**冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分钠含量的测定**

**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

2022-08

编制说明

一工作简况

（一）任务来源

根据2020年8月全国有色金属标准化技术委员会有色标委[2020]61号文件征集标准项目计划的通知要求，提交YS/T273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订计划。

2021年4月20日～22日，全国有色金属标准化技术委员会在贵州省贵阳市召开了有色金属标准项目论证工作会议，对YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了讨论和制订任务落实。

2022年7月，根据工信部《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函[2022]158号），由中铝郑州有色金属研究院有限公司负责修订YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》，项目计划号：2022-0800T-YS。

（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。

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，就冰晶石中钠含量测定的火焰原子吸收光谱法的具体操作步骤，如钠元素的检测范围、冰晶石前处理方法、以及钠的分析线等细节问题进行问卷调查，充分了解了行业内各单位AAS法测定冰晶石中钠元素的检测方法及该方法的一些细节问题。根据国家轻金属质量检验检测中心以往对冰晶石化学成分分析的经验和数据，确定了修订过程中钠测定的含量范围、前处理方法等细节问题，筛选出五个不同梯度范围的冰晶石样品，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。

参编单位包括多氟多新材料股份有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限公司、通标标准技术服务（天津）有限公司、广东省科学院工业分析检验中心、昆明冶金研究院有限公司七家单位。2021年8月主编单位将5组样品分别邮寄到各单位进行复验工作，2022年3月各单位陆续反馈复验复核报告。3月中旬预审会之后，山东南山铝业公司主动与主编单位联系，并承担验证预审会中参编单位提出的钠330.2nm作为分析线的建议部分实验。

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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 起草人 | 单位 | 工作职责 |
| 张莹莹、吴豫强、薛宁、赵淋 | 中铝郑州有色金属研究院有限公司 | 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；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。 |
|  | 多氟多新材料股份有限公司 | 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。 |
|  | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 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。 |
|  | 山东南山铝业股份有限公司 | 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。 |
|  | 长沙矿冶院检测技术有限公司 | 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。 |
|  | 通标标准技术服务（天津）有限公司 | 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。 |
|  | 广东省科学院工业分析检验中心 | 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。 |
|  | 昆明冶金研究院有限公司 | 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。 |

（三）主要工作过程

3.1 预研阶段

2020年3月在对多家在使用该标准的单位的调研中发现，YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》在使用的过程中存在问题较多，特别是样品前处理步骤，采用的硫酸溶解样品，而硫酸在冒烟过程不好控制，且标准中提到的沙浴加热过程时间太长，实际日常分析中各单位已经不再使用沙浴加热硫酸冒烟的方法前处理样品：

1. 随着冰晶石生产工艺不断进步，以及原材料质量发生较大变化，冰晶石产品中钠含量的测定范围已经不能满足各企业生产产品的检测需求，钠元素的测定范围需要拓展；
2. 在日常的分析工作中发现，样品前处理过程中，高氯酸溶样赶氟效果比硫酸更好些，因为高氯酸沸点较低（203℃），硫酸沸点较高（340℃），硫酸在冒烟过程中易溅失，不好控制，相比之下高氯酸冒烟时较稳定，更易加热驱赶，并且其盐类容易溶解，因此样品前处理过程建议由硫酸-盐酸溶解样品修改为高氯酸-盐酸溶解样品；
3. “质量保证与控制”条款删除，增加“试验报告”内容。

国家对标准编写提出了新的要求，该标准文本也有很多编辑性漏洞，亟待进行修改。 因此，有必要对YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：火焰原子吸收光谱法测定钠含量》进行修订，以满足目前我国冰晶石产品质量控制和分析检测的要求。

3.2 立项阶段：

根据2020年8月全国有色金属标准化技术委员会有色标委[2020]61号文件征集标准项目计划的通知要求，提交YS/T273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订计划。

