



中华人民共和国国家标准

GB/T 23514—2020
代替 GB/T 23514—2009

核级银-铟-镉合金化学分析方法

Methods for chemical analysis of nuclear-grade Ag-In-Cd alloys

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 23514—2009《核级银-铜-镉合金化学分析方法》。

本标准与 GB/T 23514—2009 相比较主要技术变化如下：

- 修改了乙二胺四乙酸二钠的英文缩写 EDTA 为 Na_2EDTA (见第 2 章, 2009 年版全文)；
- 修改了氯化钠及 Na_2EDTA 标准滴定溶液浓度的标定次数 (见 2.2.14, 2009 年版的 3.13)；
- 修改了仪器设备部分的内容 (见 2.3, 2009 年版的第 4 章)；
- 增加了银滴定部分对 pH 计的描述 (见 2.5.3.3, 2009 年版的 6.2.3)；
- 将允许差改为精密度 (见 2.7, 2009 年版的 8.2)；
- 增加了电感耦合等离子体质谱法 (见第 3 章)。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会 (SAC/TC 243) 归口。

本标准起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、广东省工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、宝钛集团有限公司、国标(北京)检验认证有限公司。

本标准主要起草人：刘厚勇、王小静、王歆凯、许洁瑜、张俊峰、刘婷、王长华、王津、侯川、熊晓燕、墨淑敏、张林娜。

本标准所代替标准的历次版本情况为：

- GB/T 23514—2009。

核级银-铟-镉合金化学分析方法

1 范围

本标准规定了核级银-铟-镉(AgInCd₈₀₋₁₅₋₅)合金中主成分银、铟、镉及杂质元素镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌含量的测定方法。

本标准适用于核级银-铟-镉(AgInCd₈₀₋₁₅₋₅)合金中主元素银、铟、镉含量和杂质元素镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌含量的测定,测定范围:0.000 5% ~ 0.010 %。

2 银、铟、镉含量的测定 滴定法

2.1 原理

样品用硝酸溶解。先采用电位滴定法测定银含量,使用复合银电极,用氯化钠标准溶液滴定至电位终点;调整溶液 pH 值为 2.5,以 PAN 为指示剂,用 Na₂EDTA 标准溶液滴定铟;调整溶液 pH 值为 6.0,继续用 Na₂EDTA 标准溶液滴定镉。

2.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和试验室二级水。

2.2.1 电解银($w_{\text{Ag}} \geq 99.99\%$)。

2.2.2 金属铟($w_{\text{In}} \geq 99.99\%$)。

2.2.3 金属镉($w_{\text{Cd}} \geq 99.99\%$)。

2.2.4 氨水(ρ 0.90 g/mL)。

2.2.5 冰乙酸(ρ 1.049 g/mL)。

2.2.6 硝酸(ρ 1.42 g/mL)。

2.2.7 硝酸(1+1)。

2.2.8 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

2.2.9 乙酸-乙酸钠溶液:称取乙酸钠 20 g 溶于水中,加入 46.2 mL 冰乙酸(2.2.5),用水稀释至 500 mL,混匀。

2.2.10 PAN 指示剂:称取 0.1 g PAN 指示剂溶于 100 mL 甲醇中,混匀。

2.2.11 氯化钠标准滴定溶液($c \approx 0.050$ mol/L):称取 2.92 g 氯化钠(预先在 560 °C 烧 4 h 后,置于干燥器中冷却至室温)置于 500 mL 烧杯中,加 300 mL 水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.2.12 乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液($c \approx 0.010$ mol/L):称取 3.72 g Na₂EDTA 置于 500 mL 烧杯中,加 300 mL 水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.2.13 银铟镉(AgInCd₈₀₋₁₅₋₅)标准混合溶液:准确称取事先用有机试剂清洗并于干燥器中干燥的金属电解银(2.2.1)8.000 0 g,金属铟(2.2.2)1.500 0 g 和金属镉(2.2.3)0.500 0 g,一并放入 150 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(2.2.7),低温加热使样品溶解完全,除尽氮的氧化物,移入 100 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.2.14 氯化钠及 Na₂EDTA 标准滴定溶液浓度的标定:移取 10.00 mL 银铟镉标准混合溶液(2.2.13)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。移取四份上述溶液各 10.00 mL 分别置于四个 100 mL 烧杯中,用水稀释至约 40 mL。以下按 2.5.3.3~2.5.3.5 进行。各元素平行标定所消耗标准滴定溶液体

