铝土矿化学分析方法

第28部分：氧化锂含量的测定

火焰原子吸收光谱法

**编 制 说 明**

**(送审稿)**

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2020-09

铝土矿石化学分析方法

第28部分：氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法

送审稿编制说明

一．工作简况（包括任务来源、协作单位、主要工作过程）

(一) 目的与意义

铝土矿石是氧化铝生产的重要原料，近年来，我国铝工业快速发展，对铝土矿石的需求日益扩大，由于我国铝土矿资源量不足，已经远远不能满足氧化铝生产的需求，越来越依赖于印尼、澳大利亚、加纳等国外资源，对国外铝土矿石的分析检测十分必要，避免将质量有问题的资源引入我国，对我国环境等造成影响和伤害。同时由于我国铝土矿随着多年来的消耗，其品质下降较快，迫使氧化铝生产企业不得不使用品质较差的铝土矿用于生产，导致氧化铝产品中某些杂质元素含量较高，氧化锂就是其中十分重要的一个。目前，一些电解铝企业的电解槽电解质中锂盐已达10%，严重影响了电解铝生产。

目前我国YS/T 575《铝土矿石化学分析方法》中没有氧化锂含量的测定标准，导致氧化铝企业、贸易商和矿石经营企业对氧化锂的分析检测无章可循，也导致了一些贸易纠纷和争议。制定《铝土矿石化学分析方法 第28部分：氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》很有必要。

（二）任务来源

根据全国有色金属标准化技术委员会《关于转发2019年第一批有色金属国家、行业、协会标准制（修）订项目计划的通知》（有色标委[2019]10号）和工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第四批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2018]73号），由中铝郑州有色金属研究院有限公司负责制订YS/T575.28《铝土矿化学分析方法 第28部分 氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

2019年4月17日—19日，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省桐乡市召开了标准工作会议，对YS/T 575.28《铝土矿化学分析方法 第28部分 氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了讨论和制订任务落实。

（三）主要参加单位和工作成员及其所做的工作

3.1 主要参加单位情况

中铝郑州有色金属研究院有限公司是国内唯一的从事铝、镁轻金属研究的专业性机构，成立于1965年，一直致力于行业重大、关键、共性技术的开发研究，包括大型预焙铝电解槽、皮江法炼镁、氧化铝的砂状化、选矿拜耳法等国家重点科技攻关项目的研究。拥有铝土矿处理、氧化铝工艺、铝用炭素和电解铝工艺、镁冶炼工艺、化学品氧化铝和轻金属材料工艺、轻金属检测等技术领域的研究实验室，具有完善的铝、镁基础理论研究技术平台，拥有国内唯一的国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业博士后科研工作站。建立了基础研究、技术开发、扩大试验、工业试验、工程化和产业化完整的铝工业科技创新体系。2004年通过了中国质量认证中心(CQC)质量、健康安全、环境三大体系认证。

标准主编单位中铝郑州有色金属研究院有限公司在标准编制过程中，主动给各单位发函调研，主要针对铝土矿中氧化锂测定方法中的不同前处理方法以及主元素铝和铁对氧化锂测定的影响等细节问题进行沟通，充分了解行业内多家单位的检测方法，并根据国家轻金属质量监督检验中心以往对铝土矿化学分析的经验和数据，确定了标准中氧化锂测定的含量范围、前处理方法以及主元素干扰的消除等细节问题，筛选出五个不同梯度范围的铝土矿样品，寄给各个复验复核单位，结合各单位的复验复核结果，编辑完成了相应的标准文本。

参与调研单位包括山东南山铝业股份有限公司、杭州华城设计研究院、中铝山东有限公司研究院、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、中铝矿业有限公司、中铝山西新材料有限公司、广西分析测试研究中心七家单位，这些单位积极填写调研函，为主编单位标准编写提供真实有效的信息。2019年12月主编单位将5组样品分别邮寄到各单位进行复验工作，2020年5月各单位陆续反馈复验复核报告。其中南山铝业公司积极参与在复验的研究工作，在样品前处理和主元素干扰考察等细节问题上积极与主编单位沟通，积极全面地反馈征求意见稿中存在的问题，在预审会议结束后，主动联系主编单位，就预审会提出的需要补充实验进行交流沟通，对补做的实验方法进行了验证。

3.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表1。

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 张莹莹 石磊 | 主编人员，负责标准的工作指导、编写、试验方案的确定及组织协调 |
| 吴豫强 薛宁 | 参编人员，负责验证样品的取样与收集，负责试验方案的实施，试验数据的汇总与整理。 |
| 黄一帆、、田蕊、许慧慧、包芳芳等 | 参编人员，负责试验验证工作及验证报告的编写，提供和国外比对铝土矿灼减的信息，提供对标准文本提出合理的修改意见。 |
| 房芳、艾蓁等 | 参编人员，对标准文本提出合理的修改意见，负责试验验证工作及验证报告的编写。 |

