\text{мет}}$  – масса усредненной навески, г;

$m_{\text{ал}}$  – масса аликвоты, отобранной для анализа, г;

$m_{250}$  – масса раствора в колбе 250 см<sup>3</sup>.

По полученным 19 результатам параллельных определений массовой доли урана в гомогенизированном материале СО оценили методическое среднеквадратическое отклонение (СКО)  $S_{\text{мет}}$  результатов измерения пробы гомогенизированного материала.

Затем из шести флаконов, выбранных случайным образом, отобрали 19 навесок массой ~0,5 г каждая. Все пробы проанализировали на содержание урана в условиях повторяемости. Получили 19 результатов, по которым оценили СКО  $S_{\Sigma}$  результатов измерения проб негомогенизированного материала (межфакторное СКО).

Статистическую обработку экспериментальных данных и все статистические оценки проводили для нормального распределения результатов измерения в соответствии с ГОСТ 8.736 [9].

СКО  $S_{\text{мет}}$  измерений оценивали по формуле:

$$S_{\text{мет}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3)$$

где  $x_i$  – единичный результат параллельного определения массовой доли урана в серии определений, %;

$\bar{x}$  – средний результат измерения массовой доли урана в серии определений, %;

$n$  – количество параллельных определений в серии.

В табл. 2 и 3 представлены результаты параллельных определений массовой доли урана и оценки СКО для каждой серии.

Таблица 2

Результаты параллельных определений массовой доли урана гомогенизированного материала при исследовании однородности

Гомогенизированный материал (раствор)			
№	Массовая доля, $X_i$ , %	№	Массовая доля, $X_i$ , %
1	99,879	11	99,871
2	99,876	12	99,838
3	99,891	13	99,890
4	99,859	14	99,850
5	99,882	15	99,895
6	99,872	16	99,880
7	99,859	17	99,878
8	99,897	18	99,868
9	99,856	19	99,893
10	99,884		
$\bar{X}_{\text{мет}}$	99,8 746		
$\text{СКО}_{\text{мет}}$	0,016 324		

Таблица 3

Результаты параллельных определений массовой доли урана индивидуальных проб при исследовании однородности

Негомогенизированный материал (стружка)			
№	Массовая доля, $X_i$ , %	№	Массовая доля, $X_i$ , %
1	99,869	11	99,900
2	99,877	12	99,887
3	99,878	13	99,868
4	99,889	14	99,900
5	99,888	15	99,926
6	99,889	16	99,916
7	99,903	17	99,896
8	99,941	18	99,908
9	99,889	19	99,885
10	99,919		
$\bar{X}_{\Sigma}$	99,89621		
$\text{СКО}_{\Sigma}$	0,019297		

В целях соблюдения условий повторяемости измерения всех проб проводил один оператор с использованием одних и тех же реактивов, весов и измерительного оборудования.

Таким образом, для расчета характеристики неоднородности использованы следующие величины:

Измерения раствора:  $N_2 = 19$ ,  $\bar{X}_{мет} = 99,8746$ ,  $S_{мет} = 0,016324$ .

Измерения стружки:  $n_1 = 19$ ,  $\bar{X}_\Sigma = 99,8962$ ,  $S_\Sigma = 0,019297$ .

Оценку характеристики однородности материала  $S_H$  для массы навески 0,5 г рассчитывали по формуле:

$$S_H = \sqrt{S_\Sigma^2 - S_{мет}^2} = \sqrt{0,019297^2 - 0,016324^2} = 0,010292, \% \quad (4)$$

Погрешность от неоднородности материала будет учтена как составляющая погрешности стандартного образца.

**Установление значения аттестуемой характеристики СО и оценка случайной составляющей погрешности аттестационных измерений**

Аттестация СО проводилась по алгоритму ОСТ 95 10596–2005 [2] способом аттестации в одной лаборатории с подтверждающими измерениями.

Аттестационные измерения материала СО были проведены в условиях повторяемости высокопрецизионным гравиметрическим методом с пероксидным осаждением. Результаты представлены в табл. 4.

Для проверки правильности проведения измерений и обеспечения прослеживаемости аттестованной характеристики одновременно была проведена серия параллельных определений массовой доли урана в стандартном образце 1-го класса ГСО 8363–2003. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Разность результата измерения проб ГСО 8363–2003 и его аттестованного значения не превысила погрешности стандартного образца, что дает основание считать корректным выполнение аттестационных измерений.

