

铈铍芯块化学分析方法
第 2 部分：铈含量的测定
溴酸钾滴定法

编制说明

(预审稿)

西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司

2024. 2

铈铍芯块化学分析方法
第2部分：铈含量的测定
溴酸钾滴定法
编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

根据2023年5月15日工业和信息化部发布的《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》（工信厅科函[2023]18号）的要求，有色金属行业标准《铈铍芯块化学分析方法 第2部分：铈含量的测定 溴酸钾滴定法》修订项目由全国有色金属标准化技术委员会负责归口，由西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司负责起草，该项目计划编号：2023-0420T-YS，项目周期为18个月，完成年限为2024年11月。

（二）项目背景

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，采用铈与铍混合粉末模压制造，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。

铈铍芯块中铈含量的化学分析方法，采用的分析方法是YS/T 426.2-2000《铈铍芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定铈量》。YS/T 426.1~426.7-2000《铈铍芯块化学分析方法》由西北稀有金属材料研究院负责起草，于2000年发布。本次修订为首次修订。

本次修订基于原方法进行应用范围、试剂材料、样品处理细节方面内容修订。滴定法具备操作简便、稳定性好、分析结果准确等优点，被广泛应用。通过对本标准的修订，优化铈铍芯块中的铈含量测定方法，规范试验步骤及操作内容，对铈铍芯块的研制、生产和应用等提供有力支撑。

（三）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

1. 本标准起草单位及其分工

本标准起草单位为：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、宁夏东方钽业股份有限公司、新疆有色金属研究所。

其中，西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司主要负责试验方案制定，试验样品收集和分发，分析方法研究，试验结果处理，标准文本、试验报告和编制说明撰写等工作；中核建中核燃料元件有限公司为一验单位，主要负责对试验方案中的条件实验进行验证，提供精密度和准确度测试数据，以及对方法提出建议；中核北方核燃料元件有限公司及宁夏东方钽业股份有限公司及新疆有色金属研究所为二验单位，主要负责提供精密度试验数据，并对标准文本提出修改意见和建议。

标准牵头单位西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司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研发，研制生产出具备国外同类产品水平的铈铍芯块，并制订相应产品及分析检测行业标准。公司分析检测所主持及参与多项铍、铍铝合金、铜铍合金等国家军用标准和行业标准制修订工作。中核建中核燃料元件有限公司以核电燃料元件为主导产业，是我国唯一的压水堆核电燃料组件生产基地。同时以香料、锂钙、锂电池为主要民品产业，为集生产、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。在本次修订中，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，验证试验条件，提供实验样本的准确度验证及精密数据。中核北方核燃料元件有限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，提供实验样本的精密度数据，并对标准文本等提出了相应的修改意见。宁夏东方钽业股份有限公司是中色（宁夏）东方集团有限公司下属控股子公司，是中国有色矿业集团有限公司成员单位。公司主要从事稀有金属钽、铌、钛及其合金等高技术产品的研发、生产、销售和进出口业务，产品广泛应用于电子、通讯、航空、航天、冶金、石油、化工、体育、医疗、原子能、太阳能等领域。在本次修订过程中，提供实验样本的精密度数据。新疆有色金属研究所是国内唯一从事轻稀有金属锂铷铯冶炼、分析、新材料开发和推广应用的专业科研生产单位，是新疆维吾尔自治区重点科研院所之一。在本次修订过程中，提供实验样本的精密度数据，并对标准文本等提出了相应的修改意见。

2. 本标准起草人员及其工作职责

本标准主要起草人：王巧、李晖、马肖、白英丽、湛慧慧、李佳佳、许宁辉、王永生、李亚琴、陈岚、田凡、伏军胜、张健康、张新辉、刘军、杨玉琼、秦雅男、关黎晓。

各起草人在本标准编制过程中的工作职责见表 1。

表 1 工作成员及所做工作

起草人	所做工作
王巧、李晖、白英丽、刘军、杨玉琼、秦雅男	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。
湛慧慧、李佳佳、许宁辉、王永生、李亚琴、陈岚、田凡、关黎晓	对标准文件和编制说明提出修改建议、方法验证等。
伏军胜、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。