二．主要工作过程和工作内容

（一） 主要工作过程

2019年4月在浙江省桐乡市召开了标准讨论及任务落实会议。接受任务后立即成立铝土矿石化学分析方法行业标准编制小组。我们依托国家轻金属质量监督检验中心铝土矿石检测的相关分析数据，整理并普查了国内外铝土矿石样品中氧化锂的含量范围，并结合查找的相关文献资料，通过与ICP法的测试结果比对，最终确定实验方案，形成了征求意见稿。历经半年的工作中，项目组分发了验证样品给参加分析实验室，收集对征求意见稿的反馈信息，汇总、分析意见和建议，与提出建议和意见的实验室充分沟通，完善补充修改征求意见稿。2020年5月标准编制小组含山东南山铝业股份有限公司、广西分析测试研究中心、杭州华城设计研究院、中铝山东有限公司研究院、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、中铝矿业有限公司、和中铝山西新材料有限公司的7家单位对标准进行复验和复核验证，起草项目组汇总上述意见和建议，对征求意见稿进行了修改，形成预审稿。

预审会议情况：

2020年6月16日～18日，全国有色金属标准工作会议在浙江省杭州市召开，会议对YS/T 575.28《铝土矿石化学分析方法 第28部分：氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了预审。标准主编单位中铝郑州有色金属研究院有限公司代表编制组汇报了《征求意见稿》及试验验证工作开展情况。来自广东省工业分析检测中心、中铝矿业有限公司、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、中铝山西新材料等几家单位的20名代表参加了会议，提出了很多好的意见和建议，经过与会代表讨论，达成了一致意见：

1. 将“1 范围”中本部分改为“本文件”。
2. 加入“2 规范性引用文件”。
3. 将“3 试剂”中“3.5”、“3.6”、“3.9”和“3.10”部分删除，加入对试剂和水的要求“除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。”。
4. 将“4 仪器”中“4.2”和“4.4”部分删除。
5. 将“6.2 测定次数”改为“6.2 平行试验”，“独立地进行两次测定”改为“平行地进行两次测定，取其平均值。”。
6. “7 分析结果的计算”公式中，*c1*和*c2*的单位“mg/mL”改为“μg/mL”；加入“计算结果表示到小数点后两位。数值修约执行GB/T 8170-2008中3.2、3.3条款。”。
7. 将“9 质量保证与控制”部分删除；
8. 补充样品溶解后残渣中氧化锂含量的测定实验；
9. 继续考察铁对氧化锂测定的干扰。

与会代表对《编制说明》也提出了要求。预审会议后，项目组针对代表提出的意见和建议，及时总结写出了《预审会议纪要》，对《预审稿》进行补充完善，对《编制说明》进行修改。

（二） 标准编制原则

1）以满足我国电解铝行业的实际生产和使用的需要为原则，不断提高标准的适用性。

2）应用现代化的仪器提高分析的灵敏度和准确度，分析速度。

3）以人为本充分考虑环保的要求，不使用有毒有害的有机试剂。

4）GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》和有色加工产品标准和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

（三） 研究过程

3.1试剂与设备

3.1.1 氢氟酸（*ρ*1.13g/mL），优级纯。

3.1.2 硫酸（*ρ*1.84g/mL），优级纯。

3.1.3 硫酸（1+1）。

3.1.4 硫酸（1+3）。

3.1.5 氨水（1+1）。

3.1.6 溴麝香草酚蓝指示剂：0.5%的酒精溶液。

3.1.7 硫酸铝Al2(SO4)3·18H2O，优级纯。

3.1.8 氧化铁，优级纯。

3.1.9 氧化锂标准贮存溶液：称取2.4734 g预先在280 ℃±10 ℃烘干2 h并在干燥器中冷却至室温的碳酸锂(光谱纯)置于200mL烧杯中，加20mL硫酸（3.1.3）溶解，加热煮沸，冷却至室温，移入1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg氧化锂。

3.1.10 氧化锂标准溶液：移取50.00mL氧化锂标准贮存溶液(3.1.9)于1000mL容量瓶中，加入5mL硫酸（3.1.4），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.050 mg氧化锂。

3.1.11 铝溶液（20g/L）：称取61.66g硫酸铝（3.1.7）于250mL烧杯中，加入适量水，加热至溶解完全，冷却至室温，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.1.12 铁溶液（20 g/L）：称取5.7188 g氧化铁（3.1.8）于250 mL烧杯中，加50 mL硫酸（3.1.4）于电炉上缓慢加热至溶解完全，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3.1.13 原子吸收光谱仪（美国赛默飞世尔公司生产，型号：iCE3300），附锂空心阴极灯。