В качестве аттестованной характеристики СО принято среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой доли урана (табл. 4)  $A_{СО} = 99,857$  %.

Расчет случайной составляющей погрешности аттестационных измерений проводили по формуле:

$$\varepsilon_{СО} = \frac{S \cdot t_{(0,95,n-1)}}{\sqrt{n}}, \quad (5)$$

где  $S$  – СКО массовой доли урана, %;

$t_{(0,95,n-1)}$  – квантиль распределения Стьюдента;

$n$  – количество параллельных определений массовой доли урана.

Таким образом, при  $S = 0,0338$ ,  $t_{(0,95,n-1)} = 2,0423$  и  $n = 31$

$$\varepsilon_{СО} = \frac{0,0338 \cdot 2,0423}{\sqrt{31}} = 0,01239, \%$$

Величина случайной составляющей погрешности аттестационных измерений составила  $\varepsilon_{СО} = 0,01239$  %, или 0,0001241 отн. ед.

Таблица 4  
Результаты аттестационных измерений массовой доли урана в пробах материала СО при массе навески 0,5 г

Массовая доля урана, %			
99,855	99,816	99,848	99,839
99,887	99,894	99,854	99,912
99,890	99,862	99,879	99,860
99,793	99,919	99,803	99,877
99,882	99,857	99,880	99,884
99,838	99,805	99,818	99,850
99,889	99,898	99,819	99,807
99,846	99,837	99,877	
Среднее значение		99,85716	
СКО		0,0338	

Таблица 5  
Результаты измерений ГСО 8363–2003

Массовая доля урана, %			
84,774	84,747	84,788	84,724
84,782	84,786	84,777	84,754
84,773	84,772	84,775	
Среднее значение массовой доли, %		84,7684	
Аттестованное значение ГСО 8363–2003 массовая доля урана, %		84,784 ± 0,016	



### Оценка неисключенной систематической составляющей погрешности аттестационных измерений

Неисключенная систематическая составляющая погрешности (НСП) аттестационных измерений (неопределенность типа В) ( $\theta$ ) обусловлена погрешностью взвешивания навески пробы ( $\theta_{пр}$ ), погрешностью установления массы закиси-оксида урана ( $\theta_{3-0}$ ), погрешностью коэффициента  $F$  ( $\theta_F$ ) (формула (1)). Значение относительной неисключенной систематической составляющей погрешности рассчитывается по формуле:

$$\theta = 1,1 \sqrt{\theta_{пр}^2 + \theta_{3-0}^2 + \theta_F^2} \quad (6)$$

Рассмотрим некоторые части этого уравнения более подробно.

В соответствии с текстом методики масса закиси-оксида урана, полученной после проведения осаждения и прокаливания, устанавливается по разности двух взвешиваний: массы закиси-оксида ( $m_{3-0}$ ) и массы золы «холостого опыта» ( $m_{хол}$ ). При оценке относительной характеристики погрешности установления массы закиси-оксида урана  $\theta_{3-0}$  учитывались (мг):

$\Delta_{3-0}$  – абсолютная характеристика погрешности взвешивания массы закиси-оксида;

$\Delta_{хол}$  – абсолютная характеристика погрешности определения массы золы «холостого опыта».

Масса закиси-оксида  $m_{3-0}$  определяется по разности результатов двух взвешиваний: взвешивания массы осадка с тиглем и взвешивания массы тигля.

Значение погрешности  $\Delta_{хол}$  определяется случайной составляющей ( $\varepsilon_{хол}$ ) и неисключенной систематической

составляющей погрешности определения массы золы «холостого опыта» ( $\theta_{хол}$ ).

Оценка СКО результатов параллельных определений массы золы «холостого опыта» проводилась на основании 12 параллельных определений массы  $m_{хол}$ . Результаты представлены в табл. 6.

Коэффициент пересчета закиси-оксида урана на уран  $F$  рассчитывается по формуле:

$$F = M_U / M_{U3O8} \quad (7)$$

где атомная масса урана  $M_U$  и молекулярная масса закиси-оксида  $M_{U3O8}$  рассчитываются с учетом изотопного состава урана:

$$M_U = A_{238} \times P_{238} + A_{235} \times P_{235} + A_{234} \times P_{234} + A_{236} \times P_{236},$$

где  $A_i$  – атомная масса соответствующего изотопа,

$P_i$  – атомная доля соответствующего изотопа.

