铍合金化学分析方法

第1部分 铍含量的测定 氟化钾容量法

编制说明

（预审稿）

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司

2020.11

铍合金化学分析方法

第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法

编制说明

1 工作简况

1.1 任务来源

根据《工业和信息化部2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科[2019]126号）的文件精神，西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司负责制订有色金属行业标准《铍合金化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》，该项目计划编号：2019-0420T-YS，本标准应在2021年完成。

1.2 项目背景

高铍铍合金（铍质量分数范围：60％～65％）结合了铍金属的低密度、高的比强度、高比刚度和铝的易加工性能的特点，具有质量轻、比强度高、比刚度高、热稳定性好、高韧性、高模量、抗腐蚀性好等特点，是一种重要的结构材料被广泛应用于国防军工和航空航天等领域。主体铍是决定铍合金性能的关键因素，准确测定铍的含量是铍合金结构材料比强度、比刚度、热稳定性等性能的重要保证。

铍合金中铍的检测方法，主要是用铍试剂Ⅲ光度法测定铝-铍中间合金中铍含量，该方法主要是针对2％以下铍的检测，而高铍铍合金中铍的含量约为50％～70％，适用于容量法分析。目前，国内还没有针对高铍铍合金中铍的标准化学分析方法。

本标准采用氟化钾滴定法测定铍合金中铍的含量，用硫酸-硝酸溶解样品，以EDTA为掩蔽剂，在pH = 9.6～10条件下使铍转化为氢氧化铍沉淀，使铍与铝分离净化后，以酚酞为指示剂，以氟化钾与氢氧化铍反应生成氟铍酸钾络合物并析出相应的等当量的碱，用盐酸标准滴定溶液滴定。能够满足铍合金中测定范围在50％～70％的铍，有利于产品质量控制和质量评定，促进铍合金产业的发展。

1.3 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司（简称西材院），是国内唯一的铍材研究和生产基地，国家高新技术企业，建有稀有金属特种材料国家重点实验室。

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司通过多年的自主技术研发，研制出满足用户需求的铍合金产品。

 本文件起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司。

本文件主要起草人：白英丽、王佳丽、陈红、×××、×××、×××、×××、×××、×××。

其中西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司负责样品的收集和分发，完成了分析方法研究工作，撰写了标准文稿、编制说明和研究报告。五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司提供了实验样本的精密度数据，并对标准文稿等提出了相应的修改意见。

1.4主要工作过程

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，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）2019年11月～12月，成立了《铍合金化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》标准编制组，确定了各成员的工作职能和任务，制定了工作计划和进度安排。

 2）2019年12月4日～6日，在广东省深圳市召开的全国有色金属标准化技术委员会工作会议进行了任务落实，五矿铍业股份有限公司为第一验证单位，富蕴恒盛铍业有限责任公司为第二验证单位。

3）2020年4月～8月，编制组完成相关的分析方法试验，提交了有色金属行业标准《铍合金化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》的初稿、试验报告等。交五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司进行意见征集，并连同验证样品一并寄往各验证单位。经过与各验证单位的讨论，形成了征求意见稿。

1.4.2 征求意见阶段

2020年9月22日～24日由全国有色金属标准化技术委员会主持，在湖南省长沙市召开标准讨论会，来自宝鸡钛业股份有限公司、广东广晟稀有金属光电新材料有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、承德天大钒业有限责任公司、宁夏东方钽业股份有限公司、北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、西安汉唐分析检测有限公司、宝钛集团有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、深圳清华大学研究院等单位的四十多名专家代表参会，对本标准的征求意见稿进行了讨论。主要提出了以下的意见和建议：

 （1）封面，将“H 14”修改为“CCS H 14”；

 （2）前言，增加“请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任”；

 （3）正文，增加重要提示内容；

 （4）2章中，将2规范性引用文件部分“本文件没有规范性引用文件。”修改为：“下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定”；

