

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

Methods for chemical analysis of antimony-beryllium pellets—
Part 1: Determination of beryllium content—
Potassium fluoride titrimetric method

(送审稿)

20××-××-××发布

20××-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是YS/T 426《铍锑芯块化学分析方法》第1部分。YS/T 426已发布以下部分：

- 第1部分：氟化钾滴定法测定铍量；
- 第2部分：溴酸钾滴定法测定锑量；
- 第3部分：8-羟基喹啉分光光度法测定铝量；
- 第4部分：原子吸收光谱法测定铅、铁、锰、镁量；
- 第5部分：硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第6部分：氧化铍含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第7部分：高频-红外吸收法测定碳量。

本文件代替YS/T 426.1-2000《铍锑芯块化学分析方法 第1部分 氟化钾滴定法测定铍量》，与YS/T 426.1-2000相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了测定方法，由常规滴定法修改为电位滴定法；
- b) 更改了测定范围，测定范围由5.00%~30.00%修改为5.00%~40.00%（见第1章，2000年版的第1章）；
- c) 更改了“盐酸标准滴定溶液”配制说明及计算公式（见第5章，2000年版的第3章）；
- d) 增加了样品条款（见第7章）；
- e) 增加了精密度条款（见第10章）；
- f) 增加了试验报告条款（见第11章）。

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司、中核建中核燃料元件有限公司、中核北方核燃料元件有限公司。

本文件主要起草人：王佳丽、白英丽、李晖、马肖、湛慧慧、韩淑珍、陈岚、安宁、张健康、张新辉、陈红、秦雅男。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- 2000年首次发布为YS/T 426.1-2000；
- 本次为第一次修订。

引 言

铈铍芯块作为核工业用二次中子源部件及压水堆燃料元件，芯块中化学成分需控制在一定范围内，是影响芯块质量的重要控制指标，因此精确控制其含量是保证铈铍芯块产品质量的关键。YS/T 426拟由六部分构成。

- 第1部分：铍含量的测定 氟化钾滴定法；
 - 第2部分：铈含量的测定 溴酸钾滴定法；
 - 第3部分：碳含量的测定 高频红外吸收法。
 - 第4部分：铝、铅、铁、锰、镁含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
 - 第5部分：硅含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
 - 第6部分：氧化铍含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 本文件为提升铈铍芯块在核工业的应用提供有力支撑。

本次对YS/T 426.1的修订，重点考虑了YS/T 426.1-2000的方法适用性，采用电位滴定法代替常规滴定法，提高分析结果的准确性以及工作效率，进一步提升该方法检测能力。

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

警示——锑铍芯块样品有全身性毒作用。本文件并未指出所有可能出现的安全问题。使用本文件的人员应有正规实验室工作的经验。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合有关国家法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了锑铍芯块中铍含量的测定方法。

本文件适用于锑铍芯块半成品和成品中铍含量的测定。测定范围：5.00%~40.00%。

2 规范性引用文件

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试料用盐酸和硝酸溶解蒸干后，用盐酸和氢溴酸挥发除去大部分锑，铍盐使用盐酸浸取，再与碱作用，生成氢氧化铍沉淀。将氢氧化铍沉淀溶于过量的氟化钾溶液中，析出等当量的碱，于电位滴定仪中，用盐酸标准溶液滴定至电位突跃即为终点。

5 试剂与材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

5.1 水，符合 GB/T 6682 二级水规定。

5.2 硝酸（ $\rho=1.42$ g/mL）。

5.3 盐酸（ $\rho=1.19$ g/mL）。

5.4 氢溴酸（ $\rho=1.48$ g/mL）。

5.5 氢氧化钠溶液（400 g/L）。

5.6 氢氧化钠溶液（20 g/L）。

5.7 酚酞-乙醇溶液（10 g/L）。

5.8 氟化钾溶液（250 g/L）：称取 250 g 氟化钾，置于盛有 800 mL 不含二氧化碳的水的 1 500 mL 烧杯中，加入 2~3 滴酚酞-乙醇溶液（5.7），用氢氧化钠溶液（5.8）及盐酸标准滴定溶液（5.10）中和到红色刚刚消失，移入 1 000 mL 聚乙烯容量瓶中，用水稀释至 1 000 mL，混匀。

5.9 铍标准贮存溶液：称取 19.641 8 g 四水合硫酸铍 ($\omega_{\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \geq 99.99\%$)，置于 150 mL 烧杯中，加水溶解，加入 50 mL 硝酸 (5.2)，移入 1 000 mL 聚乙烯容量瓶中。用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 铍。

5.10 盐酸标准滴定溶液，按以下步骤进行配置和标定：

a) 配制：移取 16.70 mL 盐酸 (5.3) 置于盛有水的 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀，此标准滴定溶液中盐酸浓度约为 0.2 mol/L。

b) 标定：移取 10.00 mL 铍标准贮存溶液 (5.9) 于 150 mL 烧杯中，按 8.4~8.5 操作步骤，平行标定三份，其极差值不大于 1×10^{-3} mol/L 时，取平均值，否则重新标定。随同试验做空白试验。

