ICS号：71.040.40

中国标准文献分类号：H 17

**团 体 标 准**

T/SCS0000XX-202X

**碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定**

**高温水解-离子选择电极法**

**（标准编制说明）**

202X-xx-xx发布 202X-xx-xx实施

**上海市硅酸盐学会 发布**

**团体标准《碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法》编制说明**

**一、任务来源及计划要求**

《碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法》团体标准是由上海市硅酸盐学会提出并归口，上海市硅酸盐学会标准化委员会批准。由中国科学院上海硅酸盐研究所主要负责、中核北方核燃料元件有限公司、上海核工程研究设计院、上海衡益特陶新材料有限公司、福莱特玻璃集团股份有限公司参与起草完成团体标准的制定过程。标准计划编号为SCSTB011-2020。

**二、编制说明**

**2.1 编制原则**

本标准制定的原则是保持标准的科学性和适用性，建立一套简便、准确、有效的碳化硼-氧化铝芯块中氟元素的分析方法。目的是提供一个统一的碳化硼-氧化铝芯块中氟含量分析方法，使同行工作数据具有可比性，为碳化硼-氧化铝产品的质量控制和技术标准方面做出贡献，促进碳化硼-氧化铝材料产业的健康发展。本标准编写按GB/T1.1-2020标准的规定要求。标准的编制过程中全部采用法定计量单位。

**2.2 工作分工**

本标准由上海市硅酸盐学会提出并归口。

标准起草和参与单位：中国科学院上海硅酸盐研究所、中核北方核燃料元件有限公司、上海核工程研究设计院、上海衡益特陶新材料有限公司、福莱特玻璃集团股份有限公司。

标准主要起草人：朱月琴 张兆泉 吴永庆 范武刚 王群 陈向阳 房淑英 卓尚军 申俊华 卢俊强 杨永明 徐道行 白乾坤。

接到起草并制定该团体标准的通知后，中国科学院上海硅酸盐研究所与中核北方核燃料元件有限公司、上海核工程研究设计院、上海衡益特陶新材料有限公司、福莱特玻璃集团股份有限公司立即成立了“碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法”团体标准制定工作组，并随即召开了第一次工作讨论会，会议确定了标准的制定原则、制定方案、工作计划及各成员的主要分工。其中中国科学院上海硅酸盐研究所主要负责标准文本的起草与实验计划的安排，以及数据汇总工作，中核北方核燃料元件有限公司、上海核工程研究设计院、上海衡益特陶新材料有限公司、福莱特玻璃集团股份有限公司主要负责具体的实验工作。

2020年7月标准制定工作组首先全面了解了我国碳化硼-氧化铝芯块陶瓷材料的生产研发现状，调研了国内外相关研究单位的文献方法和产品性能指标。碳化硼-氧化铝芯块陶瓷材料中所含的10B能在宽广的中子能量范围内有效地吸收中子，俘获中子后不会放射出穿透性强的γ射线，且寄生吸收极小，是核动力堆优先选择的可燃毒物材料之一，并且由于氧化铝基材熔点高、硬度好，耐高温高压水的腐蚀，且资源丰富，制备工艺较为简单，故成本低廉。碳化硼-氧化铝可燃毒物材料已经在国内外核动力事业特别是核电堆中广泛被使用。

碳化硼-氧化铝芯块中微量氟及卤素会对锆包壳造成严重腐蚀，从而影响反应堆的运行安全，因此氟的测定是碳化硼-氧化铝芯块检测的一个重要项目。工作组提出采用高温水解离子选择电极法测定碳化硼-氧化铝中氟含量的分析方法。离子选择电极法具有操作简便、迅速，也适合一些一些不宜用其他方法分析的样品，如有色或混浊样品等，且方法准确度高、重复性好。本方法将有助于碳化硼-氧化铝芯块中生产商规范生产流程、保证产品质量，进而提高市场竞争力。

2020年8月-9月标准制定工作组在前期调研的基础上开展各项条款的验证和讨论。

2020年10月根据收集的相关行业用户要求，结合前期制定的相关计划，工作组结合了长期测试工作中对于离子选择电极法分析材料中氟含量的分析经验，并与同行检测机构进行深入讨论，同时充分考量了目前的实际分析需要，归纳了各种分析方法的可行性，制定了具体方法。