Таким образом, погрешность установления коэффициента пересчета закиси-оксида урана на уран ( $\theta_F$ ) определяется погрешностью измерения атомных долей изотопов урана в анализируемом материале

При использовании методики [8] масс-спектрометрического метода для определения атомных долей изотопов  $U^{235}$ ,  $U^{234}$ ,  $U^{236}$  погрешность  $\theta_F$  не превысила значения 0,0 000 057 относительных единиц.

В табл. 7 приведены значения составляющих суммарной НСП.

После подстановки числовых значений в формулу (6) получено значение относительной характеристики неисключенной систематической погрешности методики, равное  $\theta_{C0} = 0,000 157$  отн. ед., или 0,0 157 %.

Таблица 6

Результаты измерений массы золы «холостого опыта»

Номер пробы	Масса золы «холостого опыта»	Номер пробы	Масса золы «холостого опыта»	Номер пробы	Масса золы «холостого опыта»
1	0,000275	5	0,000222	9	0,000213
2	0,000273	6	0,000266	10	0,000262
3	0,000231	7	0,000236	11	0,000211
4	0,000248	8	0,000211	12	0,000251
Среднее значение $m_{хол}$ , г		0,0002416			
СКО $S_{хол}$ , г		0,0000242			
$t_{(0,95, n_{хол} - 1)}$		2,2009852			
$n_{хол}$		12			
$\varepsilon_{хол}$ , г		0,0000152			

Таблица 7  
Составляющие суммарной НСП

Тип погрешности (неопределенности)	Составляющая погрешности	Формула расчета составляющей погрешности	Значение составляющей погрешности, отн. ед.
В	Неисключенная систематическая погрешность (НСП) взвешивания пробы: $\theta_{пр}$	$\theta_{пр} = \frac{\Delta_M}{m_{пр}} = \frac{\sqrt{2} \cdot \Delta_B}{m_{пр}}$	$\theta_{пр} = 0,0000424$
	НСП взвешивания закиси-оксида урана после осаждения пероксида урана: $\theta_{3-0}$	$\theta_{3-0} = \frac{\sqrt{\Delta_{3-0}^2 + \Delta_{хол}^2}}{m_{3-0} - m_{хол}}$	$\theta_{U_3O_8} = 0,000136$
	НСП взвешивания золы «холодного опыта»: $\theta_{хол}$	$\Delta_{хол} = \sqrt{\epsilon_{хол}^2 + \theta_{хол}^2}$	$\theta_{хол} = 0,0000585$
	НСП коэффициента $F$ ( $\theta_F$ )	$\Delta P = \pm 0,3 \%$ ,	$\theta_F = 0,0000057$
	Общий баланс погрешности типа В	$\theta = \sqrt{\theta_{пр}^2 + \theta_{3-0}^2 + \theta_{хол}^2}$	$\theta = 0,000157$

#### Оценка суммарной погрешности аттестованной характеристики стандартного образца

Погрешность аттестованной характеристики – массовой доли урана в металлическом уране – рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\epsilon_{CO}^2 + \theta^2 + (2 \cdot S_H)^2} \quad (8)$$

При  $\epsilon_{CO} = 0,01239 \%$  (м. д.)

$\theta = 0,0157 \%$  (м. д.)

$S_H = 0,010292 \%$  (м. д.)

$$\begin{aligned} \Delta_{CO} &= \sqrt{0,01239^2 + 0,0157^2 + (2 \cdot 0,010292)^2} = \\ &= 0,028705 \approx 0,029\% \text{ (м. д.)}, \text{ или } 0,00029 \text{ отн. ед.} \end{aligned}$$

Таким образом, стандартному образцу приписаны следующие метрологические характеристики:

$$A_{CO} \pm \Delta_{CO} = (99,857 \pm 0,029) \text{ м. д. } \%$$

при массе наименьшей представительной пробы 0,5 г.

#### Подтверждающие измерения

С целью проверки корректности результатов аттестационных измерений были проведены дополнительные независимые измерения материала СО методом высокоточного потенциометрического титрования по Дэвису – Грью [4].

Метод основан на титровании урана (IV) стандартным раствором бихромата калия до потенциометрической эквивалентной точки.