（四）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. 立项阶段

2022 年 5 月，西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委提交 YS/T 426.2-2000《铋铍芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定铋量》标准修订的项目建议书、标准草案和立项报告等材料，经全体委员论证同意立项。随后由秘书处组织全体委员网络投票，投票通过后转报给工业和信息化部科技司，并挂网向社会公开征求意见。

2023 年 5 月 15 日，工业和信息化部发布了《关于印发 2023 年第一批行业标准制修订和英文版项目计划的通知》（工信厅科函[2023]18 号），正式下达该标准的修订任务，标准名称为《铋铍芯块化学分析方法 第 2 部分：铋含量的测定 溴酸钾滴定法》，项目计划编号为 2023-0420T-YS，项目周期为 18 个月，完成年限为 2024 年 11 月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

2. 起草阶段

2.1 任务落实

2023年5月28日,全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在云南省大理市组织召开《铋铍芯块化学分析方法》修订任务落实会。会上确定了由西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司牵头负责《铋铍芯块化学分析方法 第2部分:铋含量的测定 溴酸钾滴定法》的起草工作,由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、宁夏东方钽业股份有限公司、新疆有色金属研究所4家单位协助起草;明确了所采用的分析方法及其测定范围;同时确定了样品制备单位、进度安排等事项。

2.2 样品收集及试验研究

2023年6月~7月编制组委托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根据市场上铋铍芯块产品的生产和应用情况,结合西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司生产及研究情况,开展试验样品的成分设计、选材和制备,充分考虑到试验样品的代表性,共制备了SbBe-1#、SbBe-2#、SbBe-3#三种牌号的铋铍芯块样品为本标准统一的试验样品,相关信息见表2所示。

表2 本标准试验样品的基本信息

序号	牌号	样品状态	铋的含量水平/%
1	SbBe-1#	粉末状	~95.00%
2	SbBe-2#	粉末状	~83.00%
3	SbBe-3#	粉末状	~68.00%

2023年8月~12月编制组开展大量试验研究工作,形成方法研究报告以及标准文本和编制说明的讨论稿。试验内容主要包含样品处理过程、还原剂用量和加热时间、主体铋、杂质元素干扰、滴定温度等影响因素讨论,以及方法相关精密度和准确度验证。

3. 征求意见阶段

编制组通过发函,全国有色金属标准化技术委员会将《铋铍芯块化学分析方法 第2部分:铋含量的测定 溴酸钾滴定法》征求意见资料在中国有色金属标准质量信息网(www.cnsmq.com)上挂网,向社会公开征求意见。征求意见的单位包括主要生产、经销、使用、科研、第三方检验机构等单位及大专院校,征求意见单位广泛且具有代表性。

2024年1月17日~18日由全国有色金属标准化技术委员会主持,在海南省琼海市召开标准讨论会,来自大连海关技术中心、国标(北京)检验认证有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、西北有色金属研究院、宝鸡钛业股份有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心、广东省科学院工业分析检测中心等单位的四十多名专家代表参会,对本文件的讨论稿、编制说明、试验报告进行了充分、细致的讨论,并提出修改意见。编制组共发送《征求意见稿》的单位数22个,收到《征求意见稿》后,回函的单位数22个,收到《征求意见稿》后,回函并有建议或意见的单位数7个,详见标准征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性,编制组根据汇总意见,采纳以上专家意见,对标准讨论稿进行修改和完善,形成预审稿。

二、标准的编制原则

(一) 符合性

标准格式严格按照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》等文件的要求编写。

(二) 适用性和先进性

本标准是对YS/T 426.2-2000《铋铍芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定铋量》的修

订起草。在充分调研国内外锑铋芯块相关产品标准及行业内锑铋芯块分析检测实际需求的基础上，对原标准的测定范围、试验操作的技术细节、精密度数据进行修改或补充，进一步规范了锑铋芯块中锑含量的分析方法，同时又体现了行业内对锑铋芯块化学成分分析的技术水平，具有先进性、可操作性和广泛的适用性。主要修订内容如下：

