

铅化学分析方法
第 6 部分：磷量的测定

编

制

说

明

（征求意见稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2019 年 11 月

铅化学分析方法

第 6 部分：磷量的测定

编制说明

一、 工作简况

1.1 项目背景

铅是一种重要的战略材料，目前其高纯金属及相应的化合物已经被广泛应用于国民经济和国防建设的诸多领域中，尤其是在核工业和现代陶瓷产业。金属铅具有高熔点、大的中子吸收截面，在过热中子吸收范围内具有良好的共振吸收，同时具有优异的机械加工性能、高温耐腐蚀和抗氧化性好、吸气能力强等优点，广泛应用于核反应堆中作为控制棒材料使用，在国内外被大量地应用于动力堆、沸水堆及其它试验堆中，也可作为导弹和喷气式发动机中的结构材料，制造喷管、阀门及其它一些耐高温零件；铅粉还可用作火箭推进剂；铅也可以作为超耐热不锈钢及高熔点材料的合金元素，用于提升其抗蠕变的延展性和强度。此外，铅还具有较低电子逸出功、硬度大等优点，可应用于等离子切割、半导体镀膜、光学镀膜、航空航天以及硬质合金等领域。因此金属铅具有很高的应用价值，目前国内外科技工作者已经开始广泛关注金属铅，并对其进行了大量且逐步深入的研究。金属铅及其合金的研究与开发不但可以为相关产业带来极大的经济效益，同时也对我国核工业技术的发展前进有着难以估量的重要意义。

磷是铅中的有害元素，产品标准 YS/T 399—2013《海绵铅》中规定原子能级的 HHf-01 中磷含量 < 0.002%。磷的准确测定对铅的生产、研制和应用等有极其重要的意义。

本标准采用氢氟酸溶解样品，滴加硝酸氧化不溶碳化物或氮化物，加入饱和硼酸络合氟离子。在酸性介质中，磷酸离子与钼酸铵形成磷钼杂多酸，可用正丁醇-三氯甲烷萃取分离，再以氯化亚锡还原并反萃取至水相中，以光度法测定铅中磷的含量。标准中包含原理、试剂、仪器设备、试验步骤、数据处理和精密度分析等。

本标准建立了铅中磷含量的测定方法。测定范围：0.0004 % ~ 0.020 %。

1.2 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2018 年第二批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕31 号）精神，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《铅化学分析方法 第 6 部分：磷量的测定》行业标准，宁夏东方钼业股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司参加起草。计划编号为 2018-0571T-YS，项目完成年限为 2020 年。

1.3 标准项目编制组情况

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965 年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积 10000 余平方米，设备 200 余台（套），设备资产上亿元。现有员工 124 名，其中技术人员 70 余名（教授 8 名，高级工程师 32 名，注册计量师 10 名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。

公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督管理委员会（CMA）、中国合格评定国家认可委员会（CNAS）和国防科技工业实验室认可委员会（DILAC）认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品

质量检验机构。

本部分起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司。

本部分主要起草人：魏东、×××、×××。

1.4 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 起草阶段

(1) 2018年7月，接到《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第二批行业标准制修订计划的通知》(工信厅科〔2018〕31号)。

(2) 2018年7月25日~27日，在哈尔滨有色金属标准工作会议上，形成《钎化学分析方法 第6部分：磷量的测定》标准任务落实会会议纪要，确定了由宁夏东方钽业股份有限公司为第一验证单位，国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司为第二验证单位。

(3) 2018年9月，组建《钎化学分析方法 第6部分：磷量的测定》起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

(4) 2019年3月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交宁夏东方钽业股份有限公司、国标(北京)检验认证有限公司、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(5) 2019年6月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

(6) 2019年6月25日~6月27日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在青岛召开的标准讨论会：会上宝钛集团有限公、朝阳金达钽业股份有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、广东省工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛钎业股份公司、北矿检测技术有限公司、西部金属材料股份有限公司等单位的二十余位专家代表，会上各位专家对本标准(讨论稿)提出了修改意见。

(7) 青岛会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《钎化学分析方法 第6部分：磷量的测定》征求意见稿。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：该标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本标准涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、 标准主要内容的确定依据

本标准是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 磷元素测量范围的确定

在确定本标准中磷元素含量测定范围时，参考了产品标准 YS/T 399—2013《海绵钎》。其中原子能级海

海绵铅要求磷含量 $\leq 0.002\%$ ，而工业级海绵铅中磷含量无要求；在此基础上结合日常检测样品的实际情况，最终确定出本标准中磷元素含量的测定范围为 $0.0004\% \sim 0.020\%$ 。

3.2 溶样酸的选择

铅可用氢氟酸在常温条件下溶解，但在溶液底部往往会出现少许黑色不溶物，属于难溶的碳化物或氮化物，可通过加硝酸并加热使之完全溶解。由于不同磷含量的金属铅称样量不同，分别称取 1.0 g 和 0.5 g 金属铅，通过试验考察了不同氢氟酸和硝酸用量条件下，样品的溶解情况，最终确定采用 4 mL 氢氟酸和 0.5 mL 硝酸溶解样品。