积的极差值应不超过 0.02 mL,取其平均值。按公式(1)、公式(2)和公式(3)分别计算得到氯化钠标准溶液(2.2.11)滴定银的浓度 c_1 , Na_2EDTA 标准溶液(2.2.12)滴定铜和镉的浓度 c_2, c_3 。

$$c_1 = \frac{0.08 \times 1\,000}{V_1 \times 107.87} \dots\dots\dots (1)$$

$$c_2 = \frac{0.015 \times 1\,000}{V_2 \times 114.82} \dots\dots\dots (2)$$

$$c_3 = \frac{0.005 \times 1\,000}{V_3 \times 112.40} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- c_1 ——氯化钠标准滴定溶液(2.2.11)滴定银的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_2 —— Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)滴定铜的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- c_3 —— Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)滴定镉的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——平行滴定银所消耗的氯化钠标准滴定溶液(2.2.11)的体积平均值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——平行滴定铜所消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)的体积平均值,单位为毫升(mL);
- V_3 ——平行滴定镉所消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)的体积平均值,单位为毫升(mL);
- 0.08 ——标定时移取的银铜镉标准混合溶液中银的质量,单位为克(g);
- 1 000 ——体积单位换算因子;
- 0.015 ——标定时移取的银铜镉标准混合溶液中铜的质量,单位为克(g);
- 0.005 ——标定时移取的银铜镉标准混合溶液中镉的质量,单位为克(g);
- 107.87——银的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 114.82——铜的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 112.40——镉的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

2.3 仪器设备

2.3.1 自动电位滴定仪。

2.3.2 pH 计。

2.4 样品

将样品加工成长度不大于 5 mm 的碎屑。

2.5 试验步骤

2.5.1 试料



称取 1.00 g 样品(2.4),精确至 0.000 1 g。

2.5.2 平行试验

平行做两份试验,取其平均值。

2.5.3 测定

2.5.3.1 将试料(2.5.1)置于 150 mL 烧杯中,加入 5.0 mL 硝酸(2.2.7),盖上表面皿,室温下溶解至反应近乎停止,低温加热至试料(2.5.1)溶解完全,煮沸去除氮的氧化物,取下。冷却至室温,吹洗表面皿及烧杯壁,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

2.5.3.2 移取 10.00 mL 上述溶液于 100 mL 烧杯中,用水稀释至约 40 mL。

2.5.3.3 银的滴定:在烧杯中插入 pH 计(2.3.2)的电极,加入硝酸(2.2.7)或氢氧化钠溶液(2.2.8)调整溶液 pH 值为 1.0 ± 0.2 。插入复合银电极,用氯化钠标准滴定溶液(2.2.11)滴定至电位突跃最大为终点,记录消耗氯化钠标准滴定溶液(2.2.11)的体积。

2.5.3.4 铜的滴定:提起复合银电极,将电极上残留液用水冲洗至烧杯中,加入乙酸-乙酸钠溶液(2.2.9),调整溶液 pH 值至 2.5 ± 0.2 。将溶液加热至沸腾,待上层溶液澄清时停止加热,加 5 滴~6 滴 PAN 指示剂(2.2.10),趁热用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)滴定,溶液变为橙黄色近终点时,逐滴补加乙酸-乙酸钠溶液(2.2.9)准确调整 pH 值为 3.0,继续滴定至溶液突变为亮黄色。记录消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)的体积。

2.5.3.5 镉的滴定:加入氨水(2.2.4)调整溶液 pH 值至 6.0 ± 0.2 ,溶液由亮黄色变为紫红色。用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)滴定,溶液变为橙黄色近终点时,逐滴补加氨水(2.2.4)准确调整 pH 值为 8.0,继续滴定至溶液再次突变为亮黄色,此时,溶液的温度应不低于 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。记录消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.12)的体积。

2.6 试验数据处理

银含量、铜含量和镉含量分别以银、铜和镉的质量分数 $w_{\text{Ag}}, w_{\text{In}}, w_{\text{Cd}}$ 计,按公式(4)、公式(5)和公式(6)计算:

$$w_{\text{Ag}} = \frac{c_1 \cdot V_4 \cdot V_0 \times 107.87}{m_0 \cdot V \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

$$w_{\text{In}} = \frac{c_2 \cdot V_5 \cdot V_0 \times 114.82}{m_0 \cdot V \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

$$w_{\text{Cd}} = \frac{c_3 \cdot V_6 \cdot V_0 \times 112.40}{m_0 \cdot V \times 1\,000} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$


