无定形硼粉 总硼含量的测定

编制说明

（讨论稿）

《无定形硼粉 总硼含量的测定》**标准编制说明**

一、工作简况

1.1 任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发“2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知”（工信厅科函〔2020〕263号）的文件精神，行业标准《无定形硼粉 总硼含量的测定》由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口，项目计划编号：2020-1563T-YS，由矿冶科技集团有限公司牵头起草，该标准计划完成年限2022年。

1.2 本标准所涉及的产品简况

无定形硼粉是一类重要的精细化工产品，主要应用于航天、兵器、核工业、化工、冶金及陶瓷等多个领域，特别是作为高能固体燃料、火炸药、高温抗氧化涂层、核反应堆的控制棒及火工产品点火剂等关键原材料，年需求量已超过10吨，且后期需求逐年上升。目前，不同领域使用无定硼粉均要求提供总硼含量指标，但国内尚无该产品的总硼含量测定标准或同类标准。而美国于上世纪60年代发布了ARMY-MIL-B-51092-1962标准，该标准规定了无定形硼粉产品技术要求，且在附录中涉及了碱溶硼粉测定总硼含量的方法，但该方法经过国内无定形硼粉生产单位和用户单位试验验证，碱溶样过程中会在烧结后的坩埚上残留少量未溶物，直接影响检测结果的准确性。因此，国内无定形硼粉生产单位和使用单位多采用各自内部形成的酸溶样品的方法进行检测，但由于各单位具体检测方法不对标，缺少统一的标准，检测结果存在一定差异，给产品质量控制和供需双方订货带来非常大的不便，也不利于无定形硼粉的稳定应用。因此，规范无定形硼粉中总硼含量的测定方法已成为供需双方的迫切需求，有必要编制该产品的行业标准。

本标准的制定可对无定形硼粉中总硼含量的测定方法进行规范，产品标准GJB 9802-2020《无定形硼粉规范》已于2020年8月1日正式发布实施，标准中规定了不同规格无定形硼粉中的总硼含量，但目前国内针对无定形硼粉总硼含量的测定还没有配套相应的化学分析方法标准。为了使产品标准更具有可操作性，为军工和民用领域供货提供总硼含量检测依据，为不同行业产品的质量控制提供技术保障，非常有必要制订无定形硼粉总硼含量测定的分析方法标准，以在行业内形成统一的测试评价方法，增加检测结果的可靠性和可比性，因此，本标准的制定具有重要意义。酸溶自动电位滴定法具有方法快速、准确度高、误差小等优点，本标准选择酸溶自动电位滴定法

1.3 主要参加单位和工作组成员及其工作

本文件起草单位有：矿冶科技集团有限公司、北矿检测技术有限公司、湖北航天化学技术研究所、国标（北京）检验认证有限公司、北矿新材科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心。

矿冶科技集团有限公司（原北京矿冶科技集团有限公司）是隶属于国务院国资委管理的中央企业，属国家首批创新型企业，是我国以金属矿产资源综合开发利用为核心主业的规模最大的综合性研究与设计机构，在有色金属采矿、选矿、冶炼和金属粉体材料等研究领域可代表国家水平，在国内外同行中有较大的影响。

北矿新材科技有限公司是中央直属大型科技企业矿冶科技集团有限公司以其所属金属材料研究设计所和北京钨钼材料厂为基础，与北京市科学技术委员会共同出资设立的集研究、开发、生产、经营四位一体的现代材料科技公司，在涂层材料和绿色电极领域具有显著的产业优势。

