**YS/T 739.1**

**铝电解质元素含量的测定**

**X射线荧光光谱法**

**编制说明**

**（预审稿）**

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**

1. 工作简况

（一）任务来源

2020年11月，全国有色金属标准化技术委员会在浙江桐乡召开年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司向全体委员会提交了YS/T 739《铝电解质元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的标准修订建议，申请立项。2021年四月，全国有色金属标准化技术委员会在贵州贵阳召开会议，对本项目进行了任务落实，确定由中铝郑州有色金属研究院为标准主编单位，内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、包头铝业有限公司为主要参加单位。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

2.1主要参加单位情况

中铝郑州有色金属研究院有限公司是中国轻金属专业领域唯一的大型科研机构，依托国家轻金属质量监督检验中心主要负责我国铝镁及其合金12类77种产品的质量监督检验、产品质量评价仲裁等工作，多年来一直为行业提供技术支持服务，承担了铝行业部分分析检测等基础技术标准的起草工作。

作为本次标准主编单位，中铝郑州有色金属研究院有限公司多年来在铝电解质测方面积累了大量的实践经验，在标准编制过程中，积极主动与内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、包头铝业有限公司等一些有代表性的企业联系调研，在广泛征求意见的基础上，确定了起草思路，牵头制定合适的技术方案，认真开展了前期试验研究，完成了项目建议书、立项报告、标准文本、编制说明的编写工作。

包头铝业有限公司、中铝山西新材料有限公司积极参与实验研究工作，前期为项目提供了多种具有代表性的试验样品，并积极开展了试验研究及验证工作。本项目为仪器分析检测标准，岛津企业管理（中国）股份有限公司作为仪器制造企业，为试验研究提供了仪器分析方面的专业技术支持，并积极参加了标准的所有验证工作。内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、山东南山铝业股份有限公司积极参加了标准的验证工作，为项目提供了详实、可靠的实验数据。

2.2 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。

表1 主要起草人及工作职责

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 工作职责 |
| 刘静 | 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。 |
| 彭展、马慧侠、白万里 | 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。 |
| 崔军峰、张宁、赵伟、姚永峰、单鑫等 | 参编人员，负责样品的提供、试验研究及验证工作。 |

（三）主要工作过程

1、预研阶段：标准主编单位中铝郑州有色金属研究院有限公司（国家轻金属质量监督检验中心），多年从事铝电解质的X射线荧光光谱分析检测工作，主编人员在长期实践过程中积累了丰富的检测经验，也发现了现行标准中存在的一些不足之处。主编单位有关技术人员，在前期检测工作的基础上，深入一线企业进行调研，了解铝电解质的X射线荧光光谱分析方法应用情况，先后与内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、包头铝业有限公司等企业技术人员深入讨论了标准的技术路线与方案，并根据讨论情况，由主编单位整理与撰写，形成标准起草思路。

2、立项阶段：2020年11月，全国有色金属标准化技术委员会在浙江桐乡召开年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司向全体委员会提交了YS/T 739《铝电解质元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的标准修订的项目建议书、立项报告、标准草案等材料，申请立项，经全体委员会议讨论及投票，结论为同意立项。2021年四月，全国有色金属标准化技术委员会在贵州贵阳召开会议，对本项目进行了任务落实，确定由中铝郑州有色金属研究院为标准主编单位，内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、岛津企业管理（中国）股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、中铝山西新材料有限公司、包头铝业有限公司为主要参加单位。

3、起草阶段：根据2021年四月贵阳会议任务落实情况，中铝郑州有色金属研究院有限公司向有关单位征集意见和建议，确定了技术路线及试验方案，形成标准文本《征求意见稿》。编制组根据《征求意见稿》确定的技术路线及试验方案，广泛收集具有代表性的试验样品，启动试验验证工作。

4、审查阶段

5、报批阶段

**二、** 标准编制原则

1）根据国内外客户的检测要需求，以满足我国铝电解质检测使用需要为原则，不断提高标准的适用性；

2）根据铝电解质分析检测的现状，对现有技术方案进行优化，力求做到标准所规定的方法简便、快速、精密度高；

3）完全按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

修订后的标准在技术路线方面将更加完善，能够更好的适应当前铝工业的生产和使用需要，为我国铝工业的良好发展打下基础。

三、标准主要内容的确定及主要试验和验证情况分析

3.1标准主要内容的确定

在前期调研和实践的基础上，确立了本标准的主要内容。

本标准规定了铝电解质中元素含量的测定方法。本标准适用于铝电解质中元素含量的测定。测定范围见表2。

表2 测定的元素种类及范围

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素种类 | 含量范围/% | 元素种类 | 含量范围/% |
| F | 48.00～56.00 | K | 0.10～2.50 |
| Al | 11.00～18.00 | Mg | 0.20～1.00 |
| Na | 20.00～35.00 | SiO2 | 0.010～0.50 |
| Ca | 0.10～5.00 | Fe2O3 | 0.010～0.25 |