式中:
 V_4 ——滴定试液中银消耗氯化钠标准滴定溶液(2.2.11)的体积,单位为毫升(mL);
 V_0 ——溶解试样溶液总体积,单位为毫升(mL);
 m_0 ——试料的质量,单位为克(g);
 V ——分取试样溶液体积,单位为毫升(mL);
 V_5 ——滴定试液中铜消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.11)的体积,单位为毫升(mL);
 V_6 ——滴定试液中镉消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(2.2.11)的体积,单位为毫升(mL)。
计算结果保留至小数点后二位。

2.7 精密度

2.7.1 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,测试结果差的绝对值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。

表 1 重复性限

元素	质量分数/%	重复性限 r /%
Ag 	80.17	0.22
In	14.98	0.27
Cd	4.92	0.17

2.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在表 2 给出的平均值范围内,测试结果差的绝对值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%。

表 2 再现性限

元素	质量分数/%	再现性限 R /%
Ag	80.17	0.34
In	14.98	0.27
Cd	4.92	0.18

3 镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

3.1 原理

样品经硝酸溶解。用电感耦合等离子体质谱法测定镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡和锌的含量;以内标法校正基体的影响。按工作曲线法计算各元素的质量浓度,以质量分数表示测定结果。

3.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂,所用的水为电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的试验室一级水。

3.2.1 硝酸($\rho 1.42 \text{ g/mL}$)。

3.2.2 硝酸(1+1)。

3.2.3 盐酸($\rho 1.19 \text{ g/mL}$)。

3.2.4 盐酸(1+1)。

3.2.5 镁标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属镁($w_{\text{Mg}} \geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 水,缓慢加入 20 mL 硝酸(3.2.2),低温溶解,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镁。

3.2.6 铋标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铋($w_{\text{Bi}} \geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.2.2),低温溶解,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铋。

3.2.7 铜标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铜($w_{\text{Cu}} \geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸(3.2.2),低温溶解,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铜。

3.2.8 铁标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铁($w_{\text{Fe}} \geq 99.99\%$)置于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(3.2.2),低温溶解,加热除去氮的氧化物,取下冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铁。

3.2.9 锰标准贮存溶液:称取 2.747 4 g 硫酸锰,置于 300 mL 烧杯中,加入少量水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锰。

3.2.10 镍标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属镍($w_{\text{Ni}} \geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 15 mL 硝酸(3.2.2)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 镍。

- 3.2.11 铅标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铅($w_{\text{Pb}}\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 30 mL 硝酸(3.2.2)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铅。
- 3.2.12 锡标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属锡($w_{\text{Sn}}\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 50 mL 盐酸(3.2.4)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 150 mL 盐酸(3.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锡。
- 3.2.13 锌标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属锌($w_{\text{Zn}}\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 20 mL 硝酸(3.2.2)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 锌。
- 3.2.14 混合标准溶液 A:分别移取 1.00 mL 镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌标准贮存溶液(3.2.5~3.2.13)于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌各 10 μg 。
- 3.2.15 混合标准溶液 B:分别移取 0.10 mL 镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌标准贮存溶液(3.2.5~3.2.13)于 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含镁、铋、铜、铁、锰、镍、铅、锡、锌各 1.0 μg 。
- 3.2.16 钬标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属钬($w_{\text{Sc}}\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 20 mL 硝酸(3.2.2)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 钬。
- 3.2.17 铥标准贮存溶液:称取 1.000 0 g 金属铥($w_{\text{Tm}}\geq 99.99\%$),置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,加入 20 mL 硝酸(3.2.2)中,低温溶解完全后。冷却,转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入 50 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1.0 mg 铥。
- 3.2.18 钬、铥内标溶液:分别移取 1.00 mL 钬标准贮存溶液(3.2.16)、铥标准贮存溶液(3.2.17)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含钬、铥各 1.0 μg 。
- 3.2.19 氩气(体积分数 $\geq 99.99\%$)。

3.3 仪器设备

- 3.3.1 电感耦合等离子体质谱仪:质量分辨率优于 0.8 amu \pm 0.1 amu;配备能够消除干扰离子如 $^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 等的部件。
- 3.3.2 各元素测定同位素和内标元素的选择见表 3。

表 3 同位素和内标元素的选择

元素	同位素质量数	内标元素
Mg	24	43 Sc
Bi	209	169 Tm
Cu	63	43 Sc
Fe	56	43 Sc
Mn	55	43 Sc
Ni	60	43 Sc
Pb	208	169 Tm
Sn	118	169 Tm
Zn	66	43 Sc