3.3 起草阶段：

3.3.1 召开任务落实会议

2021年4月20日～22日，全国有色金属标准化技术委员会在贵州省贵阳市召开了有色金属标准项目论证工作会议，对YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的修订工作进行了讨论和制订任务落实。会议要求由中铝郑州有色金属研究院有限公司牵头，负责承担YS/T 273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》（计划号-待下达）的标准修订工作；会议明确由多氟多新材料股份有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限公司、通标标准技术服务（天津）有限公司、广东省科学院工业分析检验中心、昆明冶金研究院有限公司6家单位参与标准修订工作。

3.3.2 标准起草和复验

贵州会议后主编单位积极准备样品，进行标准复验复核工作。我们依托国家轻金属质量监督检验中心对冰晶石中钠的相关分析数据，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。2021年8月主编单位分发了验证样品给各参编单位（6家），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，形成预审稿。

3.4 征求意见阶段：

3.4.1 标准征求意见会议

2022年3月9日～15日，全国有色金属标准工作会议线上召开，会议对YS/T 273.5-202×《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 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。来自多氟多新材料股份有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限公司、通标标准技术服务（天津）有限公司、广东省科学院工业分析检验中心、昆明冶金研究院有限公司6家单位的代表参加了会议，提出了很多好的意见和建议，同时与会代表对《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》。山东南山铝业公司主动与主编单位联系，并承担验证预审会中参编单位提出的钠330.2nm作为分析线的建议部分实验。补充实验完成后，对《预审稿》进行补充完善，并对《编制说明》进行修改。

3.4.2 标准发函征求意见情况

2022年3月，标准主编单位对YS/T 273.5-202×《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了广泛征求意见，共发送单位19个，回函的单位数19个，回函并有建议或意见的单位数14个，回函并没有建议或意见单位数5个。根据征求意见稿的回函情况，针对各家反馈的意见情况，进行了补充实验，根据实验和验证结果，并征求各参编单位意见，对标准文本进行了修改，编写了《标准征求意见稿的征求意见汇总表》，于2022年8月形成标准送审稿和送审稿编制说明。

3.5 审查阶段：

3.6 报批阶段：

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 1.1-2020《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》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。

三标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

（一）标准题目的确定

本次修订的题目由YS/T273.5-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：火焰原子吸收光谱法测定钠含量》修改为YS/T 273.5-202×《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。参考目前有关化学成分检测方法的国家标准和行业标准。

（二）标准的适用范围

本标准规定了冰晶石中钠含量的测定方法。

本标准适用于冰晶石中钠含量的测定。测定范围（质量分数）：15.00%～35.00%。

1. 实验部分
	1. 样品前处理

3.1.1 分析试液制备

样品经研磨通过74μm标准筛，置于烘箱中，于110℃±5℃干燥2h，取出，置于干燥器中，冷却至室温。准确称取0.25g(精确至0.0001g)试料置于铂皿中，加入5mL高氯酸，在电热板上缓慢加热溶解除氟，直至完全溶解并冒尽白烟，取下冷却至室温，加入5 mL盐酸（1+1）和10mL水，加热至盐类全部溶解，冷却后，移入250mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。将试液移取20.00mL置于100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按表2分取试液置于100mL容量瓶中，加入2 mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

表2

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 钠的质量分数/% | 试料的质量/g | 分取试液体积/mL |
| 15.0～25.0 | 0.5000 | 10.00 |
| >25.0～35.0 | 0.5000 | 5.00 |

* + 1. 标准溶液系列的配制

移取0.00mL，1.00mL，2.00mL，3.00mL，4.00mL，5.00mL钠标准溶液分别置于一组100mL容量瓶中，加入2 mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀，测试，绘制工作曲线，见表3和图1。

表3 工作曲线的线性范围、线性方程和相关系数

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钠的浓度/μg/mL | 0 | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |
| 吸光度/A | 0.0195 | 0.1425 | 0.2576 | 0.3712 | 0.4817 | 0.5837 |
| 回归方程： *Y*(μg/mL)0.11293*X*(A)+0.0271 相关系数*r*= 0.9992 特称浓度：0.0390μg/mL |