除结构调整和编辑性改动外，本标准主要技术变化如下：

1、删除了铝电解质分子比的测定；

2、删除了氧元素及Al2O3的测定；

3、增加了F、Al、Na、K、SiO2、Fe2O3六种元素的测定；

4、压片方法由直接压制修改为硼酸镶边垫底压制；

5、增加了“样品的保存”、“测量条件”、“校准”三部分的内容；

6、修改细化了“测定”部分；

1. 7、修改细化了“分析结果的计算与表述”。

3.2主要试验和验证情况分析

**3.2.1试剂**

无水乙醇(分析纯)；硼酸（分析纯）。

**3.2.2仪器**

波长色散X射线荧光光谱仪：端窗铑靶X射线管；震动磨及碳化钨研钵；半自动压样机：可提供10MPa以上压力；分析天平：实际分度值为0.0001g。

**3.2.3 条件试验**

**3.2.3.1无水乙醇添加量的影响**

无水乙醇是一种常用的研磨助剂，有助于粉体颗粒的分散，降低粉体粒度，减少粉体在料钵中的粘附，有助于样片成型，因此在X射线荧光光谱分析中常将无水乙醇作为研磨助剂，实验考查了无水乙醇添加量对研磨的影响。

用编号为DX-5120样品进行试验。称取10.00g样品，分别滴加O滴、5滴无水乙醇、10滴无水乙醇、15滴无水乙醇，均研磨20S，观察研磨过程中样品在料钵中的粘附情况，并取一小部分研磨后的样品用激光粒度仪测试粒度，剩余样品取适量，以硼酸镶边垫底，压制成测量样片，测量各元素的荧光计数率。其中岛津仪器公司进行了粒度和荧光计数率测试，霍煤鸿骏铝电公司进行荧光计数率测试。测量结果见表1-表5。

**表1 无水乙醇添加量对样品粒度的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 无水乙醇添加量 | 粒度/μm | | | |
| D10 | D50 | D90 | D99 |
| 0滴 | 0.97 | 10.06 | 94.67 | 178.31 |
| 5滴 | 0.63 | 2.65 | 12.28 | 34.18 |
| 10滴 | 0.63 | 2.64 | 17.37 | 117.77 |
| 15滴 | 0.59 | 2.50 | 14.62 | 78.83 |

**表2 无水乙醇添加量对样品粒度的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 无水乙醇添加量 | 粒度/μm | | | |
| D10 | D50 | D90 | D99 |
| 0滴 | 1.28 | 16.18 | 43.72 | 75.67 |
| 5滴 | 0.81 | 14.34 | 43.50 | 75.18 |
| 10滴 | 1.03 | 15.09 | 45.46 | 80.02 |
| 15滴 | 0.75 | 13.76 | 45.22 | 81.47 |

**表3 无水乙醇添加量对各元素荧光计数率的影响(郑研院)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/s | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 0滴 | 无法压制成型 | | | | | | | |
| 5滴 | 90.5098 | 64.3477 | 272.1823 | 0.0387 | 4.3106 | 46.2639 | 18.3878 | 7.5898 |
| 10滴 | 89.2802 | 64.0279 | 270.0889 | 0.0357 | 4.3035 | 46.6659 | 18.2389 | 7.4807 |
| 15滴 | 89.3185 | 64.1516 | 270.5521 | 0.0388 | 4.2654 | 46.6268 | 18.3191 | 7.5277 |

**表4 无水乙醇添加量对各元素荧光计数率的影响（霍煤鸿骏）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/s | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 0滴 | 无法压制成型 | | | | | | | |
| 5滴 | 38.4513 | 39.7489 | 146.8833 | 0.1787 | 0.9463 | 59.9090 | 41.9899 | 3.1976 |
| 10滴 | 38.2936 | 39.4053 | 146.5442 | 0.1753 | 0.9451 | 59.6085 | 41.9207 | 3.1916 |
| 15滴 | 38.3067 | 39.3450 | 144.8445 | 0.1740 | 0.9097 | 60.1957 | 41.9408 | 3.1942 |

**表5 无水乙醇添加量对各元素荧光计数率的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨  时间/S | 计数率/Kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 0滴 | 167.701 | 256.048 | 353.732 | 1.009 | 4.773 | 171.896 | 117.389 | 3.720 |
| 5滴 | 191.055 | 262.304 | 368.104 | 0.274 | 3.291 | 174.352 | 118.285 | 3.856 |
| 10滴 | 189.283 | 261.258 | 367.095 | 0.162 | 2.777 | 174.331 | 118.408 | 3.776 |
| 15滴 | 190.000 | 263.751 | 370.346 | 0.182 | 2.675 | 175.534 | 118.720 | 3.816 |

