



中华人民共和国国家标准

GB/T 42906—2023

石墨材料 当量硼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Graphite materials—Test method for equivalent boron contents—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

2023-08-06 发布

2024-03-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

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。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC 183)归口。

本文件起草单位：中钢新材料股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：杨辉、徐建平、毛玉珍、王晓远、许汉春、张双、许润娇、姬欢欢。

石墨材料 当量硼含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本文件描述了采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(简称 ICP 光谱仪)测试石墨材料当量硼含量的原理、仪器设备、试剂与材料、试样、试验步骤、结果计算及试验报告。

本文件适用于总当量硼含量低于 $2 \mu\text{g/g}$ 的高纯石墨材料中锂、硼、钠、硅、钾、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锶、钼、银、镉、钡、钐、铀、钍、镭、钷、铯、钷等 25 种元素当量硼含量的测定。其他元素或其他材料的测定可参照使用。

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 1427 炭素材料取样方法
- 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
- GB/T 40408 高温气冷堆堆内构件用核级等静压石墨
- JJG 768 发射光谱仪检定规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

当量硼含量 equivalent boron content

EBC

核材料中给定杂质元素对中子的吸收,以相当于硼的量来表示。

注:材料的总当量硼含量为给定各杂质元素当量硼含量之和,简称硼含量。

3.2

当量硼含量因子 equivalent boron content factor

μ_i

硼相对原子质量和某一单个杂质元素的热中子吸收截面的乘积与硼的热中子吸收截面和该杂质元素相对原子质量的乘积之比。

注 1:简称 EBC 因子,各种元素 EBC 因子参考附录 A。

注 2:单个杂质元素 EBC 因子计算按式(1):

$$\mu_i = \frac{M_B \sigma_i}{M_i \sigma_B} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

M_B —— 硼元素相对原子质量,无量纲;

σ_i ——单个杂质元素中子吸收截面,单位为靶恩(barn);

M_i ——单个杂质元素相对原子质量,无量纲;

σ_B ——硼元素中子吸收截面,单位为靶恩(barn)。

4 原理

石墨材料经过高温灰化、酸溶后,通过一定的形式由载气(氩)带入等离子体炬焰中,在高温和惰性气氛中被充分蒸发、原子化、激发和电离,发射出所含元素的特征谱线。根据特征谱线强度确定试样中相应元素的含量,结合 EBC 因子计算 EBC 值。

5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪:设备性能应满足 JJG 768 中 ICP 光谱仪的要求。

5.2 马弗炉:带有调温装置,附有热电偶和温度指示仪表,能保持 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.3 分析天平:感量 0.1 mg 。

5.4 干燥箱:可控温度,室温 $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 干燥器:内装变色硅胶或无水氯化钙干燥剂。

5.6 铂金皿:容积不小于 80 mL ,纯度(质量分数)大于或等于 99.99% 。

5.7 电热板:可控温度,室温 $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.8 铂包头坩埚钳。

6 试剂与材料

6.1 水:GB/T 6682,一级。

6.2 氧化钙:纯度(质量分数)大于或等于 99.99% 。

6.3 硝酸溶液:配置比例为 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{一级水}}=1:1$,其中硝酸为电子纯。

6.4 标准溶液:单元素或多元素混合标准溶液,一般浓度为 10 mg/L 或 100 mg/L 。

6.5 氩气:纯度(体积分数)大于或等于 99.999% 。

7 试样

7.1 取样

按 GB/T 1427 规定进行取样。

7.2 制备

通过锯、钻、车削(宜使用非金属刀具)等方式得到粉体试样,装入洁净试样袋中。将试样放入 $105\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内烘干至少 2 h ,然后贮存于干燥器内,冷却至室温备用。

8 试验步骤

8.1 试样前处理

8.1.1 硼元素含量测试前处理。称取 40 g (精确至 $\pm 0.000\text{ }2\text{ g}$)试样至铂金皿中,再称取 2.5 g 氧化钙

试剂,先倒入约 1/2 与试样混合均匀,剩余部分均匀覆盖在试样所有表面;用铂金包头钳将铂金皿放到 850 °C ± 20 °C 马弗炉中,保持炉门开启距离 25 mm 左右,空气自然进入炉内氧化试样;试样灼烧至完成,取出铂金皿,放在石棉网上,冷却至室温;加入少量一级水润湿,再加入 15 mL 硝酸溶液,放置在电热板上加热至氧化钙充分溶解,冷却至室温,将溶液倒入 50 mL 容量瓶中,定容待用。