3.2 试验方法

试料用氢氟酸、硫酸分解，在硫酸介质中，于原子吸收光谱仪波长670.8nm处，以乙炔-空气贫燃性火焰测定锂的吸光度，计算氧化锂的含量。

3.3氧化锂含量测定范围的选择

按照实验室最近几年来对铝土矿产品中氧化锂分析检测结果汇总的分析，将YS/T 575.28-201X《铝土矿化学分析方法 第28部分：氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》中氧化锂的检测范围定为0.0050%～0.50%。

按照检测范围，结合具体实验步骤，我们将检测范围分为两个部分：0.0050%～0.1%和＞0.10%～0.50%。针对不同含量的样品采取不同稀释体积，具体见表1。按照标准制订的要求，此次制定对所有范围内的样品进行了分析，确定了重复性限和分析误差。

表1移取试液体积

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化锂质量分数/% | 容量瓶体积/mL | 移取体积/mL | 加入硫酸体积（2.1.4）/mL |
| 0.005%～0.10% | 100 | 全部 | 0 |
| ＞0.10%～0.50% | 100 | 20.00 | 4 |

3.4 测定条件选择

3.4.1 光谱仪要求

原子吸收光谱仪，附锂空心阴极灯。在仪器最佳工作条件下，凡能达到下列指标者均可使用。

——灵敏度：在与测量试料溶液基本相一致的溶液中，氧化锂的特征浓度应不大于0.075µg/mL。

——精密度：用最高浓度的标准溶液测量吸光度10次，其标准偏差不应超过吸光度平均值的1.0%，用最低浓度的标准溶液（不是“零”标准溶液）测量吸光度10次，其标准偏差不应超过最高标准溶液吸光度平均值的0.5%。

——工作曲线线性：将工作曲线按浓度等分为五段，最高段的吸光度差值与最低段的吸光度差值之比，应不小于0.7。

3.4.2波长选择

采用670.8nm吸收波长。

3.5 工作曲线的绘制

3.5.1 当铝土矿样品中氧化铁含量小于5%时：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化锂标准溶液（3.1.10）分别置于一组100mL容量瓶中，各加入5.0mL硫酸（3.1.4），以水稀释至刻度，混匀。

3.5.2 当铝土矿样品中氧化铁含量大于5%时：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化锂标准溶液（3.1.10）分别置于一组100mL容量瓶中，各加入5.0mL硫酸（3.1.4），10 mL氨水（3.1.5）,以水稀释至刻度，混匀。

使用空气-乙炔火焰，在原子吸收光谱仪波长670.8nm处，以空气调零，测量其吸光度，减去系列标准溶液中“零”浓度溶液的吸光度。以氧化锂浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。测定数据见表2和3，工作曲线见图1和2。

表2 铝土矿样品中氧化铁含量小于5%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化锂浓度/μg/mL | 0 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |
| 吸光度/A | 0.0009 | 0.0212 | 0.0406 | 0.0800 | 0.1612 | 0.2290 | 0.3097 | 0.3749 |
| 回归方程： Y(μg/mL)=0.075X(A)+0.003 相关系数r= 0.9993 |

 图1 铝土矿样品中氧化铁含量小于5%时的工作曲线

表3 铝土矿样品中氧化铁含量大于5%

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化锂浓度/μg/mL | 0 | 0.25 | 0.50 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |
| 吸光度/A | 0.0009 | 0.011 | 0.022 | 0.043 | 0.087 | 0.129 | 0.173 | 0.214 |
| 回归方程： Y(μg/mL)=0.0428(A)+0.0006 相关系数r= 0.9999 |

 图2 铝土矿样品中氧化铁含量大于5%时的工作曲线

3.6 酸和共存离子的影响

3.6.1酸的影响

由于酸的种类和浓度对锂元素的测定有一定程度的影响，我们对盐酸、硝酸和硫酸不同酸及不同酸度对氧化锂的测定影响进行了试验，试验结果见表4,其中氧化锂的浓度为2.00μg/mL。

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 吸光度A | 编号 | 吸光度A |
| 空白 | -0.001 | 2.00μg/mL氧化锂 | 0.031 |
| 1%盐酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.020 | 1%硝酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.030 |
| 2%盐酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.015 | 2%硝酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.030 |
| 3%盐酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.011 | 3%硝酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.029 |
| 5%盐酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.008 | 5%硝酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.029 |
| 0.5%硫酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.032 | 1.5%硫酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.030 |
| 1%硫酸+2.00μg/mL氧化锂 | 0.031 | 2%硫酸+2.00μg/mL氧化锂  | 0.030 |