试验结果表明:添加5滴和10滴乙醇时，样品轻微粘附料钵；添加15滴乙醇时，样品在料钵中有粘附、结块现象。粒度测量结果表明：在相同的研磨时间内，加入无水乙醇可降低样品的粒度，但无水乙醇加入量对粒度影响不大。荧光计数率测量结果表明：不添加无水乙醇时，样品成型性能较差，无法压制成型，在相同的研磨时间下，添加无水乙醇后，样品可压制成型，从计数率测量结果来看，无水乙醇的添加量对计数率略有影响，添加5滴时，各元素的计数率略微偏高。综合考虑，选择5滴无水乙醇为合适的添加量。

**3.2.3.2 研磨时间的影响**

用编号为DX-5120的样品进行试验。准备六个洁净的称量瓶，分别称取10.00g样品于称量瓶中，将已称量的试样均匀的铺于碳化钨研钵底部，将5滴无水乙醇均匀滴加于试料表面，分别用振动磨研磨20S、40S、60S、80S、100S、120S。研磨后观察试样在研钵中的粘附情况，，取一小部分研磨后的试样用激光粒度仪测试粒度，剩余试样取适量，以硼酸镶边垫底，压制成测量样片，测量各元素的荧光计数率。其中岛津仪器公司进行了粒度和荧光计数率测试，霍煤鸿骏铝电公司进行荧光计数率测试。测量结果见表6-表10。

**表6 研磨时间对样品粒度的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/s | 粒度/μm | | | |
| D10 | D50 | D90 | D99 |
| 20 | 0.62 | 2.54 | 10.41 | 28.58 |
| 40 | 0.69 | 2.27 | 5.98 | 11.12 |
| 60 | 0.67 | 2.06 | 5.23 | 9.88 |
| 80 | 0.64 | 1.89 | 4.57 | 7.80 |
| 100 | 0.63 | 1.82 | 4.37 | 7.78 |
| 120 | 0.62 | 1.70 | 4.22 | 7.54 |

**表7 研磨时间对各样品粒度的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/S | 粒度/μm | | | |
| D10 | D50 | D90 | D99 |
| 20 | 0.81 | 14.35 | 43.50 | 75.18 |
| 40 | 0.62 | 8.28 | 26.94 | 48.57 |
| 60 | 0.53 | 5.14 | 21.29 | 41.22 |
| 80 | 0.46 | 3.51 | 17.51 | 31.84 |
| 100 | 0.41 | 2.84 | 20.84 | 40.86 |
| 120 | 0.41 | 2.40 | 15.86 | 30.74 |

**表8 研磨时间对各元素荧光计数率的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/s | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 20 | 91.0353 | 64.2629 | 272.8313 | 0.0494 | 4.2217 | 46.0379 | 18.4002 | 7.4727 |
| 40 | 90.7844 | 64.8503 | 275.4344 | 0.0433 | 4.3099 | 45.3923 | 18.3409 | 7.1107 |
| 60 | 90.6294 | 65.3642 | 276.9009 | 0.0394 | 4.3682 | 45.0180 | 18.4279 | 6.8292 |
| 80 | 90.0587 | 65.3034 | 277.3054 | 0.0435 | 4.3155 | 44.9447 | 18.3004 | 6.6704 |
| 100 | 89.1263 | 65.0610 | 276.1727 | 0.0423 | 4.5573 | 44.8520 | 18.3075 | 6.5199 |
| 120 | 89.0807 | 65.6183 | 275.6205 | 0.0453 | 4.3141 | 44.6552 | 18.3677 | 6.5340 |

**表9 研磨时间对各元素荧光计数率的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/S | 计数率/Kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 20 | 192.255 | 262.394 | 368.040 | 0.274 | 3.091 | 174.302 | 118.235 | 3.856 |
| 40 | 190.532 | 265.541 | 373.683 | 0.168 | 2.820 | 169.530 | 118.786 | 3.694 |
| 60 | 191.230 | 267.345 | 376.262 | 0.153 | 2.699 | 167.233 | 119.137 | 3.59 |
| 80 | 190.711 | 266.200 | 375.698 | 0.137 | 2.676 | 166.400 | 119.057 | 3.461 |
| 100 | 190.443 | 267.282 | 378.513 | 0.133 | 2.727 | 166.544 | 118.983 | 3.362 |
| 120 | 190.768 | 267.815 | 378.718 | 0.139 | 2.651 | 165.363 | 119.183 | 3.357 |

**表10 研磨时间对各元素荧光计数率的影响（霍煤鸿骏）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 研磨时间/s | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 20 | 38.3904 | 39.4187 | 146.6081 | 0.1767 | 0.9086 | 59.3509 | 42.1158 | 3.2529 |
| 40 | 38.3713 | 39.7324 | 148.7978 | 0.1731 | 0.9381 | 60.0275 | 42.1788 | 3.2617 |
| 60 | 38.3153 | 39.7508 | 148.8711 | 0.1619 | 0.9032 | 58.7337 | 42.2018 | 3.1257 |
| 80 | 38.2867 | 39.6833 | 149.9324 | 0.1681 | 0.9623 | 58.8685 | 42.1089 | 3.1463 |
| 100 | 38.2333 | 39.7928 | 149.9960 | 0.1677 | 0.9439 | 58.9194 | 42.1390 | 3.1289 |
| 120 | 38.2188 | 39.8301 | 151.3179 | 0.1641 | 0.9389 | 58.2747 | 42.3540 | 3.1626 |