 图1 工作曲线

* 1. 条件实验

3.2.1钠含量测定范围的选择

按照实验室最近几年来对冰晶石产品中钠元素含量检测结果汇总的分析，将YS/T 273.5-201X《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》中钠的检测范围定为15.00%～35.00%。

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：15.00%～25.00%和＞>25.00%～35.00%。针对不同含量的样品采取不同稀释体积，具体见表2。按照标准修订的要求，此次修订对所有范围内的样品进行了分析，重新确定了重复性限和分析误差。

3.2.2 波长选择

由原标准采用589.0nm 或589.6nm作为吸收波长修改为采用589.6nm作为吸收波长。589.0nm作为吸收波长，吸光度太大，不能满足高含量钠的测定需求。实际各单位在测定高含量的钠时，不采用该波长做为分析线。

3.2.3酸的影响

由于测试溶液中盐酸浓度对钠元素的测定有一定程度的影响，我们对盐酸的不同加入量对钠的测定影响进行了试验，试验结果见表4,其中溶液中钠的浓度为2.00μg/mL。

表4 盐酸加入量对钠吸光度的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 吸光度A | 编号 | 吸光度A |
| 空白 | -0.0447 | 2.00μg/mL钠 | 1.0882 |
| 1%盐酸+2.00μg/mL钠 | 1.0954 | 2%盐酸+2.00μg/mL钠 | 1.0834 |
| 2.5%盐酸+2.00μg/mL钠 | 1.0766 | 3%盐酸+2.00μg/mL钠 | 1.0630 |
| 4%盐酸+2.00μg/mL钠 | 1.0256 | 5%盐酸+2.00μg/mL钠 | 0.9977 |

盐酸的存在对钠元素的测定有负干扰，且负干扰随着溶液中盐酸浓度的增大而增大。测试溶液酸度保持在2.5%之内时，对钠的影响可以忽略。工作曲线中标准溶液的酸度应和分析试液的酸度应保持一致。标准中盐酸的加入量为1%。

* + 1. 共存离子的影响

冰晶石中钠含量高，实际测试溶液稀释倍数大，因此共存元素含量都较低。冰晶石中铝的质量分数不超过20%，实际分析试液中铝的浓度不超过5μg/mL；其他元素的浓度不超过0.5μg/mL，对钠的测定可以忽略。因此，我们做了冰晶石中共存元素铝对钠测定的干扰试验。

根据样品中铝的含量范围，配制100mL相应溶液进行共存离子干扰试验，试验结果见表5。干扰偏差*I*%=[(*Ii*-*I0*)/*I0*] \*100，其中*I0*是溶液中铝浓度为0 μg/mL时测得的钠元素的吸光度；*Ii*是溶液中铝浓度为1.00、2.00、3.00、4.00、5.00μg/mL时测得的钠元素的吸光度。由表4可以看出：分析试液中铝的浓度在5μg/mL以下，对钠元素测定的影响可以忽略（干扰偏差小于2%），也就是说共存元素对钠元素的测定无影响。因此配制工作曲线时，不必进行基体匹配。

表5 共存元素铝对钠吸光度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 吸光度*A* | 干扰偏差*I* /% |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸 | 0.9828 | —— |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸+1.00μg/mL铝 | 0.9813 | -0.15 |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸+2.00μg/mL铝 | 0.9844 | 0.16 |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸+3.00μg/mL铝 | 0.9862 | 0.35 |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸+4.00μg/mL铝 | 0.9926 | 1.00 |
| 2.00μg/mL钠+2.5%盐酸+5.00μg/mL铝 | 0.9984 | 1.59 |

3.2.5 钠的检出限和测定下限

 应用所建立的标准曲线，以试剂空白为空白溶液，在波长589.6nm处测量空白信号11次，以空白信号标准偏差的3倍计算钠元素检出限，测定下限以10倍检出限计算。方法测得钠的检出限为0.0075μg/mL，测定下限为0.075μg/mL。

