锑铍芯块化学分析方法

第1部分：铍含量的测定

氟化钾滴定法

编制说明

（讨论稿）

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司

2023.2

《锑铍芯块化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》

编制说明

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2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]94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修订有色金属行业标准《锑铍芯块化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》，该项目计划编号：2022-0229T-YS，本标准应在2023年10月完成。

1.2 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）为标准主编单位。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。公司通过多年的自主技术研发，研制生产出具备国外同类产品水平的锑铍芯块。公司分析检测所主持及参与多项铍及铍合金国家军用标准和行业标准制修订工作。在本次标准修订过程中，负责样品收集和分发，完成分析方法研究工作，撰写标准文稿、编制说明和研究报告。

中核建中核燃料元件有限公司为参编单位。该公司以核电燃料元件为主导产业，香料、锂钙、锂电池为主要民品产业，集生产、科研和国内外贸易为一体的国有军民结合型大型骨干企业。是我国唯一的压水堆核电燃料组件生产基地。在本次修订过程中，反馈产品使用情况及方法检测需求信息，同时作为第一验证单位，提供了实验样本的准确度验证及精密度数据。

中核北方核燃料元件有限公司为参编单位。该公司是中国核工业集团有限公司的重要成员单位，是我国核工业最早建成的核材料和核燃料元件生产科研基地，为我国“两弹一艇”的研制以及和平利用原子能做出了重要贡献。在本次修订过程中，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。

主要工作成员及其所负责的工作见表1。

表1 工作成员及所做工作

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 所做工作 |
| 王佳丽、白英丽、李晖 | 负责样品搜集、试验方案的确定、条件试验实施、样品测试、方法验证等。 |
| 马肖 | 标准技术内容审核、试验进度组织协调、标准文件和编制说明编写等。 |
| 陈雪旭、袁翠宏、秦雅男 | 对标准文件和编制说明提出修改建议、方法验证等。 |
| 张健康、张新辉 | 标准修订工作的整体统筹及指导，技术性修改建议等。 |

1.3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。

1.3.1 起草阶段

1）2022年8月25日，在湖北宜昌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，中核建中核燃料元件有限公司为第一验证单位，中核北方核燃料元件有限公司为第二验证单位。

2）2022年9月，成立了《锑铍芯块化学分析方法 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。

3）2022年10月至12月，编制组通过文献检索、设备调试、试验方法验证等，形成了《锑铍芯块化学分析方法 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法》讨论稿及编制说明。

1.3.2 征求意见阶段

编制组通过会议、邮件、中国有色金属标准质量信息网上公开等方式对《氧化铟锌靶材》讨论稿征求意见。

二 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。

三 标准主要内容的确定依据

3.1 分析方法的确定

 YS/T 426.1-2000《锑铍芯块化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法》采用常规滴定法，分析流程长，不易操作。而电位滴定法相对于传统滴定，具有准确度高、检测速度快、操作简单等优点，同时能够避免因待测溶液有颜色或浑浊而带来的终点判断困难，与常规滴定法相比误差小，效率更高。故本标准采用电位滴定法作为锑铍芯块中铍含量的分析方法。

3.2 元素测定范围的确定

在制定锑铍芯块中铍含量测定范围时，根据YS/T 425-2013 标准文件，以及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，对产品铍含量测定范围作了拓展，最终确定出本文件铍的测定范围数值，见表2。

 表2 产品要求范围与本标准测定范围的比较

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  元素 | 产品要求范围/% | 本标准范围/% |
| Be | 20.30～23.30 | 5.00～40.00 |

3.3 样品预处理

YS/T 426.1―2000《锑铍芯块化学分析方法 氟化钾滴定法测定铍量》原方法常规滴定中需将锑与铍完全分离以排除干扰，需加入3次“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”，对实验操作及现象判断要求严格，也比较耗时。考虑到工作效率问题，在测定方法更新同时对样品处理步骤相应试验。本法采用生产实际样品试验了“不挥发除锑”及“多次挥发除锑”对电位滴定的影响，试验情况如表3。