- 1) 更改了测定范围，测定范围由 75.00% 以上更改为 60.00% 以上。
- 2) 更改了原理表述。
- 3) 增加了试剂种类，增加硫酸钾和硫酸肼相应描述。
- 4) 更改了样品、试料要求。
- 5) 更改了试样处理步骤。
- 6) 补充了精密度数据，提高标准的可参照性。

三、标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

(一) 测定范围的修订

产品标准 YS/T 425-2013《锑铋芯块》要求锑含量处于 75.70%~78.70%，原检测标准 YS/T 426.2-2000 锑的分析范围为大于 75.00%。在制定本方法测定范围时，由于本法需适用于锑铋芯块成品以及半成品的测定，日常分析工艺中间品的配料或试验过程中会出现低于 75.00% 的检测情况，考虑方法适应性，结合方法实际应用最终对锑的测定范围作了拓展，确定出本文件锑的测定范围，见表 3。

表 3 原标准范围与本标准测定范围的比较

元素	原标准范围/%	本标准范围/%
Sb	>75.00	>60.00

(二) 试料处理方法

YS/T 426.2-2000《锑铋芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定锑量》在试料处理步骤中，采用硫酸溶解，缺少能保证锑均为 Sb(III) 的操作过程，在异常情况下，可能会带来实验误差。试验分别使用硫酸处理试料，以及硫酸-硫酸钾溶解试料，加入硫酸肼还原保证 Sb(III) 存在状态，结果见表 4。

表 4 试料处理方法比较

试料处理方法	测定结果/%	平均值/%
硫酸溶解	77.80, 77.89, 77.76, 77.65, 77.70	77.76
硫酸-硫酸钾溶解，硫酸肼还原	77.84, 78.00, 77.96, 77.84, 77.79	77.89

由表 4 可以看出，试样经硫酸钾助溶及硫酸肼还原处理后，测定结果与原方法一致。表明一般情况下，常规产品处理步骤中，Sb(V) 存在问题可以忽略。试验最终选择使用硫酸-硫酸钾溶解试料，消除非正常情况下误差存在可能性，确保分析结果准确度。

经过第一验证单位（中核建中核燃料元件有限公司）验证实验（表 5）表明，两种样品处理方法测定结果一致，与起草单位结论相符。

表 5 试料处理方法比较（一验）

试料处理方法	测定结果/% ()	平均值/%
硫酸溶解	77.89, 77.80, 77.89, 77.70, 77.70	77.80
硫酸-硫酸钾溶解，硫酸肼还原	78.00, 77.84, 78.00, 78.00, 77.84	77.94

(三) 还原剂的用量及反应时间

溴酸钾将溶液中 Sb(III) 定量氧化为 Sb(V)，由化学反应方程式 $3\text{Sb}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Sb}^{5+} + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。为保证溴酸钾滴定时锑的价态全部为 Sb(III)，加入的硫酸脎的量需足够将存在的 Sb(V) 还原。试验准确称取 7 份 100mg 纯锑，按照分析方法，测试不同硫酸脎用量及反应时间对结果的影响，结果见表 6。

表 6 硫酸脎的用量及反应时间试验

锑量 /mg	硫酸脎加入量 /mg	加热时间 /min	测得锑量 /mg	回收率 /%	实验现象
100	100	10	/	/	红色不消失
		30	100.19	100.19	正常
		40	99.87	99.87	正常
100	150	10	/	/	红色不消失
		30	112.75	112.75	正常
		40	99.98	99.98	正常
100	200	30	122.60	122.60	正常
		40	99.86	99.86	正常
		50	/	/	溶液浑浊
100	250	40	101.96	101.96	正常
		50	99.77	99.77	正常
		60	/	/	溶液浑浊

表 5 表明，还原剂硫酸脎的加入在 150mg~200mg，加热冒烟时间 40min~50min 时，锑的回收率稳定在 99.77% 以上，测定结果可靠。考虑分析检测效率，以及还原剂需过量的因素，选择硫酸脎的加入量为 200mg，加热冒烟时间为 40min。