注:铁元素采用碰撞模式消除干扰。

3.4 样品

将样品加工成长度不大于 5 mm 的碎屑。

3.5 试验步骤

3.5.1 试料

称取 0.10 g 样品(3.4),精确至 0.000 1 g。

3.5.2 平行试验

平行做两份试验,取其平均值。

3.5.3 空白试验

随同试料做空白试验。

3.5.4 分析试液的制备

将试料置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(3.2.2),加热使试料完全溶解,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,加入 1.00 mL 铈、铕内标溶液(3.2.18),用水稀释至刻度,混匀待测。

3.5.5 工作曲线溶液的配制

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL 混合标准溶液 A(3.2.14)和 0.50 mL、1.00 mL 混合标准溶液 B(3.2.15)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 1.00 mL 铈、铕内标溶液(3.2.18),加入 3.0 mL 硝酸(3.2.2),用水稀释至刻度,混匀。

3.5.6 测定

3.5.6.1 于电感耦合等离子体质谱仪上,仪器运行稳定后,在选定的仪器工作条件下,按表 3 所推荐的同位素质量数,用配制好的系列标准溶液(3.5.5)校准工作曲线,各元素工作曲线相关系数应 ≥ 0.999 ,否则应重新进行标准化或重新配制系列标准溶液进行标准化。

3.5.6.2 测定空白试液(3.5.3)及分析试液(3.5.4)。仪器根据工作曲线,自动进行数据处理,计算并输出各元素质量浓度。

3.6 试验数据处理

各元素的含量以元素的质量分数 w_x 计,按公式(7)计算:

$$w_x = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot V \times 10^{-9}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ρ ——分析试液中各元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

ρ_0 ——空白溶液中各元素的质量浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——分析试液体积,单位为毫升(mL);

m ——试料质量,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后四位。

3.7 精密度

3.7.1 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,在以下给出的平均值范围内,测试结果差的绝对值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)的情况不超过 5%。重复性限(r)按表 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4 重复性限

元素	质量分数/%	重复性限/%
Mg	0.000 6	0.000 2
	0.005 0	0.001 1
	0.009 5	0.001 6
Bi	0.000 6	0.000 1
	0.005 0	0.000 8
	0.009 2	0.001 5
Cu	0.000 8	0.000 2
	0.005 3	0.000 6
	0.009 2	0.001 0
Fe	0.001 0	0.000 3
	0.005 5	0.001 2
	0.009 5	0.001 9
Mn	0.000 6	0.000 1
	0.005 1	0.000 8
	0.009 2	0.001 5
Ni	0.000 7	0.000 2
	0.005 2	0.000 8
	0.009 3	0.001 5
Pb	0.000 6	0.000 1
	0.005 1	0.000 5
	0.009 3	0.001 0
Sn	0.000 6	0.000 1
	0.005 1	0.000 6
	0.009 2	0.001 6
Zn	0.001 1	0.000 2
	0.005 6	0.000 9
	0.009 4	0.001 7



3.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,测试结果差的绝对值不超过再现性限(R),超过再现性限(R)的情况不超过 5%。再现性限(R)按表 5 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5 再现性限

元素	质量分数/%	再现性限/%
Mg	0.000 6	0.000 3
	0.005 0	0.001 5
	0.009 5	0.002 0
Bi	0.000 6	0.000 1
	0.005 0	0.000 9
	0.009 2	0.001 8
Cu	0.000 8	0.000 3
	0.005 3	0.000 9
	0.009 2	0.001 5
Fe	0.001 0	0.000 4
	0.005 5	0.001 5
	0.009 5	0.002 2
Mn	0.000 6	0.000 2
	0.005 1	0.001 0
	0.009 2	0.001 8
Ni	0.000 7	0.000 2
	0.005 2	0.000 9
	0.009 3	0.001 8
Pb	0.000 6	0.000 1
	0.005 1	0.000 6
	0.009 3	0.001 2
Sn	0.000 6	0.000 1
	0.005 1	0.000 8
	0.009 2	0.001 8
Zn	0.001 1	0.000 4
	0.005 6	0.001 2
	0.009 4	0.002 0

4 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面内容：

- 样品；
 - 本标准编号；
 - 所使用的方法；
 - 结果；
 - 试验过程中出现的异常现象；
 - 试验日期。
-