试验结果表明：试样在20s至120s的研磨过程中均为轻微粘附研钵，研钵较易清洗。粒度测量结果表明：当研磨时间至80S后，再延长研磨时间，样品粒度减小缓慢。荧光计数率测量结果表明：随着研磨时间的延长，F元素的计数率呈逐渐降低的趋势；Al元素、Na元素计数率逐渐增加，在80S后计数率趋于稳定；Si、Fe、Ca、K、Mg等元素在80S后计数率变化也较小。综合考虑，确定80S至100S为合适的样品研磨时间。

**3.2.3.3 样片压制厚度对结果的影响试验**

任一研磨后样品，分别称取1g、2g、3 g、4 g、5 g样品，以硼酸镶边垫底，压制成不同厚度的样片，测量各元素荧光计数率。其中岛津仪器公司进行了试验验证，测量结果见表11-表12。

**表11样片压制厚度对各元素计数率的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品用量/g | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 1 | 89.6275 | 81.6277 | 135.4939 | 1.0687 | 12.4240 | 12.3841 | 0.7161 | 2.6288 |
| 2 | 89.5456 | 81.9157 | 135.6331 | 1.0623 | 12.3607 | 12.3835 | 0.7034 | 2.6563 |
| 3 | 89.8270 | 81.7431 | 135.6358 | 1.0661 | 12.3494 | 12.3135 | 0.7151 | 2.6258 |
| 4 | 89.7290 | 81.9819 | 135.8310 | 1.0606 | 12.4130 | 12.3876 | 0.7055 | 2.6576 |
| 5 | 89.1607 | 81.8550 | 135.2943 | 1.0680 | 12.5270 | 12.3451 | 0.7102 | 2.6318 |

**表12 样片压制厚度对各元素计数率的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品用量/g | 计数率/Kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 1 | 190.243 | 267.382 | 378.113 | 0.143 | 2.767 | 166.544 | 118.683 | 3.462 |
| 2 | 190.32 | 267.365 | 378.202 | 0.137 | 2.735 | 166.734 | 118.271 | 3.472 |
| 3 | 189.965 | 267.522 | 378.365 | 0.135 | 2.751 | 166.652 | 118.452 | 3.468 |
| 4 | 190.402 | 267.135 | 378.463 | 0.138 | 2.742 | 166.686 | 118.732 | 3.458 |
| 5 | 190.367 | 267.438 | 378.503 | 0.142 | 2.738 | 166.783 | 118.602 | 3.465 |

**表13样片压制厚度对各元素计数率的影响（霍煤鸿骏）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品用量/g | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 3 | 38.3243 | 49.6980 | 141.6308 | 4.6650 | 2.2389 | 16.3067 | 2.1311 | 2.2151 |
| 4 | 38.2349 | 50.4500 | 141.7218 | 4.6571 | 2.2572 | 16.4077 | 2.2966 | 2.2571 |
| 5 | 38.3326 | 49.7719 | 141.6934 | 4.6818 | 2.2356 | 16.4686 | 2.1352 | 2.2003 |
| 6 | 38.3618 | 50.4813 | 141.7072 | 4.6935 | 2.2622 | 16.5007 | 2.2182 | 2.2439 |