本文件主要起草人有：

1.4 主要工作过程

矿冶科技集团有限公司在接到该标准制订任务后，立即组织骨干人员成立了标准编制组，制定了该标准的研究内容、技术路线、任务分工和进度安排。主要工作过程经历以下阶段：

1.4.1 起草阶段

（1）任务落实：

全国有色金属标准化技术委员会于2021年3月16日~19日在江苏苏州组织召开了《无定形硼粉 总硼含量的测定》行业标准任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。矿冶科技集团有限公司承担《无定形硼粉 总硼含量的测定》起草任务，北矿检测技术有限公司、湖北航天化学技术研究所、国标（北京）检验认证有限公司、北矿新材科技有限公司、广东省科学院工业分析检测中心等单位协助起草，会议确定了采用酸溶自动电位滴定法测定无定形硼粉中的总硼含量，测定范围为≥85wt.%，同时确定了样品提供单位、制订计划、时间节点等事项。具体分工见表1。

表1 起草单位、起草人及其所作工作

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 起草单位 | 主要联络人 | 所作工作 |
| 1 | 矿冶科技集团有限公司 | 张思源 | 主起草单位 |
| 2 | 北矿检测技术有限公司 | 郝璐 | 共同起草单位、一验 |
| 3 | 湖北航天化学技术研究所 | 赵志刚 | 共同起草单位、一验 |
| 4 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 李甜 | 共同起草单位、一验 |
| 5 | 北矿新材科技有限公司 | 阴荫 | 共同起草单位、二验 |
| 6 | 广东省科学院工业分析检测中心 | 陈晓东 | 共同起草单位、二验 |

（2）样品收集试验研究及标准讨论稿编制：

矿冶科技集团有限公司接到《无定形硼粉 总硼含量的测定》编写任务后，组织矿冶科技集团有限公司、北矿检测技术有限公司、湖北航天化学技术研究所、国标（北京）检验认证有限公司、北矿新材科技有限公司、广东省科学院工业分析检测等相关的技术人员，成立了标准编制小组。2021年4月~5月编制组在国内无定形硼粉研发和生产的企业、机构内广泛征集试验样品，完成3个梯度样品的收集；

2021年5月~11月，矿冶科技集团有限公司开展了大量试验研究工作，并同编组成员对目前分析测试方法的具体内容进行了充分的沟通和协商，于2021年11月形成了有色行业标准《无定形硼粉 总硼含量的测定》标准讨论稿和编制说明，并形成了试验报告。

二、标准编制原则

2.1 符合性

本文件严格按照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》、GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行编制。

2.2 适用性

依据GJB 9802-2020《无定形硼粉规范》产品标准的要求，并结合无定形硼粉生产和使用的实际需求，确定测定方法和测定范围，提高了本标准的适用性。

2.3先进性

通过充分调研，采用操作简便、灵敏度高、精密度和准确好、在行业内普及的分析方法（酸溶自动电位滴定法），能很好地满足行业对无定形硼粉总硼含量的分析测试需求，提高了本标准的可操作性和先进性。

三、确定标准主要内容的依据

本文件是首次制定，并且是在充分调研了无定形硼粉生产和应用的实际情况以及相关标准、文献的基础上完成的。

3.1 测定范围的确定

本标准适用于无定形硼粉中总硼含量的测定。本标准的测定范围以国内现行的国军标GJB 9802-2020《无定形硼粉规范》中规定的无定形硼粉的含量范围（≥85wt.%）为依据。为了能够充分覆盖产品标准中规定的含量范围，本标准的测定范围确定为≥85wt.%。

3.2 测定方法的确定

目前国内外测定无定形硼粉总硼含量主要有酸溶法和碱溶法，其中碱溶硼粉测定总硼含量的方法经过国内无定形硼粉生产单位和用户单位试验验证，碱溶样过程中会在烧结后的坩埚上残留少量未溶物，直接影响检测结果的准确性；酸溶法将无定形硼粉中的硼元素溶解为硼酸，更能准确反应无定形硼粉总硼含量，且在滴定过程中，选用自动电位滴定法具有方法快速、准确度高、误差小等优点，因此本标准选择酸溶自动电位滴定法来测定无定形硼粉中的总硼含量。

