ICS号：71.040.40

中国标准文献分类号：H 17

**团 体 标 准**

 T/SCS000011-2021

**碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定**

**高温水解-离子选择电极法**

 **Determination of fluorine in boron carbide -aluminum oxide pellets by pyrohydrolysis-ion chromatography**

征求意见稿

2021-xx-xx发布 2021-xx-xx实施

**上海市硅酸盐学会 发布**

## 前 言

本文件参照GB/T1.1-2020《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《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

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。

本文件由上海市硅酸盐学会提出、归口、宣贯并实施。

本文件起草单位：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、上海市硅酸盐学会、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。

本文件主要起草人：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、钱 荣、顾中华、刘 薇。

本文件承诺首批执行单位：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。

本文件为首次发布。

碳化硼-氧化铝芯块中氟的测定 高温水解-离子选择电极法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本文件规定了高温水解-离子选择电极法测定碳化硼-氧化铝芯块中氟元素的方法。

本文件适用于碳化硼-氧化铝芯块材料以及相关的碳化硼复合芯块材料中氟元素的测定。

氟的测定范围：0.0020%~0.040%g。

## 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 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

## 3 原理

试样在1000℃~1200℃的石英管中，进行高温热水解反应，氟以氟化氢形式被分离，随后被碱液吸收，加入含有柠檬酸三钠和硝酸钾的络合掩蔽-离子强度调节剂和盐酸定容。根据能斯特方程，电位对溶液中氟离子的活度的对数呈线性关系，用氟离子选择电极和饱和甘汞电极，定量分析溶液中氟的含量。

## 4 试剂或材料

4.1标准溶液应按GB/T 602配制，分析用水应符合电导率（25℃）不大于0.1mS/m。

4.2氟离子强度调节剂（TISAB），称取11.96g柠檬酸钠（Na3C6H5O7 **.**2H2O）与40.4g硝酸钾溶解于水，转移至1000 mL容量瓶中，定容，于棕色试剂瓶中保存。

4.3加速剂，含有三氧化钨的钨酸钠，用三氧化钨与钨酸钠混合制成，其中氟含量小于0.0002%。

4.4氟标准贮存液：优级纯氟化钠经120℃烘干两小时，放置干燥器中冷却。准确称取干燥冷却后的氟化钠1.105g溶于水中，移至500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。转入聚乙烯瓶贮存备用，此溶液含氟1000 μg/mL。

4.5氟标准使用液：取10.00 mL氟标准存储液（4.4）于100 mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。立即转移至聚乙烯瓶中，此溶液含氟100 μg/mL。

4.6 氢氧化钠溶液：用氢氧化钠（分析纯）与水配制成1% 氢氧化钠溶液。

4.7 盐酸溶液：用盐酸（分析纯）与水配制成50%的盐酸溶液。

## 5 仪器与设备

5.1高温水解装置

主要由水蒸汽发生器和石英管两部分组成，见图1。



图1 高温水解装置示意图

1. 吸收瓶；2-冷凝管；3-石英反应管；4-管式电炉；5-加样氧化铝瓷坩埚；6-空白氧化铝瓷坩埚；7-流量计；8-烧瓶；9-加热电炉

5.2 多参数分析仪

最小分度值0.1 mV，并定期校准。

5.3电子分析天平

精度为0.1 mg。

5.4饱和甘汞电极

参比电极内液位饱和氯化钾溶液，外液为0.1M硝酸钾溶液。

5.5氟离子选择性电极

PF-2-01。

5.6电磁搅拌器

6样品

6.1样品制备要求

将块状的芯块在玛瑙研钵中碾碎，用玛瑙研磨棒研细至全部通过0.080mm尼龙筛网，样品粒径不大于150 μm。然后再经110±5oC烘箱中烘至恒重，装入纸质试样袋，放入干燥器中冷却备用。

6.2 样品称量

称取样品0.25 g，精确至0.1mg，作为分析用样品。

7试验步骤

7.1标准曲线绘制：

7.1.1分别准确移取0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mL氟标准使用溶液（4.5）于100 mL容量瓶中，再分别加入10 mL氟离子强度调节剂（4.2），用水稀释至刻度。

7.1.2将100 mL容量瓶中标准溶液转入100 mL烧杯中，放入搅拌子在电磁搅拌器上搅拌3 min，静置约1 min。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。

7.1.3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。

7.2高温水解准备工作：

打开压缩空气调节阀并控制气体流量为0.65 L/min-0.75 L/min，将双管式电炉升温至1000 ℃，加热烧瓶，使其水温度保持在90-100 ℃，同时开启冷凝水。

7.3空白试验及样品测定

7.3.1取两个100mL烧杯，分别加入10 mL水，两滴氢氧化钠溶液（4.6），将导出管端部分别浸入此碱液中。

7.3.2打开石英反应管进样口连接器，在氧化铝瓷舟底部平铺加入2g加速剂（4.3），分别将装有试样和加速剂的瓷坩埚和只装有加速剂的空白瓷坩埚推至石英反应管恒温位置处，接好连接器。

7.3.3调节水蒸气发生瓶进入石英管内的蒸汽流量，控制在1.5 mL/min左右，计时反应30 min。7.3.4分别测定空白氟含量和试样氟含量：将烧杯吸收液转入到100 mL容量瓶中，用盐酸（4.7）调节pH值在7~8，再加入10 mL氟离子强度调节剂（4.2），定容，再转入100 mL烧杯中，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空白（m1）及试样（m2）的氟含量。

## 8试验数据处理

碳化硼/氧化铝可燃毒物芯块中氟的含量已质量分数w计，数值以质量分数（%）表示，按照式（1）计算：

.....................................................................................(1)

式中：

w——试料中氟的质量分数，单位为质量分数(%)；

m1——试样中测得氟的含量，单位为微克(μg)；

m2——空白所测得的氟含量，单位为微克(μg)；

m——试样质量，单位为克(g)。

### 9 精密度

### 9.1重复性限

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立的测试结果的绝对差值应符合相对标准偏差小于5%。

### 9.2再现性

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立的测试结果的绝对差值应符合相对标准偏差小于10%。

## 10 质量控制和质量保证

## 10.1 仪器

多参数分析仪应定期检定或校准并在有效期内运行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。仪器工作时的环境温度和湿度需符合仪器使用说明书中相关指标的要求。

## 10.2 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到 0.99 以上。

## 10.3空白实验

校准空白的浓度测定值不得大于检出限，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）。

## 11 试验报告

芯块的试验报告应包括以下内容：

1. 制造方的名称；
2. 产品名称；
3. 产品批号和规格；
4. 使用的测试仪器型号；
5. 测试数据；
6. 与测试及其结果相关的备注；
7. 试验日期。