（5）9章中，修改公式内容。

 （6）9章中，补充“计算结果保留两位有效数字，数字修约按GB/T 8170规定执行。”内容。

编制组根据汇总意见，采纳了以上专家意见，对标准征求意见稿进行了修改和完善。

2 标准的编制原则

2.1 符合性：按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2.2 合理性：满足国内铍合金分析检测的需要为原则，提高标准的适用性；以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性；充分考虑国家法律、安全、卫生、环保法规的要求。

2.3 先进性：本方法操作方便规范，测定线性范围宽，准确度和精密度满足分析方法要求。

3 制订标准主要内容的依据

3.1 分析方法的确定

本标准采用氟化钾滴定法测定高铍铍合金中铍的含量。

3.2 元素测定范围的确定

在制定铍合金中各元素测定范围时，根据产品客户的反馈要求及产品的要求，结合日常检测样品实际情况，对产品各元素范围作了拓展，最终确定出本标准各元素的测定范围素质，见表1。

表1 产品要求各元素范围与本标准各元素的测定范围的比较

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  元素 | 产品要求范围/％ | 本标准范围/％ |
| Be | 60～65 | 50.00～70.00 |
| Ag | 1.5～2.5 | 0.10～5.00 |
| Co | 0.65～1.35 | 0.10～5.00 |
| Ge | 0.55～1.2 | 0.10～5.00 |
| Si | ≤0.25 | 0.050～0.50 |
| C | ≤0.15 | 0.0050～0.50 |
| O | ≤1.50 | 0.050～2.00 |
| 其它元素 | ≤0.30 | **/** |

3.3 样品预处理

将试料置于150mL烧杯中，加入硫酸(1+1)8mL，硝酸5 mL加热至试样溶解完全，冷却。转移至100mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。分取10mL试液于150mL烧杯中，加入15mLEDTA溶液(15％)，加热煮沸5min，加入5g硝酸铵，加入氨水调节pH为9.6～10至氢氧化铍沉淀完全。沉淀放置2h（或过夜）后，用中速定量滤纸过滤，用pH为9.6～10硝酸铵洗液洗涤烧杯3～-4次，洗涤沉淀3～4次。沉淀用热盐酸(1+4)洗涤至250mL锥形瓶中，再用酸化的热水洗涤3～4次。保证铍和铝分离彻底。

3.4 加标回收试验

按分析方法对3种铍合金样品进行标准加入回收试验，结果如下表2~表3。

表2 准确度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品****编号** | **样品含****铍量/mg** | **加入铍量** **/mg** | **测得铍量****/mg** | **回收率****/%** |
| BAZ-1# | 61.69 | 35.00 | 96.00 | 98.0 |
| 70.00 | 130.72 | 98.6 |
| BAZ-2# | 66.42 | 35.00 | 100.65 | 97.8 |
| 70.00 | 134.25 | 96.9 |
| BAZ-3# | 56.43 | 35.00 | 90.36 | 96.9 |
| 70.00 | 127.93 | 102.1 |

表3 一验准确度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品****编号** | **样品含****铍量/mg** | **加入铍量** **/mg** | **测得铍量****/mg** | **回收率****/%** |
| BAZ-1# | 61.40 | 35.00 | 95.90 | 98.6 |
| 70.00 | 129.83 | 97.8 |
| BAZ-2# | 66.06 | 35.00 | 101.05 | 99.98 |
| 70.00 | 133.35 | 96.1 |
| BAZ-3# | 55.38 | 35.00 | 89.90 | 98.6 |
| 70.00 | 126.75 | 101.9 |

铍合金中铍的加标回收率在96.1%～102.1%之间，测定结果准确度满足铍合金中铍含量的分析方法要求。

3.5 主要实验（或验证）的分析

按照GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的内容，通过对西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、五矿铍业股份有限公司、富蕴恒盛铍业有限责任公司的试验数据和验证数据分别按照重复性和允许差的公式进行计算，得到了不同含量的重复性限和允许差。