经过第一验证单位验证实验（表 7）表明，硫酸脎的加入量为 200mg，加热冒烟时间为 40min，分析效果较好，与起草单位结论一致。

表 7 硫酸脎的用量及反应时间试验（一验）

锑量 /mg	硫酸脎加入量 /mg	加热时间 /min	测得锑量 /mg	回收率 /%	实验现象
-----------	---------------	--------------	-------------	-----------	------

100	100	10	/	/	红色不消失
		30	100.03	100.03	正常
		40	99.93	99.93	正常
100	150	10	/	/	红色不消失
		30	113.35	113.35	正常
		40	100.03	100.03	正常
100	200	30	123.20	123.20	正常
		40	99.93	99.93	正常
		50	/	/	溶液浑浊
100	250	40	101.30	101.30	正常
		50	99.71	99.71	正常
		60	/	/	溶液浑浊

(四) 主体铍影响实验

铍铈合金主体元素铍含量(20.30%~23.30%)较高,通过准确称取5份不同量的纯铈粉(质量分数99.99%),分别加入与之对应的纯铍(质量分数大于99.9%),使铈和铍总量为0.1000g(铈和铍占比与实际样品一致),按实验方法进行测定,计算铈的回收率,考察铍的干扰情况,测定结果见表8所示。

表8 铍基体的干扰试验结果

序号	铈基体/mg	铍加入量/mg	铈测得量/mg	铈回收率/%
1	100	0	99.56	99.56
2	90	10	89.56	99.51
3	80	20	79.64	99.55
4	70	30	69.76	99.66
5	60	40	59.92	99.87

表8可见,以不同量纯铈为基体,按0、10%、20%、30%、40%加入铍,测得铈的回收率均在99.5%以上,故本方法中铍不干扰铈的测定。

经过第一验证单位验证实验(表9)表明,本方法中铍不干扰铈的测定,与起草单位结论一致。

表9 铍基体的干扰试验结果(一验)

序号	铈基体/mg	铈加入量/mg	铈测得量/mg	铈回收率/%
1	100	0	99.68	99.68
2	90	10	89.62	99.58
3	80	20	79.70	99.62
4	70	30	69.76	99.66
5	60	40	59.84	99.73

(五) 共存元素影响

铈镀芯块中杂质质量来源于原料铈粉 ($w_{\text{Ce}} \geq 99.50\%$) 及铈粉 ($w_{\text{Ce}} \geq 99.99\%$)，工艺过程中 Al, Mg, Mn, Pb, Si 等杂质不易被带入，不会对分析结果产生影响，可以忽略。杂质铁在工艺中相对难以控制，其质量分数一般约为 0.020%~0.030%。相似于 Sb (III) 至 Sb (V) 的转化，铁同样存在 Fe (II) 至 Fe (III) 的氧化问题，可能会对测定带来干扰。实验于铈镀芯块内控样品中加入不同量的铁粉，考察铁的共存干扰情况，试验结果见表 10。

表 10 杂质铁元素的干扰试验结果

序号	样品铈含量/%	铁含量占比/%	测得铈结果/%	实验现象
1	77.94	0.010	77.84	正常
2		0.050	77.91	正常
3		0.10	77.88	正常
4		0.50	77.80	滴定终点溶液呈黄色
5		1.00	77.99	滴定终点溶液呈深黄色

由表 10 可以看出，当 Fe 的共存量在 1.00% 以内，对分析结果没有实际影响，但较高含量的铁会引起滴定终点现象异常，有可能造成分析误差。因此，在方法试料要求中，采用 YS/T 425《铈镀芯块》产品标准对铁含量做了界定说明 (YS/T 425 要求 $w_{\text{Fe}} \leq 0.10\%$)。

当试料含有卤族元素 F、Cl、Br 等情况下，会在热处理过程中导致铈的损失而造成负误差，但生产工艺过程不会引入这几种元素，因此在方法中未作说明及界定。

经过第一验证单位验证实验 (表 11) 表明，杂质铁的共存干扰影响状况，与起草单位结论一致。

表 11 杂质铁元素的干扰试验结果 (一验)