表3样品预处理试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 称样量 | 实验步骤 | 测定值/mL | 滴定现象 |
| 0.1000g | 不除锑，直接测定 | 21.27,21.60,22.08 | 沉淀，浑浊，溶液泛黄，盐度过大，搅拌器及传输管表面污染，不易清洗 |
| 0.1000g | 采用“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”蒸1遍 | 22.27,22.27,21.94 | 无异常 |
| 0.1000g | 采用“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”蒸2遍 | 21.45,21.60,21.60 | 无异常 |
| 0.1000g | 采用“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”蒸3遍 | 21.45,21.60,21.60 | 无异常 |

表3可知，“不除锑，直接测定”会使溶液盐分过高，污染系统，导致数据不稳定。采用盐酸及氢溴酸蒸发两遍，挥发除去大部分锑，即可消除影响，使数据稳定。

3.4 锑共存量影响实验

试验于7份10 mg铍标准溶液中分别加入不同量的锑（锑量为铍量的1/10倍～4倍，与实验过程中锑量与铍量实际比例相符），按照选定的试验方法进行测定，考察锑的干扰情况，测定结果见表4所示。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铍标准溶液/mg | 加入锑量/mg | 测得铍含量/mg | 回收率/% | 实验现象 |
| 1 | 10 | 1 | 9.929 | 99.29 | 无异常 |
| 2 | 10 | 3 | 9.937 | 99.37 | 无异常 |
| 3 | 10 | 5 | 9.947 | 99.47 | 无异常 |
| 4 | 10 | 10 | 9.923 | 99.23 | 无异常 |
| 5 | 10 | 20 | 9.855 | 98.55 | 无异常 |
| 6 | 10 | 30 | 9.806 | 98.06 | 浑浊，滴定系统污染 |
| 7 | 10 | 40 | 9.726 | 97.26 | 浑浊，滴定系统污染 |

表4 锑的干扰试验结果

表4可见，锑的共存量在铍的两倍以下时，基本不干扰铍的测定。在实际操作中，采用“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”蒸发两遍，其中锑的共存量远小于铍的两倍，而不影响铍的测定。结合“3.3”及“3.4”试验数据及结论。本法样品预处理选择“3 mL盐酸及5 mL氢溴酸”蒸发两遍，以提高效率。

3.5 其他元素共存量影响实验

YS/T 425-2013《锑铍芯块》所需待检杂质元素主要为Fe，Al，Mg，Mn，Pb，Si。锑铍芯块中杂质含量来源于原料铍粉（*w* Be≥99.50%）及锑粉（*w* Sb≥99.99%），在实际检测当中，Al，Mg，Mn，Pb，Si含量难以检出，*w* Fe约为0.020％~0.030％。因此，铍的测定中主要共存元素为Fe。试验于5份10 mg铍标准溶液加入不同量的铁（铁量为铍量的1/1000倍～1/100倍，与实际相符），按照选定的试验方法进行测定，检验铁的干扰情况，测定结果见表5所示。

表5铁的干扰试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 铍标准溶液/mg | 加入铁量/mg | 测得铍含量/mg | 回收率/% |
| 1 | 10 | 0.01 | 9.930 | 99.30 |
| 2 | 10 | 0.02 | 9.919 | 99.19 |
| 3 | 10 | 0.03 | 9.933 | 99.33 |
| 4 | 10 | 0.05 | 9.924 | 99.24 |
| 5 | 10 | 0.10 | 9.962 | 99.62 |

从表4试验结果可以看出，在Fe的最大共存量下，对铍含量的测定可忽略。

3.6 pH值的选择

氟化钾滴定法测定铍量，有两次盐酸标准溶液中和滴定步骤，第一步为氟化钾与氢氧化铍反应之前pH调节，第二步为盐酸与氢氧化钾的终点滴定。YS/T 426.1―2000原方法常规滴定使用酚酞为指示剂，两个步骤中的pH约为8.1。