Навеску металлического урана растворяли в фосфорной кислоте. Шестивалентный уран восстанавливали до U (IV) избытком железа Fe (II). Избыток Fe (II) селективно окисляли азотной кислотой в присутствии катализатора Mo (VI). Азотистую кислоту (HNO<sub>2</sub>), которая образуется в результате этой реакции, разлагали сульфаминовой кислотой и добавляли сульфат ванадила. Большую часть титранта (бихромата калия) добавляли навеской в твердом виде. Остаток U (IV) дотитровывали раствором бихромата калия. Количество раствора бихромата калия, пошедшего на титрование, определяли весовым способом. Конечную точку титрования (600 ± 15) mV фиксировали потенциометрически.

Для восстановления урана (VI) до урана (IV) использовали раствор особо чистого сульфата железа (II) со сроком хранения не более трех дней. В качестве титранта применяли раствор стандартного образца бихромата калия SRM 136e (NIST, USA).

Для измерения потенциала использовали рН-метр Corning pH meter 440. В процессе измерений использовались весы AT 261 (Mettler Toledo) с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг.

Результаты измерения массовой доли урана потенциометрическим титрованием представлены в табл. 8.

Полученное среднее значение подтверждающих измерений удовлетворяет условию:

$$\begin{aligned} |A_{CO} - \bar{X}_{подтв}| &= |99,857 - 99,849| = \\ &= 0,008 \leq \Delta_{CO} = 0,029, \end{aligned}$$

что является подтверждением правильности проведенной аттестации.



Таблица 8  
Результаты измерений массовой доли урана в металлического уране методом потенциометрического титрования

Результат определения массовой доли урана $X_{\text{подТВ}}$ , %			Аттестованное значение $A_{\text{CO}}$ , массовая доля, %
99,861	99,844	99,825	
99,823	99,854	99,851	
99,858	99,853	99,870	
99,821	99,849	99,856	
99,829	99,857	99,831	
99,817	99,894	99,864	
99,862	99,860		
$\bar{X}_{\text{подТВ}}$ , %			<b>99,849</b>

#### Исследование стабильности стандартного образца

Согласно техническому заданию предполагаемый срок годности СО – 5 лет, и, следовательно, в соответствии с РД 95 10365 [10] стабильность СО должна исследоваться не реже, чем один раз в два года. Измерения должны проводиться с помощью тех же средств измерения и методики выполнения измерений, которые применялись при установлении аттестованного значения СО.

Необходимое количество параллельных определений  $N_{\text{CO}}$ , выполняемых при исследовании стабильности стандартного образца в каждый  $i$ -й момент времени, вычисляли по формуле:

$$N_{\text{CO}} = \frac{18 \cdot S^2}{\Delta^2} = \frac{18 \cdot 0,0338^2}{0,029^2} = 24,45 \approx 25, \quad (9)$$

где  $S$  – среднее квадратическое отклонение параллельных определений, полученное при аттестации, %;

$\Delta$  – абсолютная погрешность аттестованной характеристики СО, %.

Таким образом, для оценки стабильности необходимо выполнить не менее 25 параллельных определений массовой доли урана.

Оценка стабильности аттестованной характеристики стандартного образца проводится по критерию:

$$|\bar{X}_{\text{CO}} - A_{\text{CO}}| \leq \frac{2}{3} \cdot \Delta_{\text{CO}}, \quad (10)$$

где  $\bar{X}_{\text{CO}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_i} X_i}{N_{\text{CO}}}$  – измеренная массовая доля урана, %;

$A_{\text{CO}}$  – аттестованное значение, массовая доля урана, %.

Металлический уран вследствие своих химических свойств легко подвержен окислению. В целях проверки того, что выбранный способ упаковки материала стандартного образца обеспечивает стабильность его метрологических характеристик, в течение полугодия с момента изготовления, расфасовки и упаковки проводились исследования стабильности СО. Через каждые два месяца проводилась серия параллельных определений массовой доли урана из произвольно выбранных флаконов СО. Результаты проведенных измерений представлены в табл. 9.