3.3 样品分析结果

按上面分析方法对不同钠含量的冰晶石样品进行分析并进行回收率实验，分析结果见表6和表7。

表6 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(*n*=11) | 平均值 | SD | RSD | ICP—AES测定结果 |
| 1# | 19.15、18.86、18.96、19.03、18.89、19.21、18.75、18.92、19.05、19.11、18.97 | 18.99 | 0.14 | 0.71 | 18.79 |
| 2# | 21.92、22.02、22.09、21.96、21.68、21.60、21.93、21.75、21.77、21.82、22.05 | 21.87 | 0.16 | 0.73 | 21.55 |
| 3# | 26.74、27.12、26.61、26.54、26.69、26.89、26.72、26.84、27.03、26.91、26.75 | 26.80 | 0.17 | 0.65 | 26.72 |
| 4# | 30.74、30.93、30.78、30.82、30.91、30.77、30.60、30.95、31.01、30.93。31.10 | 30.87 | 0.14 | 0.46 | 30.81 |
| 5# | 32.96、32.89、33.20、33.18、33.07、32.94、33.24、33.49、32.86、32.91、32.96 | 33.06 | 0.19 | 0.56 | 32.82 |

表7 回收率实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 　 | 加标量/(μg/mL) | 回收率/% |
| 1# | 1.00 | 101.50 |
| 2.00 | 100.89 |
| 2# | 1.00 | 99.57 |
| 2.00 | 101.27 |
| 3# | 1.00 | 98.56 |
| 2.00 | 99.36 |
| 4# | 1.00  | 100.63 |
| 2.00  | 101.20 |
| 5# | 1.00 | 99.25 |
| 2.00 | 100.69 |

3.4 参编单位验证结果

通标标准技术服务有限公司按照征求意见稿中样品分析步骤对5个样品进行了复核，通过测定冰晶石样品中的钠量，对起草单位起草的标准方法进行精密度验证，RSD（*n*=12）符合实验要求，分析结果见表8。

表8冰晶石中钠含量的精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品号 | Na/% | 平均值 | 标准偏差(SD) | 相对标准偏差(RSD) |
| % | % | % |
| 1# | 17.878 | 18.262 | 18.241 | 18.060 | 17.992 | 17.718 | 17.989 | 0.159 | 0.884 |
| 17.872 | 17.924 | 18.068 | 17.872 | 18.066 | 17.914 |
| 2# | 21.552 | 21.834 | 21.678 | 21.891 | 21.802 | 21.604 | 21.767 | 0.146 | 0.669 |
| 21.610 | 21.980 | 21.943 | 21.902 | 21.748 | 21.659 |
| 3# | 26.441 | 26.723 | 27.014 | 26.796 | 26.424 | 26.503 | 26.651 | 0.221 | 0.830 |
| 26.582 | 26.588 | 27.032 | 26.816 | 26.458 | 26.439 |
| 4# | 30.862 | 31.157 | 31.221 | 31.354 | 30.886 | 30.539 | 31.093 | 0.283 | 0.910 |
| 30.867 | 31.452 | 31.303 | 31.391 | 31.229 | 30.854 |
| 5# | 33.472 | 33.528 | 33.529 | 33.264 | 33.293 | 33.351 | 33.379 | 0.139 | 0.416 |
| 33.462 | 33.249 | 33.622 | 33.230 | 33.204 | 33.340 |

中金岭南有色金属股份有限公司按照要求，认真研究了试验条件，对不同钠含量的冰晶石样品进行了分析。按照选定的条件进行了加标回收试验，其加标回收率在98.56%～101.50%之间。与ICP-AES方法分析结果进行了对照试验，两种方法分析结果吻合良好，验证了该方法的可靠性和有效性。分析结果见表9、10。