测量数据表明：各元素的荧光计数率没有呈现出明显的变化规律，为正常范围的波动，因此样品压制厚度对测量结果无明显的影响。

**3.2.3.4重复测量对结果的影响试验**

将任一压制后的样片，连续重复测量11次，考察重复测量对各元素荧光计数率的影响。其中岛津仪器公司和霍煤鸿骏铝电公司进行了验证工作。测量结果见表14-表16。

**表14 重复测量对各元素计数率的影响（郑研院）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 1 | 90.2011 | 82.0378 | 135.8703 | 1.0908 | 12.4130 | 12.3730 | 0.7184 | 2.6643 |
| 2 | 87.8195 | 81.7355 | 134.6695 | 1.0934 | 12.3550 | 12.4070 | 0.7104 | 2.6415 |
| 3 | 85.8601 | 81.4176 | 134.0527 | 1.0899 | 12.3693 | 12.3952 | 0.7111 | 2.6381 |
| 4 | 84.2020 | 81.1023 | 133.1736 | 1.0987 | 12.4049 | 12.3972 | 0.7015 | 2.6247 |
| 5 | 82.9590 | 80.9091 | 132.6296 | 1.0987 | 12.3915 | 12.3586 | 0.7092 | 2.6005 |
| 6 | 81.6986 | 80.8452 | 132.1425 | 1.1122 | 12.3944 | 12.3823 | 0.7071 | 2.6106 |
| 7 | 80.8049 | 80.5787 | 131.6381 | 1.1065 | 12.3923 | 12.3566 | 0.7034 | 2.6269 |
| 8 | 79.8890 | 80.5157 | 131.4310 | 1.0957 | 12.3941 | 12.3611 | 0.7017 | 2.5749 |
| 9 | 79.0721 | 80.2361 | 130.9343 | 1.1040 | 12.3770 | 12.4163 | 0.7158 | 2.5725 |
| 10 | 78.3028 | 80.2258 | 130.6725 | 1.1139 | 12.3854 | 12.2972 | 0.6964 | 2.5921 |
| 11 | 77.5589 | 80.1494 | 130.3343 | 1.1167 | 12.3603 | 12.3523 | 0.7173 | 2.5759 |

**表15 重复测量对各元素计数率的影响（岛津）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 1 | 190.243 | 267.382 | 378.113 | 0.153 | 2.767 | 166.785 | 118.583 | 3.562 |
| 2 | 189.432 | 266.865 | 377.202 | 0.149 | 2.755 | 166.734 | 118.471 | 3.482 |
| 3 | 188.865 | 265.722 | 376.565 | 0.145 | 2.751 | 166.652 | 118.452 | 3.468 |
| 4 | 187.982 | 264.935 | 375.863 | 0.148 | 2.742 | 166.586 | 118.332 | 3.448 |
| 5 | 187.367 | 264.338 | 375.203 | 0.142 | 2.738 | 166.483 | 118.502 | 3.435 |
| 6 | 186.785 | 263.785 | 374.756 | 0.147 | 2.732 | 166.512 | 118.385 | 3.503 |
| 7 | 186.108 | 263.066 | 374.012 | 0.138 | 2.743 | 166.448 | 118.402 | 3.421 |
| 8 | 185.386 | 262.432 | 373.265 | 0.139 | 2.737 | 166.567 | 118.335 | 3.425 |
| 9 | 184.876 | 261.886 | 372.758 | 0.141 | 2.74 | 166.475 | 118.383 | 3.418 |
| 10 | 184.018 | 261.198 | 371.985 | 0.142 | 2.736 | 166.523 | 117.856 | 3.439 |
| 11 | 183.235 | 260.375 | 371.285 | 0.145 | 2.745 | 166.457 | 118.211 | 3.406 |

**表16 重复测量对各元素计数率的影响（霍煤鸿骏）**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | 计数率/kcps | | | | | | | |
| F | Al | Na | Si | Fe | Ca | K | Mg |
| 1 | 37.5497 | 39.4250 | 146.5996 | 0.1484 | 0.9388 | 58.4773 | 42.0074 | 3.1053 |
| 2 | 37.4062 | 39.3623 | 146.6461 | 0.1492 | 0.9410 | 58.4221 | 42.0419 | 3.1325 |
| 3 | 37.5838 | 39.3897 | 146.6158 | 0.1524 | 0.9371 | 58.4587 | 42.0560 | 3.0985 |
| 4 | 37.4831 | 39.4202 | 146.5973 | 0.1515 | 0.9329 | 58.5207 | 42.0515 | 3.0945 |
| 5 | 37.3760 | 39.3949 | 146.6440 | 0.1505 | 0.9314 | 58.4703 | 42.0063 | 3.0738 |
| 6 | 37.4032 | 39.3651 | 146.5747 | 0.1512 | 0.9250 | 58.5256 | 41.9398 | 3.1367 |
| 7 | 37.3250 | 39.3988 | 146.5757 | 0.1514 | 0.9290 | 58.3848 | 41.9548 | 3.1145 |
| 8 | 37.3928 | 39.3694 | 146.5657 | 0.1513 | 0.9300 | 58.4626 | 41.9086 | 3.0835 |
| 9 | 37.4259 | 39.3668 | 146.6129 | 0.1505 | 0.9312 | 58.3833 | 42.0141 | 3.0999 |
| 10 | 37.2972 | 39.3897 | 146.4470 | 0.1537 | 0.9208 | 58.4688 | 42.0444 | 3.1137 |
| 11 | 37.3157 | 39.3919 | 146.4934 | 0.1530 | 0.9353 | 58.4645 | 42.0989 | 3.1506 |

从测量结果来看，郑研院与岛津的测量结果具有相同的规律，即随着测量次数的增加，主量元素F、Al、Na的计数率呈现出显著的下降趋势，微量元素受影响较小，但霍煤鸿骏的测量结果不同，各元素的计数率没有随着测量次数的增加呈现出显著的变化规律。但考虑到标准的严谨性要求，仍认为样片不可重复测量，以减少重复测量引起的误差。