Таблица 9  
Результаты определения массовой доли урана при исследовании стабильности аттестованной характеристики СО

№	Дата проведения измерений		
	Февраль 2012	Апрель 2012	Июнь 2012
1	99,841	99,816	99,875
2	99,851	99,841	99,855
3	99,851	99,838	99,873
4	99,856	99,856	99,882
5	99,861	99,870	99,859
6	99,867	99,857	99,890
7	99,894	99,839	99,894
8	99,850	99,875	99,875
9	99,843	99,857	99,913
10	99,853	99,840	99,852
11	99,856	99,859	99,881
12	99,857	99,836	99,867
13	99,833	99,820	99,866
14	99,879	99,852	99,881
15	99,853	99,826	99,855
16	99,849	99,862	99,889
17	99,829	99,840	99,869
18	99,816	99,832	99,878
19	99,872	99,862	99,854
20	99,838	99,831	99,864
21	99,852	99,842	99,849
22	99,871	99,824	99,863
23	99,847	99,849	99,872
24	99,848	99,868	99,875
25	99,829	99,854	99,881
$\bar{X}_{\text{CO}}$	<b>99,852</b>	<b>99,846</b>	<b>99,872</b>
$ \bar{X}_{\text{CO}} - A_{\text{CO}} $	<b>0,005</b>	<b>0,011</b>	<b>0,015</b>
$\frac{2}{3} \cdot \Delta_{\text{CO}}$	<b>0,0193</b>		
Выполнение критерия	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что выбранный способ упаковки и хранения СО обеспечивает сохранность материала в неизменном виде.

По итогам проведения испытательных процедур установлен срок годности образцов – 5 лет при соответствующих условиях хранения и транспортировки. По истечении 5 лет по положительным результатам исследования стабильности аттестованной характеристики ГСО срок годности может быть продлен.

#### Выводы

Разработан, изготовлен и аттестован стандартный образец массовой доли урана в металлическом уране с метрологическими характеристиками при доверительной вероятности  $P = 0,95$ :

– аттестованная характеристика СО – массовая доля урана общего 99,857 %;

– абсолютная погрешность аттестованной характеристики:  $\pm 0,029$  %;

– характеристика однородности СО по содержанию аттестованного компонента имеет значение 0,01029 % при массе навески пробы 0,5 г;

– масса наименьшей представительной пробы для анализа составляет 0,5 г.

Аттестованная характеристика подтверждена результатами измерений высокоточным методом потенциометрического титрования по Дэвису – Грью.

Прослеживаемость аттестованного значения установлена с использованием методики выполнения измерений, основанной на первичном методе [11]. В нашей работе это гравиметрия, обеспечивающая весовую форму осадка, химический состав которого максимально приближен к стехиометрическому. Прослеживаемость аттестованного значения к государственному первичному эталону единицы массы ГЭТ 3–2008 реализуется посредством использования поверенных средств измерений через неразрывную цепь поверок в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений массы по ГОСТ 8.021–2005 [12].

По результатам проведенных испытаний определены условия хранения и срок годности материала ГСО.

В 2012 году стандартный образец утвержден и внесен в государственный реестр как **ГСО 10131–2012**.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.609–2004 Стандартные образцы системы Государственного учета и контроля ядерных материалов.
2. ОСТ 95 10596–2005 «Межлабораторная аттестация стандартных образцов при малом количестве лабораторий».
3. 532.126.000–2009 МВИ «Прецизионная гравиметрическая методика определения содержания урана в наноструктурных ядерных материалах».
4. 532.127.000–2009 МВИ «Прецизионная потенциометрическая методика определения урана в наноструктурных ядерных материалах».
5. ОСТ 95 959–2003 «Уран. Спектральная атомно-эмиссионная методика измерения содержания примесей».
6. ОСТ 95 832–2006 «Уран, оксиды урана, его сплавы и соединения. Методика выполнения измерений примеси углерода».
7. ОСТ 95 830–2003 «Уран. Фотометрическая методика измерения содержания примесей азота».
8. ОСТ 95 446–2001 «Уран. Методика масс-спектрометрического определения изотопного состава в твердой фазе».
9. ГОСТ 8.736–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.
10. РД 95 10365–89 ОСОЕИ. «Порядок проведения и содержание метрологической аттестации стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов».
11. МИ 3174–2009 ГСОЕИ. Установление прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов.
12. ГОСТ 8.021–2005 «ГСОИЕ. Государственная поверочная схема для средств измерений массы».

## DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL (CRM) OF URANIUM MASS FRACTION IN METALLIC URANIUM

I. M. Maksimova, L. A. Karpuk, O. N. Rogozhina, I. B. Nikiforov, E. V. Lapova

*Metallic uranium certified reference material (CRM) has been developed and certified as State certified reference material and Russian 1 class certified material (according to the RF State Standard 8609-2004) within the State system of accounting and control of nuclear materials. The certified parameter is mass fraction of uranium.*

**Key words:** certified reference material of metallic uranium, mass fraction of uranium, State system of accounting and control of nuclear materials.