表9 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果(*n*=11) | 平均值 | SD | RSD | ICP—AES测定结果 |
| 1# | 18.87 19.10 18.21 18.51 19.5519.21 18.20 | 18.81 | 0.48 | 2.56 | 18.59 |
| 2# | 21.40 22.14 21.50 21.99 21.72 21.61 21.45 | 21.69 | 0.26 | 1.20 | 21.55 |
| 3# | 27.06 26.77 27.32 27.23 27.1526.79 27.00 | 27.05 | 0.19 | 0.72 | 26.72 |
| 4# | 31.22 30.68 30.88 31.43 31.03 30.40 31.50 | 31.02 | 0.37 | 1.19 | 30.81 |
| 5# | 33.51 33.23 33.58 33.60 33.14 33.51 33.37 | 33.42 | 0.28 | 0.83 | 32.82 |

表10 回收率实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 　 | 加标量/(μg/mL) | 回收率/% |
| 1# | 1.00 | 101.50 |
| 2.00 | 100.89 |
| 2# | 1.00 | 99.57 |
| 2.00 | 101.27 |
| 3# | 1.00 | 98.56 |
| 2.00 | 99.36 |
| 4# | 1.00  | 100.63 |
| 2.00  | 101.20 |
| 5# | 1.00 | 99.25 |
| 2.00 | 100.69 |

长沙矿冶院检测技术有限责任公司按照征求意见稿中步骤进行操作，对5个试验样品分别进行了11次平行测定，检测结果如下表11。

表11 样品分析及结果对照（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | Na单次测量值 % | 平均值% | 标准偏差% | RSD % |
| 1# | 18.66、18.57、18.79、18.78、18.64、18.86、18.70、18.55、18.69、18.73、18.41 | 18.67 | 0.13 | 0.68 |
| 2# | 21.63、21.78、21.57、21.81、21.62、21.87、21.66、21.79、21.84、21.49、21.57 | 21.69 | 0.13 | 0.59 |
| 3# | 26.81、26.55、26.64、26.77、26.69、26.51、26.72、26.63、26.58、26.49、26.36 | 26.61 | 0.13 | 0.50 |
| 4# | 31.03、30.92、30.85、30.75、30.99、30.78、30.84、30.67、31.13、31.19、30.51 | 30.88 | 0.20 | 0.65 |
| 5# | 33.30、33.17、33.28、33.07、33.32、33.14、33.29、33.45、33.69、33.53、33.05 | 33.30 | 0.20 | 0.59 |

昆明冶金研究院院有限公司用该方法对冰晶石中15.0%～35.0%的钠含量进行测定，干扰小，测定结果RSD值在(0.31～1.20%)之间。结果见表12。

表12 样品分析（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定值（%） | 平均值（%） | SD(%) | RSD(%) |
| 1＃ | 19.24 | 19.04 | 18.98 | 19.19 | 0.23 | 1.20 |
| 19.10 | 19.44 | 18.86 |
| 19.50 | 19.36 | ---- |
| 2＃ | 22.04 | 21.80 | 21.92 | 22.07 | 0.24 | 1.08 |
| 22.34 | 22.50 | 22.02 |
| 21.86 | 22.06 | ---- |
| 3＃ | 26.80 | 26.74 | 26.94 | 26.69 | 0.19 | 0.70 |
| 26.44 | 26.54 | 26.48 |
| 26.70 | 26.88 | ---- |
| 4＃ | 30.67 | 30.94 | 31.02 | 30.89 | 0.14 | 0.44 |
| 30.86 | 30.82 | 31.10 |
| 30.78 | 30.92 | ---- |
| 5＃ | 33.01 | 32.87 | 32.86 | 32.97 | 0.10 | 0.31 |
| 33.10 | 32.88 | 32.94 |
| 32.99 | 33.12 | ---- |