盐酸的存在对氧化锂的测定有较大影响，当溶液中盐酸的浓度为1%时对氧化锂的测定产生较大的负干扰，并且负干扰随着溶液中盐酸浓度的增大而增大。因此在铝土矿的前处理过程中，不使用盐酸处理样品。

硝酸和硫酸的存在对氧化锂的测定几乎没有影响。相同酸度下测定同浓度的氧化锂时，在硫酸介质中测定的吸光度比在硝酸介质测定的吸光度稍大，两种酸的浓度小于2%时对氧化锂的测定无影响较小。因此铝土矿的前处理过程中，冒完硫酸烟以后，选择用硫酸提取残渣。

3.6.2共存离子的影响

按照试验方法，我们做了铝土矿中共存的铝、铁、钛等元素的干扰试验。 铝土矿中氧化铝的含量一般为40%～80%，氧化硅的含量为0.5%～30%，氧化钾和氧化钠的含量般为0.01%～1.0%，氧化钒含量为0.01%～0.4%，氧化磷含量为0.01%～1.0%，GB/T 24483-2009铝土矿产品标准中氧化铁含量不大于28%，氧化钛含量不大于3%，氧化钙和氧化镁含量总和不大于1.5%。溶样过程中硅已经挥发完全，不考虑共存元素硅的干扰。根据样品中各元素的含量范围，配制100mL相应溶液进行共存离子干扰试验，试验结果见表5。由表5可以看出：3%的氧化钛, 0.5%的氧化钙, 0.3%的氧化镁，0.5%的氧化钾, 0.1%的氧化钠, 0.5%的五氧化二钒和0.5%的五氧化二磷对2.00μg/mL氧化锂的测定无干扰；氧化铝对氧化锂的测定无干扰；氧化铁对氧化锂的测定产生负干扰，样品中氧化铁的含量大于5%时，干扰偏差大于5%，并随氧化铁含量增大而增大。

因此，原子吸收法测定铝土矿中的氧化锂时，共存元素铁对氧化锂测定的干扰不可以忽略。

 表5

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **编号** | **吸光度A** | **编号** | **吸光度A** |
| 2.00μg/mL氧化锂 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+10%氧化铁 | 0.085 |
| 2.00μg/mL氧化锂+20%氧化铝 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+15%氧化铁 | 0.079 |
| 2.00μg/mL氧化锂+30%氧化铝 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+20%氧化铁 | 0.076 |
| 2.00μg/mL氧化锂+40%氧化铝 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+30%氧化铁 | 0.068 |
| 2.00μg/mL氧化锂+50%氧化铝 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+0.5%氧化钙 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+60%氧化铝 | 0.093 | 2.00μg/mL氧化锂+ 0.5%氧化钾 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+2%氧化铁 | 0.094 | 2.00μg/mL氧化锂+0.5%五氧化二钒 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+3%氧化铁 | 0.091 | 2.00μg/mL氧化锂+3%氧化钛 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+4%氧化铁 | 0.091 | 2.00μg/mL氧化锂+0.3%氧化镁 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+5%氧化铁 | 0.090 | 2.00μg/mL氧化锂+0.1%氧化钠 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+6%氧化铁 | 0.087 | 2.00μg/mL氧化锂+0.5%五氧化二磷 | 0.093 |
| 2.00μg/mL氧化锂+8%氧化铁 | 0.085 | —— | —— |

3.7 氧化铁对氧化锂测定干扰的消除

样品中氧化铁的含量大于5%时，干扰偏差大于5%，并随氧化铁含量增大而增大。下面实验用沉淀法对氧化铁的干扰进行消除。分别选择三个氧化铁含量大于5%的铝土矿样品，采用氢氟酸-硫酸溶解样品完全后，将样品溶液转入250 mL烧杯中，于电炉上加热至约50 mL，稍冷却后，滴加4滴溴麝香草酚蓝指示剂，在不停搅拌下加入氨水（1+1），中和至溶液呈现表6

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 加标量/(μg/mL) | 加标回收率/% | 氧化铁含量/% |
| 未沉淀 | 沉淀后 |
| LK-9 | 0.50  | 78.56 | 94.08 | 28 |
| 1.00  | 81.09 | 93.54 |
| 2.00  | 80.37 | 94.93 |
| 广西平果 | 0.25 | 84.76 | 98.00 | 16 |
| 0.50  | 85.70 | 95.00 |
| 1.00  | 84.37 | 96.28 |
| 府谷矿 | 0.50  | 85.36 | 97.34 | 10 |
| 1.00  | 82.43 | 96.59 |
| 2.00  | 86.57 | 99.77 |