3.3 分析方法概述

用硫酸、硝酸将硼粉试样溶解，所有硼转化为硼酸后，采用自动电位滴定仪以氢氧化钠溶液作为滴定剂对样品进行滴定，根据酸碱滴定原则，通过氢氧化钠中和硼酸后溶液pH的变化确定滴定终点，根据消耗中和硼酸所用氢氧化钠量计算出硼含量。

3.4 溶样温度的选择

溶样温度直接决定了硼粉和酸反应的程度，开展溶样温度对溶样情况的影响进行实验，实验结果见表2。

表1 溶样温度实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 溶样温度 | 现象 |
| 1 | 200℃ | 反应温和，未沸腾，结束后有白色絮状物未溶解 |
| 2 | 250℃ | 反应程度一般，结束后有少量白色絮状物未溶解 |
| 3 | 300℃ | 反应剧烈，结束后试样完全溶解，溶液澄清 |

由表2 可知，溶液温度为200和250℃时，酸溶样效果不佳，溶液温度为300℃时，试样完全溶解，溶液澄清。

3.5 溶样酸配比的选择

溶样过程中酸的选择直接影响样品中硼是否能够完全转化为硼酸，进而影响总硼含量测量结果，开展酸配比对溶样情况的影响进行实验，实验结果见表3。

表3 溶样酸配比实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 溶样酸的种类 | 现象 |
| 1 | 10mL浓硝酸 | 反应非常剧烈，控制难度大，结束后有少量白色絮状物未溶解 |
| 2 | 2.5mL 浓硫酸 + 7.5mL浓硝酸 | 反应剧烈，结束后有少量白色絮状物未溶解 |
| 3 | 5 mL 浓硫酸 + 5mL浓硝酸 | 反应剧烈，结束后有少量白色絮状物未溶解 |
| 4 | 7.5mL 浓硫酸 + 2.5mL浓硝酸 | 反应剧烈，试样完全溶解，溶液澄清 |
| 5 | 10mL 浓硫酸 | 反应较弱，试样基本未溶解 |

由表3 可知，分别加入单一浓硝酸或浓硫酸溶样效果不佳，浓硫酸：浓硝酸=3:1配比加入反应时溶样效果最好。

3.6 溶样酸总量的选择

控制浓硫酸与浓硝酸质量比为3:1，开展不同酸总量对溶样结果的影响实验，实验结果见表4。

表4 溶样酸总量实验条件表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 酸总量 | 现象 |
| 1 | 10ml（7.5mL 浓硫酸 + 2.5mL浓硝酸） | 试样完全溶解，溶液澄清 |
| 2 | 8ml（6mL 浓硫酸 + 2mL浓硝酸） | 有少许白色絮状不溶物 |
| 3 | 6ml（4.5mL 浓硫酸 + 1.5mL浓硝酸） | 有大量白色絮状不溶物 |

由表4 可知，酸总量降低时溶样效果变差，有少量不溶物存在，浓硫酸与浓硝酸质量比为3:1时，酸总量10ml时溶样效果最好。

3.7 甘露醇加入量的影响

由于硼酸为极弱酸，需要将硼酸进行强化后滴定。强化时加入中性甘露醇，使硼酸形成强酸性的络合物， 再用氢氧化钠标准溶液进行第二阶段滴定。甘露醇加入量对测试结果有一定的影响，测试同一硼粉样品，结果见表5。

表5甘露醇加入量的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验条件 | 甘露醇加入量/g | 测试结果 |
| 1 | 5 | 95.296%、95.188% |
| 2 | 4 | 95.389%、95.077% |
| 3 | 3 | 95.192%、95.343% |
| 4 | 2 | 94.867%、94.990% |
| 5 | 1 | 92.006%、92.988% |