广东省科学院按照试验方法，对起草单位提供的样品进行11次测定，结果见表13。

表13 样品分析结果

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | Na |
| 样品编号 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 测定结果/% | 19.0518.6918.7618.6719.0118.8618.5118.9018.7219.0018.63 | 21.4721.6821.6921.7721.9921.8021.7221.5122.0021.9621.67 | 26.5526.7626.4526.8826.6227.0126.7226.5826.7526.4726.95 | 31.1230.8631.2331.0330.8030.9431.1130.9030.9231.1331.05 | 33.5632.9733.5133.1932.8932.9032.9333.0832.9033.4533.21 |
| 平均值/% | 18.80 | 21.75 | 26.71 | 31.01 | 33.14 |
| SD/% | 0.18 | 0.18 | 0.19 | 0.13 | 0.26 |
| RSD/% | 0.94 | 0.82 | 0.71 | 0.43 | 0.78 |

多氟多新材料股份有限公司按照复验要求，研究了试验条件，采用本方法对不同钠含量的冰晶石样品进行测定，方法的相对标准偏差在0.46%～0.73%之间，回收率在98.60%～104.87%之间。分析结果见表14。

表14 样品分析结果（%）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% | 加标量/% | 回收率/% |
| 1# | 19.26,19.25,18.80,18.78,18.82,18.76,18.91 | 18.98 | 0.20 | 1.07 | 20 | 99.85 |
| 2# | 21.89,22.06,22.07,22.04,21.68,21.72,21.77 | 21.89 | 0.16 | 0.71 | 20 | 98.60 |
| 3# | 27.18,27.35,27.30,27.37,27.26,27.14,26.92 | 27.21 | 0.14 | 0.53 | 30 | 102.73 |
| 4# | 31.30,31.62,31.44,31.52,31.42,31.56,31.45 | 31.45 | 0.097 | 0.31 | 30 | 104.87 |
| 5# | 33.54,33.48,33.47,33.50,32.99,33.03,32.89 | 33.30 | 0.26 | 0.79 | 30 | 102.57 |

各单位验证数据见复验报告，复验数据汇总见表15。各单位相关数据根据GB/T 6379.2进行分析，统计出冰晶石中钠含量测定的重复性限和再现性限，见表16。

表15冰晶石样品中钠含量的测定复验复核报告数据汇总（%）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 　 | 中铝研究院 | 通标 | 中金岭南 | 长沙矿冶院 | 昆明冶金研究院 | 广东省科学院 | 多氟多 |
| 1# | 平均值 | 18.99 | 17.99 | 18.81 | 18.67 | 19.19 | 18.80 | 18.98 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.16 | 0.48 | 0.13 | 0.23 | 0.18 | 0.20 |
| 2# | 平均值 | 21.87 | 21.77 | 21.69 | 21.69 | 22.07 | 21.75 | 21.89 |
| 标准偏差 | 0.16 | 0.15 | 0.26 | 0.13 | 0.24 | 0.18 | 0.16 |
| 3# | 平均值 | 26.80 | 26.65 | 27.05 | 26.61 | 26.69 | 26.71 | 27.21 |
| 标准偏差 | 0.17 | 0.22 | 0.19 | 0.13 | 0.19 | 0.19 | 0.14 |
| 4# | 平均值 | 30.87 | 31.09 | 31.02 | 30.88 | 30.89 | 31.01 | 31.45 |
| 标准偏差 | 0.14 | 0.28 | 0.37 | 0.20  | 0.14 | 0.13 | 0.097 |
| 5# | 平均值 | 33.06 | 33.38 | 33.42 | 33.30 | 32.97 | 33.14 | 33.30 |
| 标准偏差 | 0.19 | 0.14 | 0.28 | 0.20  | 0.10  | 0.26 | 0.26 |

表16冰晶石样品中钠含量的测定重复性限和再现性限（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品名称 | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
| 平均值/% | 18.91 | 21.82 | 26.82 | 31.03 | 33.22 |
| 重复性限*r*/% | 0.66  | 0.51  | 0.51  | 0.59  | 0.59  |
| 再现性限*R*/% | 0.81  | 0.60  | 0.77  | 0.77  | 0.73  |