3.2.4 工作曲线的建立

**3.2.4.1 标准样品**

GDJ-1、GDJ-3、GDJ-5、GDJ-6、GDJ-7、GFC-1、GFC-2、GFC-3、GFC-4、GFC-5、GFC-6。

**3.2.4.2 样片制备方法**

称取约10g试样于称量瓶中，将试样均匀的铺于碳化钨研钵底部，将5滴无水乙醇滴加于试料表面不同位置，用震动磨研磨80S~100S（在80S~100S时间范围内选择一个研磨时间即可，本次试验使用的研磨时间为100s）。将研磨好的试料用硼酸镶边垫底，在压片机上加压至10MPa，保压30S，取出样片，进行修边，用洗耳球吹去附着粉末后，保存在干燥器中备用。

**3.2.4.3 工作曲线的建立**

将4.1所列标准样品按4.2所述方法制备成测量样片，其中GFC-4作为准确度验证用标准样品，不参与工作曲线绘制。

根据X射线荧光光谱仪配置，选择合适的测量条件，建立工作曲线，允许使用校准方程进行校正。

**3.2.4.4 方法准确性验证**

以标准样品GFC-4和提供的ZY-36作为未知样品验证方法的准确度情况，测量结果与标准值的结果对比见表17。

表17方法准确度验证

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  样品名称 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| GFC-4 | 标准值 | 53.20 | 13.16 | 30.26 | 0.39 | 0.033 | 0.36 | / | / |
| 郑研院 | 52.96 | 12.99 | 30.25 | 0.38 | 0.038 | 0.41 | / | / |
| 岛津 | 53.33 | 12.99 | 30.02 | 0.38 | 0.033 | 0.39 | / | / |
| 霍煤鸿骏 | 53.14 | 12.92 | 30.29 | 0.38 | 0.037 | 0.38 | / | / |
| ZY-36 | 标准值 | 53.37 | 14.73 | 25.06 | 0.022 | 0.020 | 3.03 | 1.50 | 0.31 |
| 郑研院 | 53.04 | 14.72 | 24.77 | 0.020 | 0.018 | 2.93 | 1.47 | 0.30 |
| 岛津 | 53.50 | 14.79 | 24.91 | 0.021 | 0.019 | 2.97 | 1.49 | 0.30 |
| 霍煤鸿骏 | 53.17 | 14.78 | 24.79 | 0.020 | 0.018 | 2.99 | 1.48 | 0.30 |
| 南山铝业 | 52.67 | 14.72 | 24.70 | 0.022 | 0.018 | 2.88 | 1.54 | 0.33 |

从标准值与测量值的差值来看，测量值与标准值吻合度较高，说明方法准确性良好，可以进行样品测量。

3.2.5 方法精密度试验

将6个验证样品SXX-1、ZY-6、ZY-52、DX-1340、SG-3 、DZ-33，按3.2.4.2所述方法每个样品研磨9次，取适量研磨后的样品压制成测量样片，使用3.2.4.3建立的工作曲线进行测量，测量结果见表18～表23。

**表18 SXX-1的方法精密度测量结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 52.05 | 11.80 | 30.51 | 0.202 | 0.037 | 1.813 | 1.291 | 0.187 |
| 标准偏差 | 0.041 | 0.040 | 0.061 | 0.0025 | 0.0008 | 0.0037 | 0.0042 | 0.0029 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 51.74 | 11.84 | 30.11 | 0.243 | 0.036 | 1.861 | 1.230 | 0.190 |
| 标准偏差 | 0.094 | 0.031 | 0.136 | 0.003 | 0.0003 | 0.0074 | 0.0096 | 0.0003 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 52.51 | 12.27 | 30.1 | 0.206 | 0.038 | 1.802 | 1.325 | 0.155 |
| 标准偏差 | 0.068 | 0.047 | 0.07 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.005 | 0.002 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 52.28 | 11.61 | 30.66 | 0.203 | 0.037 | 1.834 | 1.306 | 0.185 |
| 标准偏差 | 0.071 | 0.047 | 0.097 | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.004 | 0.003 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

**表19 ZY-6的方法精密度测量结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 52.55 | 14.93 | 26.10 | 0.023 | 0.090 | 3.16 | 0.234 | 0.326 |
| 标准偏差 | 0.031 | 0.032 | 0.067 | 0.0007 | 0.0014 | 0.011 | 0.0038 | 0.0021 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 52.25 | 14.74 | 26.00 | 0.027 | 0.090 | 3.10 | 0.229 | 0.317 |
| 标准偏差 | 0.067 | 0.041 | 0.082 | 0.0003 | 0.0005 | 0.014 | 0.003 | 0.0047 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 53.48 | 14.86 | 25.98 | 0.025 | 0.095 | 3.178 | 0.241 | 0.328 |
| 标准偏差 | 0.072 | 0.055 | 0.084 | 0.001 | 0.001 | 0.007 | 0.002 | 0.004 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 52.62 | 14.91 | 25.87 | 0.023 | 0.091 | 3.181 | 0.235 | 0.325 |
| 标准偏差 | 0.092 | 0.035 | 0.065 | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.001 | 0.001 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