3.5.1 样品数据对比

起草单位与验证单位的试验结果统计见表4。

**表4 试验结果对比**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试验单位 | 水平1 | 水平2 | 水平3 |
| **/%** | s | **/%** | s | **/%** | s |
| 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 | 起草 | 56.43 | 0.31 | 61.69 | 0.54 | 66.42 | 0.37 |
| 五矿铍业股份有限公司 | 一验 | 55.38 | 0.23 | 61.40 | 0.31 | 66.06 | 0.32 |
| 富蕴恒盛铍业有限责任公司 | 二验 | 55.65 | 0.24 | 60.99 | 0.33 | 65.42 | 0.16 |

由结果可知，使用本标准的试验方法，验证单位试验结果与起草单位结果无显著性差异，铍合金中铍含量结果稳定，精密度良好。

采用格拉布斯检验方法，分别对三家单位的样品中的氧含量的数据进行异常值分析，结果见下表5～表7。

表5不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（西材院）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品** | **/%** | **SD/%** | **G1/%** | **Gn/%** | **舍弃界限值/n=11,a=0.05** | **结论** |
| 水平1 | 61.69 | 0.54 | 1.556 | 1.500 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 66.42 | 0.37 | 2.000 | 1.243 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 56.43 | 0.31 | 0.968 | 1.900 | 2.234 | 无异常值 |

 表6 一验不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（五矿铍业）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品** | **/%** | **SD/%** | **G1/%** | **Gn/%** | **舍弃界限值/n=11,a=0.05** | **结论** |
| 水平1 | 61.40 | 0.31 | 1.881 | 1.643 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 66.06 | 0.32 | 2.063 | 1.341 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 55.38 | 0.23 | 1.482 | 1.565 | 2.234 | 无异常值 |

表7二验不同铍含量水平样品分析结果异常值分析（富蕴恒盛）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **样品** | **/%** | **SD/%** | **G1/%** | **Gn/%** | **舍弃界限值/n=11,a=0.05** | **结论** |
| 水平1 | 60.99 | 0.33 | 1.914 | 1.583 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平2 | 65.42 | 0.16 | 1.694 | 0.884 | 2.234 | 无异常值 |
| 水平3 | 55.65 | 0.24 | 1.792 | 1.924 | 2.234 | 无异常值 |

表5~表7数据结果显示不同铍含量样品的11次测定数据无异常值，表明方法精密度和准确度满足要求。

3.5.2 方法的重复性限和允许差

 按照重复性和允许差的公式，计算出不同含量的重复性限和允许差，见表8和9。

表8 重复性限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 铍的质量分数/％ | 55.8 | 61.4 | 65.9 |
| *r*/％ | 0.9 | 1.6 | 1.1 |

表9 允许差

|  |  |
| --- | --- |
| 铍的质量分数/％ | 允许差/％ |
| >50.0～70.0 | 2.0 |

**4、标准中涉及专利的情况**

 本文件不涉及专利问题。

**5、预期达到的社会效益等情况**

**5.1 标准的必要性**

铍合金作为重要的结构材料被广泛应用于国防军工和航空航天等领域，准确测定其铍元素含量，是铍合金结构材料研发、应用与生产的重要保证。

目前国内尚无铍合金化学分析方法标准，本标准采用氟化钾滴定法测定铍合金中铍的含量，能够满足铍合金中测定范围在50％～70％的铍，有利于产品质量控制和质量评定，促进铍合金产业的发展。

**5.2 标准的预期作用**

本文件充分考虑了国内铍合金研制及生产企业和用户单位的生产工艺技术水平。本文件颁布执行后，将进一步规范铍合金中铍含量的分析检验工作，更好地指导相关行业铍合金的分析检测和应用水平；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。