根据各验证样品的重复性限和再现性限情况，同时考虑到样品均匀性的影响和实际操作的可行性，根据各单位协商，在表16数据基础上进行微调整，调整后的相关重复性限（*r*）和再现性限（*R*）见表17和表18。

表17 实验室内重复性限

|  |  |
| --- | --- |
| 钠的质量分数/% | 重复性限（*r*）/% |
| 18.91 | 0.50 |
| 21.82 | 0.55 |
| 31.03 | 0.60 |

表18 实验室间再现性限

|  |  |
| --- | --- |
| 钠的质量分数/% | 再现性限（*R*）/% |
| 18.91 | 0.90 |
| 21.82 | 0.90 |
| 31.03 | 1.00 |

* 1. 分析线330.2nm的验证试验

3.5.1 波长选择

采用330.2nm吸收波长。

* + 1. 工作曲线的绘制

3.5.2.1移取0.00mL，3.00mL，4.50mL，6.00mL，7.50mL，9.00mL钠标准贮存溶液（1000μg/mL）分别置于一组100mL容量瓶中，加入1mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

3.5.2.2 将标准溶液（3.5.2.1）于原子吸收光谱仪波长330.2nm处，使用空气-乙炔贫燃性火焰，以水调零，分别测量标准溶液和“零”校准溶液（不加钠标准溶液）的吸光度，以钠量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见表19和图2。

表19工作曲线的线性范围、线性方程和相关系数

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钠的浓度/μg/mL | 0 | 30.00 | 45.00 | 60.00 | 75.00 | 90.00 |
| 钠标准贮存溶液加入量/ mL | 0 | 3.00 | 4.50 | 6.00 | 7.50 | 9.00 |
| 吸光度/A | 0.0006 | 0.1349 | 0.1979 | 0.2654 | 0.3271 | 0.3938 |
| 回归方程： Y(μg/mL)=0.00436X(A)+0.0022 相关系数r= 0.9999 特称浓度：1.0102μg/mL |

图2

* + 1. 酸和共存离子的影响
			1. 酸的影响

由于测试溶液中盐酸浓度对钠元素的测定有一定程度的影响，我们对盐酸的不同加入量对钠的测定影响进行了试验，试验结果见表20,其中溶液中钠的浓度为40.00μg/mL和80.00μg/mL。

表20 盐酸用量对吸光度的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 吸光度A | 偏差/% | 编号 | 吸光度A | 偏差/% |
| 空白 | 0.0004 | —— | 空白 | 0.0006 | —— |
| 40.00μg/mL钠 | 0.2051 | —— | 80.00μg/mL钠 | 0.3907 | —— |
| 0.5%盐酸+40.00μg/mL钠 | 0.1991 | -2.93 | 0.5%盐酸+80.00μg/mL钠 | 0.3804 | -2.64 |
| 1.0%盐酸+40.00μg/mL钠 | 0.1939 | -5.47 | 1.0%盐酸+80.00μg/mL钠 | 0.3722 | -4.74 |
| 1.5%盐酸+40.00μg/mL钠 | 0.1912 | -6.79 | 1.5%盐酸+80.00μg/mL钠 | 0.3592 | -8.07 |
| 2.0%盐酸+40.00μg/mL钠 | 0.1853 | -9.67 | 2.0%盐酸+80.00μg/mL钠 | 0.3557 | -8.97 |
| 3.0%盐酸+40.00μg/mL钠 | 0.1785 | -12.99 | 3.0%盐酸+80.00μg/mL钠 | 0.3011 | -22.97 |

盐酸的存在对钠元素的测定有负干扰，且负干扰随着溶液中盐酸浓度的增大而增大。测试溶液酸度保持在0.5%即可，以保证盐类溶解，使分析试液澄清。另外，工作曲线中标准溶液的酸度和分析试液的酸度应保持一致，均为0.5%的盐酸用量。