3.3 工作曲线溶液的配制

在拟定测定条件下，以磷量为横坐标，吸光度 A 为纵坐标，工作曲线的线性方程及相关系数，见表1。

表1 测定范围和线性方程

测定范围/%	线性方程	相关系数
$0.0004 \sim 0.020$	$y=0.2571x-0.0262$	0.9995

3.4 显色酸度的确定

分取含磷 $5\text{ }\mu\text{g}$ 的标准溶液于一组分液漏斗中，分别加入 $1\text{ mL} \sim 10\text{ mL}$ 硝酸（1+1），按试验方法萃取，加入 15 mL 氯化亚锡溶液反萃取。以试剂空白为参比，于分光光度计 700 nm 处测量其吸光度，考察硝酸加入量对磷显色的影响，见表2。

表2 硝酸加入量对磷显色的影响

硝酸用量/mL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度/A	0.069	0.075	0.083	0.100	0.102	0.101	0.099	0.098	0.095	0.081

从上表可以看出，当硝酸（1+1）的加入量为 $4\text{ mL} \sim 8\text{ mL}$ 时，样品有较大的吸光度，因此本实验选择硝酸的加入量为 5 mL 。

3.5 萃取次数的确定

通过试验分别考察磷加入量为 $10\text{ }\mu\text{g}$ 、 $20\text{ }\mu\text{g}$ 时，萃取次数对萃取率的影响。试验结果表明，经过两次萃取，萃取率能达到 98% 以上

3.6 共存元素干扰情况

按照产品标准YS/T 399—2013《海绵铅》中海绵铅化学成分的规定，以杂质含量上限为研究对象，考察其对磷含量的干扰情况，见表3。

试验结果表明， 30 mg 铅； $800\text{ }\mu\text{g}$ 铁、镁； $500\text{ }\mu\text{g}$ 铝、铬、钛、硅、氯； $200\text{ }\mu\text{g}$ 铌、钽、钨均不干扰磷的测定。

表 3 海绵钪中杂质含量上限

产品级别		原子能级	工业级
产品牌号		HHf-01	HHf-1
杂质含量 (质量分数), 不大于 /%	Zr	3.0	-
	Mg	0.080	-
	Fe	0.050	0.075
	Al	0.015	0.050
	Cr	0.010	0.050
	Nb	0.010	-
	Ta	0.020	-
	Ti	0.010	0.050
	W	0.001	0.015
	Si	0.002	0.050
	Cl	0.030	0.050

3.7 精密度试验

由于搜集的钪样品中氯元素含量很低, 无法形成梯度。以纯钪为基体, 分别加入一定量的磷标准溶液合成模拟样(磷水平 1、磷水平 2、磷水平 3、磷水平 4), 采用拟定的分析方法进行 11 次测定, 计算平均值及相对标准偏差, 结果见表 4。

表 4 精密度试验结果

样品	钪量 /g	磷加入 量/ μg	测定结果 / μg	平均值 / μg	含量 /%	RSD /%	回收率 /%
磷水平 1	1	5	4.9、4.8、5.1、5.2、5.1、4.8、4.7、 5.2、4.7、4.9、4.8	4.93	0.0005	3.9	98.6
磷水平 2	1	10	9.8、10.2、10.4、10.5、9.8、10.1、 9.7、10.0、9.8、10.4、9.9	10.07	0.0010	2.9	100.7
磷水平 3	0.5	50	48.5、51.3、49.7、51.5、48.9、50.9、 51.0、50.6、48.3、48.9、49.4	49.91	0.010	2.4	99.8
磷水平 4	0.5	75	72.4、73.9、75.8、73.7、78.5、76.2、 74.3、73.9、77.2、75.7、75.4	75.18	0.015	2.3	100.2

四、 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》中关于精密度的要求，对 4 个水平铅样品中磷元素的含量进行了测定。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对六家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表 5 铅中磷含量数据结果统计

单位	磷水平 1 / %	磷水平 / %	磷水平 / %	磷水平 / %
西安汉唐分析检测有限公司	0.0005	0.0010	0.010	0.015
宁夏东方钽业股份有限公司	-	-	-	-
国标(北京)检验认证有限公司	-	-	-	-
广东省工业分析检测中心	-	-	-	-
宝钛集团有限公司	-	-	-	-
西部新锆核材料科技有限公司	-	-	-	-

4.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 6 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）情况不超过 5%。重复性限（ r ）按表 6 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 6 重复性限

磷的质量分数/%	0.0005	0.0010	0.010	0.015
重复性限/%	-	-	-	-

4.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 7 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）情况不超过 5%。再现性限（ R ）按表 7 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 7 再现性限

磷的质量分数/%	0.0005	0.0010	0.010	0.015
再现性限/%	-	-	-	-

五、 标准水平分析

5.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

5.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

5.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

六、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

七、 标准中的专利及涉及知识产权

本标准起草过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本标准起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本标准规范了铅中磷元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升。本标准发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，无废止其他标准的建议。

十二、 标准实施的预期作用

本标准充分考虑了我国铅合金生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本标准颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

十三、 其他应予说明的事项

起草单位变更说明：西安汉唐分析检测有限公司是由西北有色金属研究院和西部金属材料股份有限公司两家企业的分析检测部门联合成立，成立日期为2018年8月20日。我公司成立后，原有两家单位不保留检测业务和人员设备。本标准的制定人员均已划拨到西安汉唐分析检测有限公司。为更好的完成标准起草工作，便于标准的后续推广以及其他使用单位咨询标准相关内容，特将本标准制订工作单位由西部金属材料股份有限公司更改为西安汉唐分析检测有限公司。

《铅化学分析方法》编写组

2019年11月