蓝色（约10 mL),冷却后转入100 mL容量瓶中，定容，摇匀。待沉淀完毕后，用干漏斗及干滤纸过滤于干烧杯中，滤液上机测试。测试结果见表6。测试数据与3.6.2中的结果一致：铝土矿样品中氧化铁含量大于5%时，铁对氧化锂的测定产生负干扰，不能忽略，导致回收率偏低，在78.56%到86.57%之间；采用沉淀法沉淀样品溶液中的铁后，回收率在93.54%到99.77%之间，该方法的结果较为满意。

3.8 不同前处理方法的结果比对

根据专家建议，考察不同溶样方法对实验结果的影响。由表7可以看出，微波消解法和氢氟酸-硫酸敞开式酸溶法的溶样结果基本一致，因此标准中涉及的样品前处理方法保留。

选两个氧化锂含量高的铝土矿样品，用氢氟酸-硫酸溶样，过滤后的残渣和滤纸一起放入铂金皿中，在550℃下灰化完全，灰化后的残渣再用氢氟酸-硫酸进行第二次溶解，过滤后滤液上机测试，实验结果见表8，可以看出回收残渣产生的偏差在2%左右，因此标准中涉及的前处理方法保留，溶样方法不必再进行回收残渣。

表7 不同溶样方法结果比对/%

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 样品1# | 样品2# | 样品3# | 样品4# |
| 微波消解方法一 | 0.0064 | 0.0289 | 0.0679 | 0.0968 |
| 微波消解方法二 | 0.0060 | 0.0238 | 0.0599 | 0.0891 |
| 氢氟酸-硫酸铂金皿 | 0.0072 | 0.0285 | 0.0688 | 0.0961 |

表8 回收残渣实验结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | 氧化锂含量/% | 残渣中氧化锂含量/% | 偏差/% |
| 府谷矿 | 0.0747 | 0.0016 | 2.14 |
| 高硫矿 | 0.0959 | 0.0018 | 1.88 |

（四） 样品分析

4.1 测定

4.1.1称取0.50g试样（精确至0.0001g），置于100mL铂皿中，加入5mL氢氟酸（3.1.1），加入10mL硫酸（3.1.4），于电炉上缓慢加热分解试料，至冒尽硫酸白烟，取下铂金皿，冷却至室温。加入5mL硫酸（3.1.4），于电炉上加热溶解残渣，取下铂金皿，冷却，转移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。用干慢速滤纸、干漏斗过滤于洁净的干烧杯中，根据氧化锂的质量分数，按表9移取相应体积的滤液于100mL容量瓶中，加入相应体积的硫酸（3.1.4），用水稀释至刻度，混匀。当样品中氧化铁含量大于5%时，采用氢氟酸-硫酸溶解样品完全后，将样品溶液转入250 mL烧杯中，于电炉上加热至约50 mL，稍冷却后，滴加4滴溴麝香草酚蓝指示剂(3.1.6)，在不停搅拌下加入氨水（3.1.5），中和至溶液呈现蓝色（约10 mL),冷却后转入100 mL容量瓶中，定容，摇匀，待沉淀完毕后，用干慢速滤纸、干漏斗过滤于洁净的干烧杯中，滤液上机测试。

表9

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 氧化锂质量分数/% | 容量瓶体积/mL | 移取体积/mL | 加入硫酸体积（3.1.4）/mL |
| 0.005%～0.10% | 100 | 全部 | 0 |
| ＞0.10%～0.50% | 100 | 20.00 | 4 |

4.1.2 使用空气-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长670.8nm处，以水调零，与系列标准溶液同时测量氧化锂的吸光度。从工作曲线上查出试液与空白试验溶液的氧化锂浓度。

4.2 工作曲线的绘制

4.2.1 当铝土矿样品中氧化铁含量小于5%时：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化锂标准溶液（3.1.10）分别置于一组100mL容量瓶中，各加入5.0mL硫酸（3.1.4），以水稀释至刻度，混匀。

4.2.2 当铝土矿样品中氧化铁含量大于5%时：移取0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化锂标准溶液（3.1.10）分别置于一组100mL容量瓶中，各加入5.0mL硫酸（3.1.4），10 mL氨水（3.1.5）,以水稀释至刻度，混匀。

4.3 分析结果的计算

按式(l) 计算氧化锂的质量分数，数值以%表示，数值按GB/T 8170 数值修约规则与极限数值来表示和判定。

…………………………………（1）

式中：

*c1* ——自工作曲线查得的试液中氧化锂的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*c2* ——自工作曲线查得的随同试料空白溶液的氧化锂的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