序号	样品铈含量/%	铁含量占比/%	测得铈结果/%	实验现象
1	77.94	0.010	77.80	正常
2		0.050	77.76	正常
3		0.10	77.99	正常
4		0.50	78.12	滴定终点溶液呈黄色
5		1.00	78.12	滴定终点溶液呈深黄色

(六) 滴定温度的影响实验

YS/T 426.2—2000《铈镀芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定铈量》标准中要求将溶液加热至沸进行滴定，说明溴酸钾将溶液中 Sb (III) 定量氧化为 Sb (V) 的速率受温度影响大，直接影响铈的测得结果。本实验将 10 份 100mg 纯铈，按照试验步骤，试验不同滴定温度对结果的影响，结果见表 12。

表 12 不同滴定温度对测定结果的影响

含铈量/mg	滴定前温度里/℃	滴定后温度里/℃	测得铈含量/mg	回收率/%	终点现象
100	100	90	99.84	99.84	正常
100	100	90	99.66	99.66	
100	90	80	99.50	99.50	正常
100	90	80	99.58	99.58	
100	80	70	99.49	99.49	正常
100	80	70	99.76	99.76	
100	70	60	104.75	104.75	近终点红色变淡， 滴定后颜色变化 不明显，加热煮沸 后红色消失
100	70	60	103.94	103.94	
100	60	50	107.54	107.54	
100	60	50	108.92	108.92	

(注：以上温度为近似温度，温差不大于3℃。)

表12可以看出，滴定温度在70℃~100℃时，铈的回收率均在99.49%以上，滴定结果准确稳定。当滴定温度低于70℃时，不利于终点颜色的判断，易导致滴定过量。考虑方便操作，加热溶液至近沸或沸腾取下滴定为宜。

经过第一验证单位验证实验(表13)表明，滴定温度在70℃~100℃时，分析效果较好，与起草单位结论一致。

表13 不同滴定温度对测定结果的影响(一验)

含铈量/mg	滴定前温度里/℃	滴定后温度里/℃	测得铈含量/mg	回收率/%	终点现象
100	100	90	99.90	99.90	正常
100	100	90	99.72	99.72	
100	90	80	99.62	99.62	正常
100	90	80	99.82	99.82	
100	80	70	99.55	99.55	正常
100	80	70	99.68	99.68	
100	70	60	105.35	105.35	近终点红色变淡， 滴定后颜色变化 不明显，加热煮沸 后红色消失
100	70	60	104.00	104.00	
100	60	50	108.20	108.20	
100	60	50	108.74	108.74	

(七) 准确度试验

1. 起草单位加标回收试验

将3个不同铈含量的铈铍芯块样品中，对应加入不同量的铈标准溶液，按实验方法进行加标回收试验，结果见表14。

表14 起草单位加标回收试验结果

样品编号	测得铈量/mg	平均值/mg	加入铈量/mg	测得铈量/mg	回收率/%
SbBe-1#	95.05, 95.08, 94.97, 95.10, 95.15	95.07	50.00	144.72	99.3
			50.00	144.63	99.1

SbBe-2#	83.14, 83.32, 83.37, 83.26, 83.20	83.26	40.00	122.96	99.3
			70.00	152.68	99.2
SbBe-3#	68.19, 68.38, 68.30, 68.26, 68.16	68.26	30.00	98.20	99.8
			60.00	128.22	100.1

由表 14 可知，铈铍芯块样品中铈测定加标回收率在 99.1%~100.1%之间，方法准确度满足要求。

2. 一验加标回收试验

第一验证单位（中核建中核燃料元件有限公司）的加标回收试验结果见表 15。

表 15 一验（中核建中）加标回收试验结果

样品编号	样品含铈量/mg	加入铈量/mg	测得铈量/mg	回收率/%
SbBe-1#	95.15	50.00	144.75	99.2
SbBe-2#	83.38	40.00	123.10	99.3
		70.00	152.75	99.1
SbBe-3#	68.61	30.00	98.68	100.2
		60.00	128.44	99.7