2020年10月-11月工作组在实验室内部，对碳化硼-氧化铝芯块陶瓷材料样品的高温水解方法进行了反复实验，确定了合适的气体流量以及蒸汽流量、样品用量、水解时长、吸收液搅拌速度，建立完整的样品分解和测试步骤；进行样品加标回收实验，以确定所建立方法的准确性、实际可操作性和可靠性。并形成初稿。

2020年11月，对初稿认真校对和审核后，形成征求意见稿初稿，递交上海市硅酸盐学会。在行业内进行了充分的征求意见，共返回意见6条，其中采纳5条。

2020年12月29日，在《碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法》团体标准讨论会中通过审查，提出意见15条，讨论会后，根据20条修改意见进行了修改，形成了征求意见稿。

**三、主要技术内容说明**

**3.1 范围**

本项目组通过文献调研，并听取了中核北方核燃料元件有限公司、上海核工程研究设计院等科研和生产单位的意见，针对碳化硼-氧化铝的科研、生产、应用过程中发生的问题进行总结和归纳。对锆包壳造成严重腐蚀的微量氟进行检测和分析。本标准适用于压水堆核电站的碳化硼/氧化铝陶瓷和氧化铝陶瓷，其他含有氧化铝和碳化硼成份的材料也可参考使用。元素的方法检出限见表1：

表1　元素的测定范围

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | 检出限（%） | 测定范围（%） |
| 氟（F） | 0.001 | 0.002~0.040 |

其中检出限的测试方法参照GB/T39486中10.3检出限的公式计算。

**3.2 预处理方法**

碳化硼-氧化铝芯块需要进行研磨处理增大样品高温水解反应面积，研磨后粒径<150μm，具体制样方法为经玛瑙研钵碾碎的块状芯块过60目尼龙筛网，取筛下物。

**3.3干扰和消除**

在参考国际、国内文献的基础上，结合本方法以及国内大多数实验室实际实验条件，归纳终结了离子选择电极法在碳化硼-氧化铝芯块氟测试中可能存在的干扰问题。分为两类，一是称样量的选择，实验过程中发现，当称样量大于0.5g时，会产生白烟，因此要合理控制称样量；二是高温水解参数，其中水蒸汽温度、样品水解温度以及流量对样品检测结果会产生影响，需要在实验过程中调整合适参数。

**3.4标准曲线的制定**

在国标GB/T 39486中，推荐了四种定量方法其中包括工作曲线法、内标法、标准加入法和同位素稀释法。根据编制小组多方讨论的情况下确定采用工作曲线法，该类方法也是在行业内较为通用的方法。

氟元素标准储备溶液按照GB/T 602方法配制，分别准确移取不同浓度的氟标准使用溶液于容量瓶中，再分别加入氟离子强度调节剂，用水稀释至刻度。再转移至烧杯中，以氟电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，然后于多参数分析仪上读取平衡电位。分别测定五个标准溶液，并记录电位值Ei。以氟含量（μg）的对数为横坐标，电位值为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归方程。注意同一时段建立两次平行标准曲线。

**3.5 试验步骤**

试验步骤主要包括高温水解准备工作及样品测试两部分。

**3.5.1高温水解准备工作**

打开压缩空气调节阀并控制气体流量，将双管式电炉升温至所需温度，加热烧瓶，同时开启冷凝水。

**3.5.2样品测试**

样品测试过程中需注意对高温水解参数、称样量进行合理的控制。合理控制空气流出速率，样品中氟以氟化氢的形式在水蒸气的的高温水解下，得以挥发并随着气体流动，进入到接收液中。注意出气口的气泡速率，不能过快也不能过慢，以减少白烟的生成。样品称样量以及加速剂的加入量在实验过程中需要根据实际情况进行调整。最后将调完pH的接收液于多参数分析仪上读取氟平衡电位，根据标准曲线上的回归方程计算出氟含量。