注 1: 氧化钙主要用于防止试样中硼元素烧失。

注 2: 根据试样状态称取试样的质量可适当调整,同时调整氧化钙试剂质量。

注 3: 灼烧时间一般约 12 h,具体时间因试样而异,可结合观察无黑色斑点判断灼烧完全。

8.1.2 其他元素含量测试前处理。称取 8.1.1 中同等质量的试样(精确至 ± 0.000 2 g)至铂金皿中;用铂金包头钳将铂金皿放到 850 °C ± 20 °C 的马弗炉中,保持炉门开启距离约 25 mm 左右,空气自然进入炉内氧化试样;试样灼烧完全后,取出铂金皿,放在石棉网上,冷却至室温;加入少量一级水润湿,再加入 10 mL 硝酸溶液,再放置在电热板上加热,待酸液蒸发剩余至 3 mL ~ 5 mL,冷却至室温;将溶液倒入 25 mL 容量瓶中,定容待用。

8.1.3 空白试验。无需称量试样,按 8.1.1、8.1.2 分别试验,用于硼元素含量及其他元素含量测试空白扣除。

8.2 仪器准备

8.2.1 结合仪器要求,选择所需元素及谱线,设置调节输入功率、载气压力及流量、泵速、曝光时间、清洗时间及观测方式等工作参数,设置输入所需元素的标准溶液的不同浓度值。符合 5.1 要求的其他设备对应的工作参数设置,同样适应本文件。

8.2.2 在每次分析前,为使得分析线峰位更加准确,应进行波长校正,校正方法应按各种型号的仪器说明书执行。

8.3 试样测试

8.3.1 待仪器处于最佳化条件下,点燃等离子体,待等离子体稳定后,将标准溶液稀释成不同浓度待测元素的标准溶液,再使用这些标准溶液建立标准曲线。通过移动谱峰和背景位置等方式来消除干扰,再使用另外配置的标准溶液进行测试,确保仪器示值与标准溶液定值的误差在允许范围内。

8.3.2 在上述条件下,进行试样测试,获得步骤 8.1.1、8.1.2 中试样溶液中待测杂质元素的浓度 ρ_i ,获得 8.1.3 中空白溶液中待测杂质元素的浓度 ρ_0 。

9 结果计算

9.1 元素含量计算

试样中单个杂质元素的质量分数 w_i 按式(2)计算:

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_i ——单个杂质元素的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

ρ_i ——试样溶液中待测杂质元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——空白溶液中待测杂质元素的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试样的质量,单位为克(g);

V ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL)。

9.2 当量硼含量计算

9.2.1 单个杂质元素当量硼含量(EBC_i)计算按式(3):

$$EBC_i = \mu_i \cdot w_i \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

EBC_i ——单个杂质元素当量硼含量,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

μ_i ——当量硼含量因子,无量纲;

w_i ——单个杂质元素的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

9.2.2 材料的当量硼含量(EBC)为各单个杂质元素当量硼含量值的和,计算按式(4):

$$EBC = \sum EBC_i \quad \dots\dots\dots(4)$$

根据 GB/T 40408 中要求,核级石墨材料的硼当量计算至少应包含硼、镉、钷、铀、钷、铯等 6 种杂质元素。特定要求,按相关约定执行,对于不适宜采用 ICP 光谱仪测试的杂质元素(如氯元素),其他有效方式测试的结果,仍可参考式(4)计算硼当量。

9.2.3 结果保留小数点后三位,数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 委托单位;
- b) 试样编号、名称及规格;
- c) 试验条件;
- d) 试验结果;
- e) 试验单位;
- f) 审核人员;
- g) 试验日期;
- h) 本文件编号。