本法采用电位滴定，第二步终点判定采用“等当点滴定”，pH约为7.2。第一步氟化钾与氢氧化铍反应之前的pH值可以选择。试验于10份15 mg铍标准溶液中，以下按照试验步骤，在电位滴定仪上设置pH值依次为6.5、7.0、7.1、7.2、7.3、7.4、7.5、8.0、8.1、8.2、8.3，后按照试验步骤，实验不同pH值对结果的影响，结果见表6。

表6 不同PH值对测定结果的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | pH值 | 测得铍含量/mg | 回收率（%） |
| 1 | 6.5 | 13.93 | 98.4 |
| 2 | 7.0 | 14.26 | 100.7 |
| 3 | 7.1 | 14.34 | 101.3 |
| 4 | 7.2 | 14.41 | 101.8 |
| 5 | 7.3 | 14.39 | 101.6 |
| 6 | 7.5 | 14.38 | 101.6 |
| 7 | 8.0 | 14.45 | 102.2 |
| 8 | 8.1 | 14.47 | 102.2 |
| 9 | 8.2 | 14.50 | 102.2 |
| 10 | 8.3 | 14.51 | 102.3 |

从表5试验结果可以看出，pH值为7.1~7.5时数据平稳，以后有数据增高趋势，且考虑到氢氧化铍存在的最佳pH值为7.5~8.0。结合以上两种情况，本法选择反应溶液pH调节时pH为7.5。

3.7 氟化钾的用量

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与盐酸标准溶液反应，由化学反应方程式Be（OH）2+4KF==K2BeF4+2KOH计算得出，0.1g铍对氟化钾溶液（250 g/L）所需量约为10.24 mL。考虑到配制误差及氟化钾用量必须过量因素，分别称取14份SbBe-2#试料0.1000 g置于预先烘干过的150 mL石英烧杯中，以下按照试验步骤，不同氟化钾用量对结果的影响，试验见表7。

表7 氟化钾用量试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 氟化钾加入量（mL） | 测定结果（%） |
| SbBe-2# | 10 | 16.03，16.16 |
| SbBe-2# | 15 | 16.17，16.22 |
| SbBe-2# | 20 | 16.20，16.20 |
| SbBe-2# | 25 | 16.24，16.21 |
| SbBe-2# | 30 | 16.20，16.15 |
| SbBe-2# | 35 | 16.16，16.20 |
| SbBe-2# | 40 | 16.17，16.18 |

实验证明，15 mL氟化钾溶液（250 g/L）已足量，其用量体积15 mL～40 mL数据趋于稳定，同时考虑到滴定杯需控制体积问题，本方法选择氟化钾溶液（250 g/L）用量为20mL。

3.7 精密度、准确度试验

3.7.1 样品分析

对3个不同铍含量的锑铍芯块样品，采用本方法对铍含量分别独立地进行11次测定，测定结果见表8。

表8 样品测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定结果/%（n=11） | /% | SD/% | RSD/% |
| SbBe-1# | 5.36、5.43、5.46、5.44、5.41、5.39、5.42、5.49、5.32、5.40、5.41 | 5.41 | 0.044 | 0.82 |
| SbBe-2# | 17.44、17.86、17.77、17.67、17.62、17.60、17.63、17.58、17.59、17.72、17.66 | 17.65 | 0.11 | 0.60 |
| SbBe-3# | 32.10、32.21、31.92、32.33、32.41、32.19、31.95、32.28、32.30、32.35、32.02 | 32.19 | 0.16 | 0.50 |