*V —*—试液的总体积，单位为毫升(mL)；

*V1 —*—移取试液的体积，单位为毫升(mL)；

*m* ——试料的质量，单位为克(g)。

R ——稀释系数，3.5.1.1表6中两种情况的R值分别为1和5 。

4.4 样品分析结果

 按分析方法对不同含氧化锂含量的铝土矿样品进行分析并进行回收率实验，分析结果见表10和表11。

表10 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD | ICP—AES测定结果 |
| 广西平果 | 0.0076、0.0077、0.0072、0.0073、 0.0076、0.0075、0.0075、0.0075、0.0077、0.0082、0.0076 | 0.0076 | 0.00026 | 3.38 | 0.0076 |
| LK-2 | 0.0292、 0.0283、0.0295、0.0282、0.0288、0.0279、0.0286、 0.0278、0.0298、0.0288、0.0294 | 0.0288 | 0.00067 | 2.33 | 0.0285 |
| 府谷矿 | 0.0748、 0.0749、0.0738、0.0754、 0.0745、0.0744、0.0759、0.0734、0.0738、0.0749、0.0757 | 0.0747 | 0.00080 | 1.08 | 0.0744 |
| 重庆高硫矿 | 0.0929、 0.0987、0.0991、 0.0933、 0.0931、0.0937、0.0987、0.0978、0.0974、0.0974、0.0933 | 0.0959 | 0.0026 | 2.71 | 0.0954 |
| 模拟样品 | 0.380、0.382、0.366、0.373、0.368、0.360、0.365、0.366、0.363、0.368、0.369 | 0.369 | 0.0068 | 1.84 | 0.387 |

注：1、模拟样品：标准样品（LK-9）+0.40%氧化锂。

表11 回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 　 | 加标量/(μg/mL) | ICP回收率/% | AAS回收率/% |
| 广西平果 | 0.25 | 101.2 | 98.00 |
| 0.50 | 100.4 | 95.00 |
| LK-2 | 0.50  | 97.82 | 98.25 |
| 1.00  | 96.74 | 100.94 |
| 府谷矿 | 0.50 | 102.0  | 97.34 |
| 1.00 | 98.2 | 96.59 |
| 重庆高硫矿 | 1.00  | 99.1 | 101.33 |
| 2.00  | 100.05 | 97.16 |

4.5 验证结果

山东南山铝业股份有限公司按照《试验报告》中样品分析步骤对5个样品进行了复验，模拟样品采用标准样品LK-9加入适量的氧化锂标准溶液的方式进行合成，分析结果见表12。

表12 样品分析结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD |
| 广西平果 | 0.0062、0.0061、0.0061、0.0060、0.0060、0.0059、0.0058、0.0057、0.0056、0.0057、0.0056 | 0.0059 | 0.0002 | 3.40 |
| LK-2 | 0.0275、0.0266、0.0273、0.0264、0.0272、0.0261、0.0272、0.0251、0.0270、0.0259、0.0267 | 0.0266 | 0.0007 | 2.63 |
| 府谷矿 | 0.0697、0.0686、0.0675、0.0666、0.0651、0.0645、0.0644、0.0642、0.0637、0.0654、0.0621 | 0.0654 | 0.0024 | 3.63 |
| 重庆高硫矿 | 0.1022、0.1011、0.0986、0.0976、0.0973、0.0968、0.0962、0.0946、0.0942、0.0940、0.0937 | 0.0969 | 0.0028 | 2.89 |
| 模拟样品 | 0.380、0.382、0.366、0.373、0.368、0.360、0.365、0.366、0.363、0.368、0.369 | 0.369 | 0.007 | 1.90 |

注：1、模拟样品：标准样品（LK-9）+0.40%氧化锂。

按分析方法对不同氧化锂含量的铝土矿样品进行回收率实验，结果见表13。

表13 回收率实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | 加标量/(μg/mL) | 回收率/% |
| 广西平果 | 0.050 | 97.5 |
| 0.100 | 103.5 |
| LK-2 | 0.50 | 98.5 |
| 1.00 | 98.0 |
| 府谷矿 | 0.50 | 102.5 |
| 1.00 | 98.5 |
| 重庆高硫矿 | 1.00 | 98.0 |
| 2.00 | 97.5 |

广西分析测试研究中心按分析方法对不同含氧化锂含量的铝土矿样品进行分析并进行回收率实验，分析结果见表14和表15。模拟样品采用标准样品LK-9加入适量的氧化锂标准溶液的方式进行合成。