附 录 A
(资料性)
各种元素 EBC 因子

各种元素 EBC 因子见表 A.1。

表 A.1 各种元素 EBC 因子

元素	热中子(2 200 m/s) 吸收截面(靶恩)	原子量	EBC 因子	元素	热中子(2 200 m/s) 吸收截面(靶恩)	原子量	EBC 因子
氢	0.33	1.01	4.62×10^{-3}	钷	2.56	101.07	3.58×10^{-4}
氦	0.007 3	4.00	2.58×10^{-5}	铈	145.2	102.91	2.00×10^{-2}
锂	70.6	6.94	1.44×10^{-1}	钡	6.9	106.42	9.17×10^{-4}
铍	0.007 6	9.01	1.19×10^{-5}	银	63.3	107.87	8.30×10^{-3}
硼	764	10.81	1.00	镉	2 520	112.41	3.17×10^{-1}
碳	0.003 5	12.01	4.12×10^{-6}	铟	193.8	114.82	2.39×10^{-2}
氮	1.9	14.01	1.92×10^{-3}	锡	0.626	118.71	7.46×10^{-5}
氧	0.000 19	16.00	1.68×10^{-7}	铊	5.1	121.75	5.93×10^{-4}
氟	0.009 6	19.00	7.15×10^{-6}	铋	4.7	127.60	5.21×10^{-4}
氖	0.039	20.18	2.73×10^{-5}	碘	6.2	126.90	6.91×10^{-4}
钠	0.53	22.99	3.26×10^{-4}	氙	23.9	131.29	2.58×10^{-3}
镁	0.063	24.31	3.67×10^{-5}	铀	29	132.91	3.09×10^{-3}
铝	0.231	26.98	1.21×10^{-4}	钍	1.2	137.33	1.24×10^{-4}
硅	0.171	28.09	8.61×10^{-5}	镤	8.97	138.91	9.14×10^{-4}
磷	0.172	30.97	7.86×10^{-5}	铀	0.63	140.12	6.36×10^{-5}
硫	0.52	32.06	2.29×10^{-4}	钚	11.5	140.91	1.15×10^{-3}
氯	33.5	35.45	1.34×10^{-2}	镎	50.5	144.24	4.95×10^{-3}
氩	0.68	39.95	2.41×10^{-4}	钷	5 670	150.36	5.34×10^{-1}
钾	2.1	39.10	7.60×10^{-4}	铈	4 565	151.97	4.25×10^{-1}
钙	0.43	40.08	1.52×10^{-4}	钷	48 890	157.25	4.40
钪	27.2	44.96	8.56×10^{-3}	铈	23.4	158.92	2.08×10^{-3}
钛	6.1	47.88	1.80×10^{-3}	镉	940	162.50	8.18×10^{-2}
钒	5.08	50.94	1.41×10^{-3}	铈	64.7	164.93	5.55×10^{-3}
铬	3.07	52.00	8.35×10^{-4}	铈	159.2	167.26	1.35×10^{-2}
锰	13.3	54.94	3.43×10^{-3}	铈	105	168.93	8.79×10^{-3}
铁	2.56	55.85	6.49×10^{-4}	铈	35.5	173.04	2.90×10^{-3}
钴	37.2	58.93	8.93×10^{-3}	铈	76.4	174.97	6.18×10^{-3}
镍	4.49	58.69	1.08×10^{-3}	铈	104.1	178.49	8.25×10^{-3}

表 A.1 各种元素 EBC 因子 (续)

元素	热中子(2 200 m/s) 吸收截面(靶恩)	原子量	EBC 因子	元素	热中子(2 200 m/s) 吸收截面(靶恩)	原子量	EBC 因子
铜	3.78	63.54	8.42×10^{-4}	钽	20.6	180.95	1.61×10^{-3}
锌	1.11	65.39	2.40×10^{-4}	钨	18.4	183.85	1.42×10^{-3}
镓	2.9	69.72	5.89×10^{-4}	铼	89.7	186.21	6.82×10^{-3}
锆	2.3	72.59	4.48×10^{-4}	铱	16	190.20	1.19×10^{-3}
砷	4.5	74.92	8.50×10^{-4}	铊	425.3	192.22	3.13×10^{-2}
硒	11.7	78.96	2.10×10^{-3}	铂	10.3	195.08	7.47×10^{-4}
溴	6.9	79.91	1.22×10^{-3}	金	98.65	196.97	7.09×10^{-3}
氩	25	83.80	4.22×10^{-3}	汞	372.3	200.59	2.63×10^{-2}
铷	0.38	85.47	6.29×10^{-5}	铊	3.43	204.37	2.37×10^{-4}
锶	1.28	87.62	2.07×10^{-4}	铅	0.171	207.20	1.17×10^{-5}
钇	1.28	88.91	2.04×10^{-4}	铋	0.033 8	208.98	2.29×10^{-6}
锆	0.185	91.22	2.87×10^{-5}	钍	7.37	232.04	4.49×10^{-4}
铌	1.15	92.91	1.75×10^{-4}	铀	7.6	238.03	4.00×10^{-4}
钼	2.55	95.94	3.76×10^{-4}	—	—	—	—

参 考 文 献

- [1] ASTM C1233 Standard practice for determining equivalent boron contents of nuclear materials
-