由表 15 可知，铈铍芯块样品中铈测定加标回收率均在 99.1%~100.2%之间，说明该方法准确可靠，与起草单位结论一致。

（九）精密度试验

对 3 个不同铈含量的铈铍芯块样品，采用本方法分别独立地进行 11 次测定，测定结果见表 10。

表 15 起草单位样品测定结果

试样	测定结果/% (n=11)	$\bar{X}/\%$	s	RSD/%
SbBe-1#	94.68, 94.90, 94.80, 95.10, 95.06, 94.89, 95.12, 95.04, 94.82, 95.04, 94.76	94.93	0.151	0.16
SbBe-2#	83.44, 83.23, 83.06, 83.45, 83.37, 83.41, 82.98, 83.27, 83.44, 83.30, 83.14	83.28	0.163	0.20
SbBe-3#	68.37, 68.44, 68.51, 68.39, 68.52, 68.72, 68.35, 68.39, 68.43, 68.64, 68.36	68.47	0.121	0.18

由表 15 结果可知，本法的 RSD% 在 0.16%~0.20% 之间，精密度较好，能满足分析要求。第一验证单位（中核建中核燃料元件有限公司）的精密度试验结果见表 16。

表 16 一验（中核建中）精密度实验

试样	测定结果/% (n=11)	$\bar{X}/\%$	s	RSD/%
SbBe-1#	94.88, 95.30, 94.90, 95.22, 94.98, 95.28, 95.32, 95.16, 95.32, 95.28, 94.96	95.15	0.179	0.19
SbBe-2#	83.24, 83.29, 83.19, 83.55, 83.37, 83.41, 83.70, 83.27, 83.44, 83.40, 83.34	83.38	0.146	0.18
SbBe-3#	68.57, 68.79, 68.70, 68.56, 68.76, 68.51, 68.45, 68.44, 68.53, 68.62, 68.81	68.61	0.133	0.19

由表 16 结果可知，锑元素测定相对标准偏差在 0.18%~0.19%之间，说明该方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

第二验证单位（中核北方核燃料元件有限公司）的精密度试验结果见表 17。

表 17 二验（中核北方）精密度实验

试样	测定结果/% (n=11)	$\bar{X}/\%$	s	RSD/%
SbBe-1#	95.18, 94.82, 95.08, 94.71, 94.62, 94.75, 95.10, 94.78, 95.02, 94.86, 94.78	94.90	0.179	0.19
SbBe-2#	82.98, 83.26, 83.19, 83.15, 83.30, 83.26, 82.96, 82.88, 82.91, 82.94, 82.80	83.08	0.155	0.19
SbBe-3#	68.39, 68.46, 68.18, 68.34, 68.55, 68.26, 68.20, 68.20, 68.32, 68.46, 68.22	68.33	0.126	0.18

由表 17 结果可知，锑元素测定相对标准偏差在 0.18%~0.19%之间，说明该方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

第二验证单位（宁夏东方钽业股份有限公司）的精密度试验结果见表 18。

表 18 二验（宁夏东方钽业）精密度实验

试样	测定结果/% (n=11)	$\bar{X}/\%$	s	RSD/%
SbBe-1#	94.97, 95.24, 95.08, 94.81, 94.90, 95.10, 95.14, 95.32, 95.06, 94.88, 95.28	95.07	0.168	0.18
SbBe-2#	82.88, 83.36, 83.22, 83.10, 83.27, 83.16, 83.33, 83.08, 83.22, 82.98, 83.39	83.18	0.160	0.19
SbBe-3#	68.52, 68.35, 68.66, 68.54, 68.36, 68.50, 68.73, 68.46, 68.59, 68.39, 68.68	68.53	0.130	0.19

由表 18 结果可知，锑元素测定相对标准偏差在 0.18%~0.19%之间，说明该方法的精密度良好，与起草单位结论一致。

第二验证单位（新疆有色金属研究所）的精密度试验结果见表 19。

表 19 二验（新疆有色）精密度实验

试样	测定结果/% (n=11)	$\bar{X}/\%$	s	RSD/%
SbBe-1#	94.86, 94.92, 95.06, 95.34, 95.28, 95.01,	95.03	0.165	0.17