表14 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD | ICP—AES测定结果 |
| 广西平果 | 0.0062 0.0063 0.0063 0.00610.0062 0.0060 0.0064 0.00610.0061 0.0063 0.0062  | 0.0062 | 0.0001 | 1.71 | / |
| LK-2 | 0.0297 0.0290 0.0297 0.02900.0293 0.0293 0.0295 0.02900.0299 0.0299 0.0297 | 0.0295 | 0.0003 | 1.15 | / |
| 府谷矿 | 0.0699 0.0702 0.0698 0.06960.0704 0.0705 0.0702 0.07010.0698 0.0708 0.0703 | 0.0701 | 0.0003 | 0.489 | / |
| 重庆高硫矿 | 0.0966 0.0970 0.0970 0.09730.0970 0.0966 0.0967 0.09790.0965 0.0970 0.0984  | 0.0971 | 0.0006 | 0.585 | / |
| 模拟样品 | 0.3689 0.3681 0.3681 0.36630.3636 0.3701 0.3701 0.36610.3710 0.3667 0.3671  | 0.3678 | 0.0021 | 0.561 | / |

注：1、模拟样品：标准样品（LK-9）+0.40%氧化锂。

表15 回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 　 | 加标量/(μg/mL) | ICP回收率/% | AAS回收率/% |
| 广西平果 | 0.050  | / | 100.5 |
| 0.100  | / | 99.2 |
| LK-2 | 0.50  | / | 103.7 |
| 1.00  | / | 99.7 |
| 府谷矿 | 0.50 | / | 100.1 |
| 1.00 | / | 102.6 |
| 重庆高硫矿 | 1.00  | / | 100.0 |
| 2.00  | / | 103.2 |

杭州华城设计研究院有限公司按照起草单位提供的试验报告，对实验数据进行验证，实验结果见表16和17。

表16 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD |
| 广西平果 | 0.0063、0.0060、0.0062、0.0068、0.0063、0.0062、0.0062、0.006、0.0062、0.0057、0.0067 | 0.0062 | 0.00031 | 4.93 |
| LK-2 | 0.0233、0.0244、0.0235、0.02300.0240、0.0232、0.0242、0.02360.0228、0.0248、0.0245 | 0.0238 | 0.00066 | 2.79 |
| 府谷矿 | 0.0698、0.0648、0.0689、0.07230.0708、0.0698、0.0699、0.06710.0699、0.0689、0.0673 | 0.0690 | 0.0020 | 2.94 |
| 重庆高硫矿 | 0.0939、0.0969、0.0938．0.09350.0921、0.0914、0.0953、0.09390.0925、0.0936、0.0917 | 0.0935 | 0.0016 | 1.72 |
| 模拟样品 | 0.3620 、0.3633 、0.3483 、0.3465 0.3663、、0.3763 、0.3558 、0.3754 0.3917 、0.3850 、0.3660 | 0.367 | 0.0142 | 3.88 |

表17 回收率实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | 加标量/(μg/mL) | 回收率/% |
| 广西平果 | 0.050 | 104.3 |
| 0.100 | 98.3 |
| LK-2 | 0.50 | 99.8 |
| 1.00 | 96.1 |
| 府谷矿 | 0.50 | 103.2 |
| 1.00 | 97.5 |
| 重庆高硫矿 | 1.00 | 96.9 |
| 2.00 | 97.2 |

中铝山东有限公司研究院照样品分析步骤对我们对其提供的样品进行了测定。测定结果见表18。

表18 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD |
| 广西平果 | 0.0070、0.0070、0.0069、0.0071、 0.0070、0.0069、0.0068、0.0069、0.0071、0.0072、0.0070 | 0.006991 | 0.000114 | 1.63 |
| LK-2 | 0.0226、 0.0225、0.0226、0.0219、0.0226、0.0229、0.0225、 0.02234、0.0229、0.0236、0.0236 | 0.02273 | 0.000507 | 2.23 |
| 府谷矿 | 0.0654、 0.0663、0.0664、0.0663、 0.0654、0.0663、0.0669、0.0667、0.0663、0.0663、0.0658 | 0.0662 | 0.000476 | 0.719 |
| 重庆高硫矿 | 0.0993、 0.0971、0.0990、 0.0971、 0.0981、0.0986、0.0967、0.0950、0.0976、0.0960、0.0972 | 0.0974 | 0.001287 | 1.32 |
| 模拟样品 | 0.382、0.388、0.371、0.383、0.386、0.379、0.379、0.385、0.379、0.379、0.368 | 0.3799 | 0.006057 | 1.59 |