表20 ZY-52的方法精密度测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 53.27 | 12.15 | 26.87 | 0.135 | 0.039 | 2.787 | 1.260 | 0.500 |
| 标准偏差 | 0.034 | 0.090 | 0.142 | 0.002 | 0.000 | 0.008 | 0.004 | 0.004 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 53.04 | 12.18 | 26.97 | 0.139 | 0.036 | 2.713 | 1.34 | 0.500 |
| 标准偏差 | 0.059 | 0.031 | 0.06 | 0.003 | 0.0004 | 0.008 | 0.012 | 0.005 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 53.70 | 12.75 | 27.06 | 0.136 | 0.040 | 2.793 | 1.293 | 0.508 |
| 标准偏差 | 0.083 | 0.039 | 0.159 | 0.001 | 0.0000 | 0.005 | 0.002 | 0.002 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 53.19 | 12.37 | 27.11 | 0.131 | 0.039 | 2.806 | 1.26 | 0.501 |
| 标准偏差 | 0.075 | 0.053 | 0.067 | 0.002 | 0.0007 | 0.004 | 0.002 | 0.003 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

表21 DX-1340的方法精密度测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 54.24 | 12.48 | 26.13 | 0.020 | 0.013 | 2.59 | 1.28 | 0.41 |
| 标准偏差 | 0.053 | 0.090 | 0.134 | 0.0058 | 0.0004 | 0.012 | 0.007 | 0.004 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 54.29 | 12.41 | 25.8 | 0.019 | 0.016 | 2.59 | 1.31 | 0.40 |
| 标准偏差 | 0.107 | 0.03 | 0.108 | 0.002 | 0.0008 | 0.01 | 0.006 | 0.003 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 54.37 | 13.09 | 26.19 | 0.015 | 0.015 | 2.602 | 1.32 | 0.404 |
| 标准偏差 | 0.071 | 0.038 | 0.123 | 0.001 | 0 | 0.004 | 0.003 | 0.003 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 54.13 | 12.62 | 26.17 | 0.015 | 0.012 | 2.62 | 1.305 | 0.402 |
| 标准偏差 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.001 | 0.0009 | 0.008 | 0.01 | 0.004 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

表22 SG-3的方法精密度测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 50.85 | 16.91 | 24.23 | 0.086 | 0.236 | 1.15 | 1.00 | 0.19 |
| 标准偏差 | 0.126 | 0.059 | 0.051 | 0.0037 | 0.0082 | 0.006 | 0.003 | 0.002 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 50.71 | 16.59 | 24.54 | 0.090 | 0.21 | 1.14 | 1.04 | 0.21 |
| 标准偏差 | 0.118 | 0.05 | 0.12 | 0.001 | 0.0083 | 0.003 | 0.009 | 0.004 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 53.93 | 16.39 | 24.36 | 0.090 | 0.193 | 1.144 | 1.044 | 0.175 |
| 标准偏差 | 53.80 | 16.35 | 24.55 | 0.087 | 0.199 | 1.145 | 1.047 | 0.178 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 50.67 | 16.72 | 24.43 | 0.084 | 0.227 | 1.165 | 1.022 | 0.193 |
| 标准偏差 | 0.091 | 0.059 | 0.037 | 0.0012 | 0.0056 | 0.0047 | 0.0042 | 0.0017 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

表23 DZ-33的方法精密度测量结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素种类  单位、项目 | | F | Al | Na | SiO2 | Fe2O3 | Ca | K | Mg |
| (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 53.66 | 14.79 | 26.22 | 0.276 | 0.076 | 0.58 | 0.07 | 0.12 |
| 标准偏差 | 0.065 | 0.126 | 0.158 | 0.0073 | 0.0009 | 0.002 | 0.001 | 0.001 |
| 南山  铝业 | 平均值 | 52.99 | 14.33 | 26.57 | 0.28 | 0.082 | 0.56 | 0.07 | 0.12 |
| 标准偏差 | 0.083 | 0.05 | 0.116 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.03 |
| 岛津  仪器 | 平均值 | 54.41 | 14.47 | 26.17 | 0.274 | 0.062 | 0.568 | 0.067 | 0.075 |
| 标准偏差 | 0.29 | 0.475 | 0.907 | 0.011 | 0.001 | 0.017 | 0.004 | 0.01 |
| 霍煤  鸿骏 | 平均值 | 53.51 | 14.97 | 26.47 | 0.272 | 0.074 | 0.573 | 0.07 | 0.116 |
| 标准偏差 | 0.110 | 0.070 | 0.080 | 0.0060 | 0.0011 | 0.0040 | 0.0020 | 0.0020 |
| 重复性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 再现性限 | |  |  |  |  |  |  |  |  |