由表5可知，甘露醇加入量为3g~5g时，硼粉测试结果几乎相同，甘露醇加入量小于3g后，测试结果随加入量的降低而降低，因此，甘露醇加入量选择在3g。

3.8 加标回收实验

选取B002和B003无定形硼粉试样，在试样中加入不同量的高纯（99.99%）硼酸，按试验方法进行回收率实验，测定结果见表6。

表6 加标回收实验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  编号 | 硼酸加入量/g | 相当于纯硼加入量/g | 相当于总硼含量/% | 硼酸回收量/g | 相当于纯硼回收量/g | 回收率/% |
| B002 | 0.04510 | 0.008 | 98.893 | 0.04478 | 0.00794 | 99.3 |
| B002 | 0.03381 | 0.006 | 96.893 | 0.03398 | 0.00603 | 100.5 |
| B003 | 0.04510 | 0.008 | 93.673 | 0.04546 | 0.00806 | 100.8 |
| B003 | 0.03381 | 0.006 | 91.673 | 0.03371 | 0.00598 | 99.7 |

由试验结果可知，本方法加标回收率在99.3%～100.8%之间，能够满足无定形硼粉中总硼含量的测定要求。

3.9 精密度密度

按照试验方法，对收集到的三个总硼含量不同的无定形硼粉样品进行9次测定，结果见表7。

表7 样品测定结果及精密度（n=9）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | *w*/%（三位小数） | 平均值/% | 标准偏差 | RSD% |
| B001 | 95.122 95.180 95.298 95.381 94.921 95.382 95.188 94.973 95.339 | 95.198 | 0.170 | 0.178 |
| B002 | 90.759 90.828 90.992 91.049 90.682 91.138 90.873 90.691 91.029 | 90.893 | 0.166 | 0.183 |
| B003 | 85.589 85.719 85.680 85.791 85.899 85.486 85.692 85.802 85.398 | 85.673 | 0.159 | 0.185 |

由试验结果可知，本方法测定无定形硼粉中的RSD在0.178%～0.185%之间，满足无定形硼粉中总硼的测定。

3.10 分析方法水平简析及验证情况

目前国内外测定无定形硼粉总硼含量主要有酸溶法和碱溶法，其中碱溶硼粉测定总硼含量的方法经过国内无定形硼粉生产单位和用户单位试验验证，碱溶样过程中会在烧结后的坩埚上残留少量未溶物，直接影响检测结果的准确性。基于上述原因，国内无定形硼粉生产和使用单位多采用酸溶法进行总硼含量的测定，但酸碱滴定过程中，普通使用指示剂变色法进行起点和终点的判定，准确度较差。本分析方法用硫酸、硝酸将硼粉试样溶解，所有硼转化为硼酸后，采用自动电位滴定仪以氢氧化钠溶液作为滴定剂对样品进行滴定，根据酸碱滴定原则，通过氢氧化钠中和硼酸后溶液pH的变化确定滴定终点，根据消耗中和硼酸所用氢氧化钠量计算出硼含量。经实践证明，该方法通过监测pH值变化进行电位滴定，具有灵敏度高、准确度好、干扰少、分析快速等优点，很好解决了无定形硼粉中总硼含量快速、准确的分析需求，填补了国内空白。

四、 标准水平分析

4.1采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无类似标准化文件，因此本标准不采用其他国际或国外标准。

4.2国际、国外同类标准水平的对比分析

本标准达到了国内先进水平，国外无相同的标准。

4.3与现有标准及制定中标准协调配套的情况

经查，标准与现有标准及制定中的标准无重复交叉情况。

3.4 涉及国内外专利及处置情况

经查，本文件不涉及国内外专利。

五、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

暂无重大分歧意见。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性有色行业标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

标准发布后宣贯实施。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

十一、预期效果

本文件充分考虑了目前国内无定形硼粉材料生产、研发、应用和检测的实际技术水平。本文件颁布执行后，将在国内形成对无定形硼粉材料总硼含量统一的分析测试标准，对于增加各机构检测数据之间的可靠性和可比性，助力我国军工和民用领域的发展发挥重要的作用。

《无定形硼粉 总硼含量的测定》标准编制组

二〇二一年十一月