**3.6 质量保证和质量控制**

为保证检测数据的可靠性，本标准将从仪器、试剂纯度、校准曲线、空白实验和平行样品四个方面进行质量控制。

在仪器方面，多参数分析仪应定期检定或校准并确保在有效期内运行，以保证检出限、灵敏度、测定范围满足方法要求。

在试剂纯度方面，尽可能选取高纯试剂，如标准物质氟化钠应选择优级纯，有效降低空白值。

在校准曲线方面，校准曲线的相关系数要达到0.99以上。

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，每批样品至少应有2个实验室试剂空白。实验室试剂空白、现场空白样品的浓度测定值不得大于测定下限（测定下限为检出限的3倍）。同时平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限值。

本标准在编制过程中系统地总结和归纳了碳化硼-氧化铝芯块中微量氟的离子选择电极法分析测试方法，通过反复实验论证了方法的可靠性。严格依照GB/T 1.1（标准化工作导则第一部分：标准的结构和编写）、GB/T 20001.4（标准编写规则第四部分：化学分析方法）中的要求起草了标准的文本。本标准在编制过程中对实验方法、仪器参数等进行试验探讨，取得了相关结论，并能实际应用于所内各种原料和产品的研究和使用中。采用了更为经济便捷的高温水解-离子选择电极法，更符合目前实际生产工作的需要，也易于在行业内推广。

**四、试验验证的情况和结果**

根据国家标准《GB/T6379.2测量方法与结果的准确度》，本项目组进行三方面的方法验证工作，分别包括实验室内部数据重复性比对、不同方法之间对比和用于验证方法可靠性的样品加标回收实验。其中样品加标回收实验主要用于验证本标准制定的分析方法对于碳化硼-氧化铝芯块中氟的含量测定结果是否准确可靠；实验室数据内部和不同方法重复性比对主要用来验证方法可重复性。

**4.1 实验室内部比对**

实验室内部的数据重复性分析是分别由本实验室3位分析人员对同一个样品，按照本标准方法独立进行重复测试，每一组样品进行了2份平行实验取平均值，结果见表5

**表2 实验室内部比对结果**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 1-1 | 1-2 | 1-3 | average | RSD（%） |
| F | 0.0050 | 0.0048 | 0.0046 | 0.0048 | 4.2 |

实验内部数据的相对标准偏差RSD的评估方法参照GB/T6379.2进行评估，从实验结果的统计数据来看，实验室内部比对结果的相对标准偏差小于GB/T 39486中要求的6%~8%，证明了本实验方法结果重现性良好。

**4.2不同方法之间对比**

不同方法之间的对比主要是采用离子色谱法与离子选择电极法进行数据重复性分析是，分别由本实验室与其他实验室按照本标准方法独立进行重复测试，每一组样品进行了2份平行实验取平均值，结果见表3：

**表3 不同方法比对结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 离子选择电极法 | 离子色谱法 | average | RSD（%） |
| 氟（F） | 0.0048 | 0.0044 | 0.0046 | 6.1 |

**4.3实际加标回收实验**

实际样品加标回收实验按照标准文本提供的过程进行。将已知浓度氟标准含量加入到碳化硼-氧化铝粉末样品中，随后按照本标准所提供的方法进行样品预处理，得到加标待测溶液；同时进行加标空白实验。实验结果见表4：

**表 4 加标回收实验结果**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 分析组分（%） | 1# | 加入标准量 | 测试结果量 | 加标回收率（%） |
| F | 0.0048 | 0.010 | 0.013 | 82.0 |
| F | 0.0048 | 0.010 | 0.014 | 92.0 |

从加标回收的结果来看，回收率高于82%。据此，可以证明此方法用于碳化硼-氧化铝芯块中氟元素含量的分析是准确可靠。

**五、采用国际标准和国外先进标准的程度**

无

**六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

查阅到ASTM C784-16和C791-12采用高温水解法分离卤化物，并且采用离子选择电极测定氟，本标准在高温水解过程中采用双管同时工作-即时控制空白的方法来优化高温水解过程，保障数据准确性，内容符合现行法律、法规。

**七、重大分歧意见的处理经过和依据**

目前尚未出现不能解决的重大分歧意见。

**八、标准性质的建议说明**

本标准为推荐性标准。

**九、贯彻标准的要求和措施建议**

建议标准实施后组织标准宣讲，以使企业了解标准内容，促进标准的顺利实施。

**十、废止现行有关标准的建议；**

该标准为首次制定。

**十一、其他应予说明的事项。**

无

《碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法》起草组

2021年3月