**6、采用国际标准和国外先进标准的情况**

**6.1 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。

**6.2 国际、国外同类型标准水平的对比分析**

 经查，国外无相同类型的国际标准。

**6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况**

 无。

**7、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**

 本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

**8、重大分歧意见的处理经过和依据**

编制组严格按照既定编制原则进行编写，本文件制订过程中未发生重大的分歧意见。

**9、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

本标准建议作为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**10、贯彻标准的要求和措施建议**

本文件规范了铍合金中铍含量的测定，有利于整个行业分析水平的提升。生产企业和相关部门、单位应按照产品质量控制及分析检验的要求，认真贯彻实施本文件内容。

本文件在发布和实施的过渡期间，生产企业可以组织宣贯会，以及通过销售部门向采购单位和使用单位提供本文件，保证本文件能够得到及时推广和应用。

**11、废止现行有关标准的建议**

 本文件为新制定文件，无废止其他标准的建议。

**12、其他应予以说明的事项**

无。

《铍合金化学分析方法》标准制订编制组

 2020-11

附件：

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾容量法

承办人：马肖 共 2 页 第 1 页 2020年11月16日填写

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准章条编号** | **意见内容** | **提出单位** | **处理意见** | **备注** |
| 1 | 封面 | 将“H 14”修改为“CCS H 14”。 | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |
| 2 | 正文 | 增加重要提示内容。 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 2 | 将2规范性引用文件部分“本文件没有规范性引用文件。”修改为：“下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 GB/T 8170数值修约规则与极限数值的表示和判定”。 | 广东省工业分析检测中心 | 采纳 |  |
| 4 | 8 | 将pH=9.6～10至氢氧化铍沉淀完全修改为pH为9.6～10至氢氧化铍沉淀完全 | 西北有色金属研究院 | 采纳 |  |
| 5 | 8 | 将洗涤3-4次。修改为洗涤3～4次。 | 宁夏东方钽业股份有限公司 | 采纳 |  |
| 6 | 9 | 修改9中公式内容。 | 西部新锆核材料科技有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 9 | 9中，补充“计算结果保留两位有效数字，数字修约按GB/T 8170规定执行。”内容。 | 新疆有色金属研究所 | 采纳 |  |
| 8 |  | 没有意见 | 宝钛集团有限公司 |  |  |
| 9 |  | 没有意见 | 北矿检测技术有限公司 |  |  |
| 10 |  | 没有意见 | 大连融德特种材料有限公司 |  |  |
| 11 |  | 没有意见 | 浙江华友钴业股份有限公司 |  |  |
| 12 |  | 没有意见 | 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 |  |  |

标准项目负责起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 电话：0952-2098318

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铍合金化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾容量法

承办人：马肖 共 2页 第 2页2020年11月16日填写

标准项目负责起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 电话：0952-2098318

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 13 |  | 没有意见 | 深圳市中金岭南有色金属股份有限公司 |  |  |
| 14 |  | 没有意见 | 江西晶安高科技股份有限公司 |  |  |
| 15 |  | 没有意见 | 青岛海关技术中心 |  |  |
| 16 |  | 没有意见 | 中核建中核燃料元件有限公司 |  |  |
| 17 |  | 没有意见 | 宁夏大学测试分析中心 |  |  |
| 18 |  | 没有意见 | 国合通用测试评价认证股份公司 |  |  |
| 19 |  | 没有意见 | 中核北方核燃料元件有限公司 |  |  |
| 20 |  | 没有意见 | 金川集团股份有限公司 |  |  |
| 21 |  | 没有意见 | 广西壮族自治区分析测试研究中心 |  |  |
| 22 |  | 没有意见 | 西部新锆核材料科技有限公司 |  |  |
| 23 |  | 没有意见 | 新疆有色金属研究所 |  |  |
| 24 |  | 没有意见 | 中国有色桂林矿产地质研究院有限公司测 |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：24个；

 （2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：24个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：7个；

 （4）没有回函的单位数：0个。