由表7结果可知，本法的RSD％在0.50％～0.82％之间，精密度较好，能满足方法分析要求。

 采用格拉布斯检验方法，对表7数据进行异常值情况分析，结果见9。

 , 

表9 不同铍含量水平样品分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | /％ |  SD/％ | G1/％ | Gn/％ | 舍弃界限值/n=11,a=0.05 | 结论 |
| SbBe-1# | 5.41 | 0.044 | 2.045 | 1.818 | 2.234 | 无异常值 |
| SbBe-2# | 17.65 | 0.11 | 1.909 | 1.909 | 2.234 | 无异常值 |
| SbBe-3# | 32.19 | 0.16 | 1.688 | 1.375 | 2.234 | 无异常值 |

根据格拉布斯检验方法，查表得：n=11,a=0.05时，舍弃界限值为2.234。表9数据结果显示铍不同含量样品的11次测定数据无异常值。

3.7.2 加标回收试验

在锑铍芯块破碎样品中加入不同量的铍标准溶液，按实验方法进行加标回收试验，结果见表10。由表10数据可知，锑铍芯块样品中铍的加标回收率在97.0％～104.5％之间，方法测定结果准确度满足要求。

表10 加标回收试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 样品含铍量/mg | 加入铍量 /mg | 测得铍量/mg | 回收率/% |
| SbBe-1# | 5.41 | 2.00 | 7.50 | 104.5 |
| 5.00 | 10.34 | 98.6 |
| SbBe-2# | 17.65 | 10.00 | 27.48 | 98.3 |
| 15.00 | 32.87 | 101.5 |
| SbBe-3# | 32.19 | 5.00 | 37.04 | 97.0 |
| 10.00 | 42.01 | 98.2 |

四、标准中涉及专利的情况

 本文件不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

锑铍芯块作为核工业用二次中子源部件及压水堆燃料元件，其作用不可替代，准确测定其铍元素含量，是锑铍芯块产品研发、应用与生产的重要保证。

本文件在于确定一种准确可靠的分析方法测定锑铍芯块中铍的含量，采用电位滴定法代替传统手工滴定，对锑的抗干扰强，效率高，分析误差小，满足测定范围在5.00％～40.00％的铍锑芯块中铍含量分析需求，有利于产品质量控制和质量评定，促进锑铍芯块产业的发展。

5.2 标准的预期作用

 本文件充分考虑了国内锑铍芯块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，将进一步规范锑铍芯块中铍含量的分析检验工作，更好地指导相关行业锑铍芯块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。

六、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。

6.4 标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率，有利于生产单位生产效率的提高，标准总体达到了国内先进水平。

七、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。

八、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，本文件修订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

 本标准建议作为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

十、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了锑铍芯块中铍含量的测定，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。

十一、废止现行有关标准的建议

建议废止 YS/T 426.1―2000《锑铍芯块化学分析方法 氟化钾滴定法测定铍量》。

十二、其他应予以说明的事项

无。

《锑铍芯块化学分析方法》标准修订编制组

 2023-2

附件：

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：锑铍芯块化学分析方法 第1部分 铍含量的测定 氟化钾滴定法

承办人：马肖 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：0952-2098378 2023年2月10日填写 共 1 页 第 1 页

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 4 | 将“4原理”部分中“用盐酸和氢溴酸挥发除锑，使锑与铍分离”修改为“用盐酸和氢溴酸挥发除去大部分锑”。 | 宁夏大学测试分析中心 | 采纳 |  |
| 2 | 5.9 | 将“5.9 盐酸标准滴定溶液”的表述方式由“滴定度”修改为“物质的量浓度”。 | 宁夏中色金航钛业有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 6 | 于“6 仪器设备”中增加仪器附件要求。 | 五矿铍业股份有限公司 | 采纳 |  |
| 4 |  | 没有意见 | 宁夏东方钽业股份有限公司 |  |  |
| 5 |  | 没有意见 | 宁夏中色金辉新能源有限公司 |  |  |

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：5个；

 （2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数： 5个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：3个；

 （4）没有回函的单位数：0 个。