注：1、模拟样品：标准样品（LK-9）+0.40%氧化锂。

内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司对我们提供的5个样品进行了分析，结果见表19。

 表19 样品分析结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD |
| 广西平果 | 0.0073、0.0074、0.0073、0.0072、 0.0073、0.0073、0.0074、0.0074、0.0074、0.0074、0.0075 | 0.0074 | 0.000082 | 1.12 |
| LK-2 | 0.0256、 0.0257、0.0275、0.0275、0.0275、0.0259、0.0259、 0.0275、0.0274、0.0267、0.0263 | 0.0267 | 0.000818 | 3.07 |
| 府谷矿 | 0.0683、 0.0684、0.0680、0.0659、 0.0685、0.0651、0.0648、0.0666、0.0677、0.0679、0.0665 | 0.0671 | 0.00135 | 2.01 |
| 重庆高硫矿 | 0.0924、 0.0947、0.0947、 0.0943、 0.0941、0.0941、0.0941、0.0946、0.0946、0.0943、0.0941 | 0.0942 | 0.000642 | 0.68 |
| 模拟样品 | 0.380、0.379、0.356、0.340、0.356、0.382、0.382、0.357、0.358、0.358、0.382 | 0.366 | 0.014888 |  4.06 |

注：1、模拟样品：标准样品（LK-9）+0.40%氧化锂。

中铝矿业有限公司对不同含氧化锂含量的铝土矿样品进行分析，分析结果见表20。

表20 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果 | 平均值 | SD | RSD |
| 广西平果 | 0.0065、0.0065、0.0063、0.0070、 0.0074、0.0063、0.0065、0.0071、0.0072、0.0071、0.0073 | 0.0068 | 0.00042 | 6.11 |
| LK-2 | 0.0286、 0.0276、0.0280、0.0270、0.0281、0.0280、0.0286、 0.0288、0.0278、0.0279、0.0276 | 0.0280 | 0.00053 | 1.88 |
| 府谷矿 | 0.0676、 0.0658、0.0662、0.0673、 0.0656、0.0652、0.0688、0.0677、0.0665、0.0663、0.0693 | 0.0669 | 0.000132 | 1.97 |
| 重庆高硫矿 | 0.0930、 0.0978、0.0969、 0.0973、 0.0964、0.0938、0.0966、0.0958、0.0962、0.0962、0.0943 | 0.0958 | 0.00151 | 1.58 |
| 模拟样品 | 0.382、0.380、0.379、0.377、0.376、0.359、0.377、0.381、0.375、0.376、0.378 | 0.376 | 0.00617 | 1.64 |

在工作中，项目组将征求意见稿发送给尽可能多的分析实验室，收集对征求意见稿的反馈信息，汇总、分析意见和建议，与提出建议和意见的实验室充分沟通，完善补充修改征求意见稿。

2019年12月标准编制小组与广西分析测试研究中心、山东南山铝业有限公司等联系，对标准进行复验和复核验证。参与单位对征求意见稿和试验报告提出了一些中肯的意见和建议。截止2020年5月，起草项目组汇总上述意见和建议，对征求意见稿进行了修改，形成了预审稿。

2020年6月预审会议后，项目组和各个复验复核单位进行了沟通，对复验复核报告进行了修改，增加补充了必要的实验数据，完善了报告内容。项目组根据反馈信息和报告，补充完善了标准文本和编制说明，形成了《送审稿》和《送审稿标准说明》。

三．标准的水平分析

1 用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）

YS/T 575.28《铝土矿化学分析方法 第28部分 氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》是完全基于我国分析检测技术，国际标准和国外先进国家或组织均没有相同标准和规范。

2 国际、国外同类标准水平的对比分析

YS/T 575.28《铝土矿化学分析方法 第28部分 氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》完全基于我国分析检测技术。本标准涉及内容全面、条款详细，在制定过程中吸纳了国内最新相关技术，达到了国内先进水平。

3 现有标准及制定中标准协调配套的情况

本标准是YS/T 575 《铝土矿化学分析方法》系列有色行业标准中的一部分，是对《铝土矿化学分析方法》系列标准的补充和完善。

四．与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所规定的内容，完全满足国家法律、法规的要求。与有关的现行法律、法规和强制性国家标没有冲突。

五．标准涉及国内外专利及处置情况

本标准不涉及任何国内外专利。

六．重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七．标准作为强制性或推荐性的建议

本标准是YS/T 575 《铝土矿化学分析方法》系列有色行业标准中的一部分，建议本标准作为推荐性行业标准。

八．废止现行有关标准的建议

无建议。

九．预期效果

YS/T 575.28《铝土矿化学分析方法 第28部分 氧化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》是有色行业铝土矿中锂含量测定的主要标准也是唯一标准，是有色行业分析检测的基础标准之一。该标准的制定补充和丰富了《铝土矿石化学分析方法》分析标准，为氧化铝企业、贸易商和矿石经营企业对氧化锂的分析检测提供了统一的标准，从而减少贸易纠纷和争议。

本标准发布实施后，将进一步提高各企业对铝土矿中氧化锂含量的检测的准确性和质量控制水平，进一步完善该方法在铝土矿石利用、进口资源利用等中的作用，从而更好的和国际市场接轨，占领国际市场，保障我国的铝工业健康发展。

YS/T 575.28编制项目组

2020年9月