精密度试验表明，各元素测量的极差，标准偏差和2.8倍标准偏差均在可接受范围内，方法具备良好的精密度。

3.3 结论

采用本实验方案可快速测量电解质中的F、Al、Na、SiO2、Fe2O3、Ca、K、Mg元素含量，试验方案合理，方法准确度良好，精密度良好，推荐使用本方案作为YS/T 739.1《铝电解质化学分析方法 第1部分 元素含量的测定 X射线荧光光谱法》的测量方案。

四、标准中涉及专利情况

本标准不涉及专利问题。

五、预期达到的社会效益等情况

（一）项目的必要性简述

金属铝是当前用途十分广泛的金属，广泛应用于建筑、交通运输车辆、航空航天等，为世界第二大类金属，世界铝产量从1956年开始就一直居有色金属之首。目前金属铝的生产普遍采用采用冰晶石-氧化铝融盐电解法，铝电解质就是由冰晶石 (Na3AlF6)、氧化铝(Al2O3)和其他氟化盐类(如AlF3、CaF2、MgF2、LiF)组成的熔融体。作为铝电解生产过程中重要的中间物质，铝电解质的化学成分组成与铝电解的生产运行直接相关，而随着电解过程的进行，其化学成分组成也在不断发生变化，因此在铝电解生产过程中及时准确掌握电解质中各化学组分的含量，对指导铝电解生产有着重要的实践意义。

X射线荧光光谱仪是一种现代化的高效率分析检测仪器，具有分析速度快，制样简单，一次测量可得到多种物质含量等优点。目前，有众多企业采用X-射线荧光光谱法来测定电解质中物质的含量，因此，十分有必要对铝电解质的X射线荧光光谱测定方法进行规范和统一，以更好的推动我国铝工业的优良发展。在此应用需求的背景下，2010年制定了行业标准YS/T 739《铝电解质分子比及主要成分的测定 X射线荧光光谱法》，但现行标准中关于铝电解质中分子比及主要成分的测定方法适用性并不强，分析步骤、测试过程等部分的描述过于简单，对标准样品的要求，仪器漂移校正等方面均没有提及，标准文本在整体内容上严谨性不够；氧属于超轻元素，元素的荧光产额较低，且电解质中的氧化物含量不高，势必造成荧光计数误差较大，而粉末压片法的粒度效应、物相效应以及样片表面的光滑程度对氧的测量均有较大影响，在实践中使用测量氧元素的方法来计算电解质中氧化铝含量，也经常无法得到准确的氧化铝含量及铝电解质的分子比，因此有必要对现行标准进行修订，增加电解质中常规元素F、Al、Na、Ca、Mg、K、SiO2、Fe2O3含量的测量，删除分子比及氧元素的测定。

修订后的标准进一步完善我国铝电解质分析检测标准体系，对提高铝电解质元素含量检测的准确度具有重要的意义。

（二）项目的可行性简述

本次修订增加电解质中常规元素F、Al、Na、Ca、Mg、K、SiO2、Fe2O3含量的测量，删除分子比及氧元素的测定，并对分析步骤和测量方法进行了技术方面的修改与完善，修订后的方法能够准确、快速测量铝电解质中多种物质的含量，经前期调研及试验证明，本标准方案切实可行。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后产生的经济效益和社会效益

国际上及其他发达国家均没有相应的X射线荧光光谱法法测定铝电解质中的元素含量的标准。国内标准为YS/T 739《铝电解质分子比及主要成分的测定 X射线荧光光谱法》，但该标准方法内容过于简单，且实用性不强，需要进一步修订和补充完善。修订后的标准进一步规范和完善了我国冰晶石分析检测标准体系，对提高冰晶石元素含量检测的准确度具有重要的意义。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

本标准未采用国际标准和国外先进标准。

七、与现行相关法律、法规、规章、及相关标准，特别是强制性国家标准的协调配套情况。

本标准属于有色金属标准体系。本标准完全符合国家法律、法规的有关的要求；在技术要求、试验方法等方面与国内相关标准协调一致；标准的格式和表达方式等方面完全执行了现行的国家标准和有关法规，符合GB/T 1.1的有关要求。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见。

九、标准性质的建议说明

根据标准化法和有关规定，建议该标准为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

1、组织措施：建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向铝电解企业以及有关的检测机构宣贯本标准。建议本标准尽快发布，各相关单位及科研院所尽快开始执行本标准。建议由国家标准化管理委员会轻金属标准化委员会组织贯彻本标准的相关活动，利用各种条件，如工作组活动、标委会管理及活动、标准化技术期刊刊登、相关官网上发布等。

2、技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。对于标准使用过程中容易出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3.过渡办法：建议本标准批准发布6个月后实施。

十一、废止现行相关标准的建议

在本标准发布实施之日起，代替YS/T 739-2010《铝电解质分子比及主要成分的测定 X射线荧光光谱法》。

十二、其他应予以说明的事项

无。

《铝电解质化学分析方法》编制组

2022年6月