	95.10, 94.88, 94.84, 95.06, 94.94			
SbBe-2#	83.18, 83.35, 83.02, 83.41, 82.96, 83.22, 83.30, 83.33, 83.29, 83.27, 83.08	83.22	0.144	0.17
SbBe-3#	68.44, 68.57, 68.29, 68.29, 68.61, 68.25, 68.34, 68.58, 68.49, 68.30, 68.56	68.43	0.138	0.20

由表 19 结果可知, 铈元素测定相对标准偏差在 0.17%~0.20% 之间, 说明该方法的精密度良好, 与起草单位结论一致。

(十) 主要实验 (或验证) 的分析

按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》, 通过对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、宁夏东方钽业股份有限公司及新疆有色金属研究所 5 家单位的试验数据和验证数据分别按照重复性和允许差的公式进行计算, 得到了不同含量的重复性限和允许差。

1. 样品数据对比

起草单位与验证单位的试验结果统计对比见表 20。

表 20 铈的试验结果对比

试验单位		水平 1		水平 2		水平 3	
		$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s	$\bar{X}, \%$	s
西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司	起草	94.93	0.151	83.28	0.163	68.47	0.121
中核建中核燃料元件有限公司	一验	95.15	0.179	83.38	0.146	68.61	0.133
中核北方核燃料元件有限公司	二验	94.90	0.179	83.08	0.155	68.33	0.126
宁夏东方钽业股份有限公司	二验	95.07	0.168	83.18	0.160	68.53	0.130
新疆有色金属研究所	二验	95.03	0.165	83.22	0.144	68.43	0.138

采用格拉布斯检验方法, 分别对四家单位中铈含量的测定数据进行异常值情况分析, 结果见表 21~表 25。

$$G_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S}, \quad G_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S}$$

表 21 不同铈含量水平样品分析结果异常值分析 (西材院)

样品	$\bar{X}, \%$	s	$G_1, \%$	$G_n, \%$	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论
SbBe-1#	94.93	0.151	1.640	1.268	2.234	无异常值
SbBe-2#	83.28	0.163	1.845	1.036	2.234	无异常值
SbBe-3#	68.47	0.121	0.952	2.099	2.234	无异常值

表 22 不同铈含量水平样品分析结果异常值分析 (中核建中)

样品	$\bar{X}, \%$	s	$G_1, \%$	$G_n, \%$	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论
SbBe-1#	95.15	0.179	1.486	0.977	2.234	无异常值
SbBe-2#	83.38	0.146	1.312	2.176	2.234	无异常值
SbBe-3#	68.61	0.133	1.294	1.478	2.234	无异常值

表 23 不同铈含量水平样品分析结果异常值分析（中核北方）

样品	$\bar{X}/\%$	s	$G_1/\%$	$G_2/\%$	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论
SbBe-1#	94.90	0.179	1.568	1.568	2.234	无异常值
SbBe-2#	83.08	0.155	1.088	1.421	2.234	无异常值
SbBe-3#	68.33	0.126	1.153	1.780	2.234	无异常值

表 24 不同铈含量水平样品分析结果异常值分析（东方铝业）

样品	$\bar{X}/\%$	s	$G_1/\%$	$G_2/\%$	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论
SbBe-1#	95.07	0.168	1.548	1.478	2.234	无异常值
SbBe-2#	83.18	0.160	1.877	1.304	2.234	无异常值
SbBe-3#	68.53	0.130	1.347	1.570	2.234	无异常值

表 25 不同铈含量水平样品分析结果异常值分析（新疆有色）

样品	$\bar{X}/\%$	s	$G_1/\%$	$G_2/\%$	舍弃界限值 /n=11, a=0.05	结论
SbBe-1#	95.03	0.165	1.127	1.897	2.234	无异常值
SbBe-2#	83.22	0.144	1.798	1.325	2.234	无异常值
SbBe-3#	68.43	0.138	1.297	1.307	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 21~表 25 数据结果显示不同铈含量样品的测定数据无异常值。

2. 方法的重复性限和允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，精密度原始数据参见附录 A，在表 26 给出的平均值范围内，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 26 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 26 重复性限（r）