按以公式 (1) 计算盐酸标准滴定溶液的实际浓度：

$$c = \frac{2\rho_0 \cdot V_1}{(V_2 - V_0) \times 9.012} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

2——盐酸标准滴定溶液与铍的摩尔比值；

c——盐酸标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

ρ_0 ——移取铍标准溶液的质量浓度，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

V_1 ——移取铍标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_2 ——标定中所消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——标定空白溶液时所消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

9.012——铍的摩尔质量，单位为克每摩尔 (g/mol)。

计算结果保留四位有效数字，数值修约按 GB/T 8170 规定执行。

6 仪器设备

6.1 自动电位滴定仪，附搅拌装置。

6.2 pH玻璃复合电极。

7 样品

样品呈颗粒状或粉末状，粒度一般不大于 75 μm 。

8 分析步骤

8.1 试料

称取 0.10 g 样品 (7)，精确至 0.000 1 g。

8.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 分析试液的制备

8.4.1 将试料(8.1)置于预先烘干过的250 mL石英烧杯中,以每次1 mL量分次加入3 mL盐酸(5.3),待剧烈反应停止后加入1 mL硝酸(5.2),加热至溶解完全,于200 ℃~220 ℃电热板蒸干,稍冷,加入3 mL盐酸(5.3),微热使盐类溶解,加入5 mL氢溴酸(5.4)蒸干挥发除铋,加入3 mL盐酸(5.3)使盐类溶解,加入5 mL氢溴酸(5.4)蒸干,加入3 mL盐酸(5.3)使盐类溶解蒸干。

8.4.2 加入2 mL盐酸(5.3)使盐类溶解,移入100 mL滴定杯中,控制总体积约30 mL。

8.4.3 加入3滴酚酞-乙醇溶液(5.7),用氢氧化钠溶液(5.5)中和至刚出现沉淀,再用氢氧化钠溶液(5.6)调至刚出现红色,放置5 min~10 min。

8.5 测定

将盛有分析试液的滴定杯置于电位滴定仪(6.1)上,于试液中插入pH玻璃复合电极(6.2),在不断搅拌下用盐酸标准滴定溶液(5.10)中和至pH=7.5,不计消耗盐酸标准滴定溶液体积,蠕动泵加入20 mL氟化钾溶液(5.8),在不断搅拌下用盐酸标准滴定溶液(5.10)滴定至电位突跃即为终点。

9 试验数据处理

铍的含量以铍质量分数 ω_{Be} 计,按公式(2)计算:

$$\omega_{\text{Be}} = \frac{c \cdot (V_2 - V_1) \times 9.012}{2m \times 1000} \times 100\% \quad \text{..... (2)}$$

式中:

c —盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 —滴定试料溶液所消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 —滴定空白试验溶液所消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

9.012—铍的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

2—盐酸标准滴定溶液与铍的摩尔比值;

m —试料的质量,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后两位,数值修约按GB/T 8170规定执行。

10 精密度

10.1 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1给出的平均值范围内,这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1数据采用线性内插法或外延法求得。精密度试验原始数据数据见附录A。

表1 重复性限(r)

铍的质量分数 %	5.35	17.57	32.30
r /%	0.16	0.24	0.28

10.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2 允许差

铍的质量分数 %	允许差 %
5.00~10.00	0.20
>10.00~20.00	0.25
>20.00~40.00	0.30

11 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- 试验对象；
- 本文件编号；
- 测定结果；
- 观察到的异常现象；
- 试验日期。

附 录 A
(资料性)
精密度试验原始数据

精密度数据是在 2023 年由 3 家实验室对铍含量的 3 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的铍含量在重复性条件下独立测定 11 次。测量的原始数据见表 A.1。

表 A.1 精密度试验原始数据

实验室	水平数	$\varphi_{Be}/\%$ (n=11)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	5.36	5.43	5.46	5.44	5.41	5.39	5.42	5.49	5.32	5.40	5.41
	2	17.58	17.75	17.67	17.77	17.63	17.73	17.63	17.53	17.58	17.72	17.59
	3	32.27	32.28	32.06	32.07	32.31	32.30	32.28	32.05	32.10	32.19	32.21
2	1	5.34	5.30	5.31	5.39	5.38	5.46	5.40	5.49	5.31	5.44	5.35
	2	17.46	17.47	17.70	17.56	17.63	17.66	17.54	17.48	17.47	17.61	17.56
	3	32.49	32.48	32.45	32.44	32.30	32.56	32.55	32.33	32.48	32.31	32.57
3	1	5.23	5.33	5.29	5.30	5.31	5.21	5.16	5.24	5.20	5.31	5.25
	2	17.53	17.56	17.44	17.42	17.41	17.61	17.59	17.60	17.39	17.44	17.55
	3	32.36	32.24	32.26	32.11	32.17	32.36	32.18	32.31	32.14	32.35	32.37