铈的质量分数/%	68.47	83.23	95.01
r/%	0.36	0.44	0.48

实验室之间分析结果的差值应不大于表 27 所列允许差。

表 27 允许差

铈的质量分数 %	允许差 %
60.00~70.00	0.40
>70.00~85.00	0.45
>85.00~100.00	0.50

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

本文件充分考虑了国内外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锑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

无。

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

本标准的技术内容与现行相关法律、法规和强制性国家标准没有冲突。在标准修订过程中充分考虑到了国内外锑铍芯块相关产品标准的技术内容,修订后锑元素的测定范围完全覆盖了目前所有可能出现的锑铍芯块样品,能够与国内外现行的锑铍芯块产品标准配套使用。本标准内容全面、条款详细、格式规范,符合 GB/T 1.1—2020 的相关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

根据标准化法和有关文件规定,建议本标准性质为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

(一)在标准实施前应保证标准文本在锑铍芯块相关生产和应用单位及检测机构中有充足的供应,这是保证新标准贯彻实施的基础。

(二)针对标准使用的不同对象,有侧重地开展标准的宣贯培训,以保证标准的贯彻实施。

(三)对于标准使用过程中出现的疑问,起草单位有义务进行必要的解释。

(四)建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、废止现行有关标准的建议

建议废止 YS/T 426.2—2000《锑铍芯块化学分析方法 溴酸钾滴定法测定锑量》。

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

2024-2

附件：

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铈铈芯块化学分析方法 第2部分：铈含量的测定 溴酸钾滴定法

承办人：马肖

共 2 页 第 1 页

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：0952-2098318

2024年2月19日填写

序号	标准章条编号	意见内容	提出单位	处理意见	备注
1	5.1	将“水，符合 GB/T 6682 的二级水规定”增加“5.1 水”简述为“水，GB/T 6682，二级”。	国标(北京)检验认证有限公司	采纳	
2	5.4~5.5	删除硫酸钾、硫酸肼“分析纯”重复性表述。	西安汉唐分析检测有限公司	采纳	
3	5.9	将贮存器具“容量瓶”修改为“棕色容量瓶”。	大连海关技术中心	采纳	
4	8	将公式中“M”修改为“121.760”并修改相应表述内容。	宝钛集团有限公司	采纳	
5	编制说明	修改“测定范围的修订”描述，补充实际原因及情况。	钢研纳克检测技术股份有限公司	采纳	
6	编制说明	补充“共存元素影响”实验数据及情况说明。	宝鸡钛业股份有限公司	采纳	
7	编制说明	补充一验单位条件实验验证情况。	广东省科学院工业分析检测中心	采纳	
8		没有意见	西北有色金属研究院		
9		没有意见	江西省钨与稀土产品质量监督检验中心		
10		没有意见	赣州有色冶金研究所有限公司		
11		没有意见	金堆城钼业股份有限公司		

标准征求意见稿意见汇总处理表

标准项目名称：铋铍芯块化学分析方法 第2部分：铋含量的测定 溴酸钾滴定法

承办人：马肖

共 2 页 第 2 页

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:0952-2098318

2024年2月19日填写

序号	标准章条编号	意见内容	提出单位	处理意见	备注
12		没有意见	广东广晟稀有金属光电新材料有限公司		
13		没有意见	五矿矿业股份有限公司		
14		没有意见	有研资源环境技术研究院（北京）有限公司		
15		没有意见	国合通用（青岛）测试评价有限公司		
16		没有意见	上海有色金属工业技术监测中心有限公司		
17		没有意见	宜春钽铌矿有限公司		
18		没有意见	湖南柿竹园有色金属有限责任公司		
19		没有意见	厦门钨业股份有限公司		
20		没有意见	攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司		
21		没有意见	广西分析测试研究中心		

说明（1）发送《征求意见稿》的单位数：22 个；

（2）收到《征求意见稿》后，回函的单位数：22 个；

（3）收到《征求意见稿》后，回函并有建议或意见的单位数：7 个；

（4）没有回函的单位数：0 个。