* + - 1. 共存离子的影响

冰晶石主要元素的钠和铝，硅在溶样过程中挥发掉，铁不大于0.1%，钙不大于1%。因此共存离子的影响，我们主要考察铝和钙。冰晶石中铝的质量分数不大于20%，实际分析试液中铝的浓度不大于50μg/mL；钙的浓度不大于2.5μg/mL，其他元素对钠的测定可以忽略。因此，我们做了冰晶石中共存元素铝和钙对钠测定的干扰试验。

根据样品中铝的含量范围，配制100mL相应溶液进行共存离子干扰试验，试验结果见表4。干扰偏差*I*%=[(*Ii*-*I0*)/*I0*] \*100，其中*I0*是溶液中铝浓度为50μg/mL时测得的钠元素的吸光度；*Ii*是溶液中铝浓度为20.00、25.00、30.00、35.00、40.00、45、50μg/mL和钙浓度为2.5μg/mL时测得的钠元素的吸光度。由表21可以看出：分析试液中铝的浓度在50μg/mL以下，对钠元素测定的影响可以忽略（干扰偏差小于±2%）；钙的浓度为2.5μg/mL时，对钠元素的测定无影响。也就是说共存元素对钠元素的测定无影响。因此配制工作曲线时，不必进行基体匹配。

 表 21

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 吸光度*A* | 干扰偏差*I* /% |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸 | 0.2363 | —— |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+20.00μg/mL铝 | 0.2354 | -0.38 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+25.00μg/mL铝 | 0.2341 | -0.93 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+30.00μg/mL铝 | 0.2338 | -1.06 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+35.00μg/mL铝 | 0.2322 | -1.74 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+40.00μg/mL铝 | 0.2335 | -1.18 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+45.00μg/mL铝 | 0.2321 | -1.78 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+50.00μg/mL铝 | 0.2328  | -1.48 |
| 50.00μg/mL钠+0.5%盐酸+2.50μg/mL钙 | 0.2370 | 0.30 |

* + 1. 样品分析
			1. 前处理过程

样品经研磨通过75μm标准筛，置于烘箱中，于110℃±5℃干燥2h，取出，置于干燥器中，冷却至室温。准确称取0.25g(精确至0.0001g)试料置于铂皿中，加入5mL高氯酸，用少量水冲洗皿壁，在电热板上缓慢加热溶解除氟，直至完全溶解并冒尽白烟，取下冷却至室温，加入1.0mL盐酸(1+1)和20mL水，加热至盐类全部溶解（由于加酸量少，这里需要加热时间较长，约20min，直至观察铂金皿底部没有白色沉淀），冷却后，移入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。将试液（3.5.1.1）移取10.00mL置于100mL容量瓶中，加入0.9mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

将随同试料所做的空白试验溶液及根据试料中钠质量分数而制备的试液于原子吸收光谱仪波长330.2nm处，用空气-乙炔贫燃性火焰，以水调零，测量钠的吸光度，从工作曲线上查得相应的钠量。

3.5.4.2 工作曲线的绘制

移取0.00mL，3.00mL，4.50mL，6.00mL，7.50mL，9.00mL钠标准溶液（2.1.3）分别置于一组100mL容量瓶中，加入1.0mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。

3.5.4.3 分析结果

按上面分析方法对不同钠含量的4个冰晶石样品进行分析并进行回收率实验，分析结果见表22和表23。

表22 样品分析及结果对照（*n*=6）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 　 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 测试结果/% | 17.51 | 21.46 | 25.68 | 31.85 |
| 　 | 18.43 | 22.24 | 26.57 | 33.07 |
| 　 | 17.87 | 22.22 | 26.06 | 33.63 |
| 　 | 18.23 | 22.16 | 26.58 | 33.64 |
| 　 | 17.70 | 21.53 | 25.75 | 32.01 |
| 　 | 17.62 | 21.38 | 25.62 | 32.19 |
| 平均值/% | 17.89 | 21.83 | 26.04 | 32.73 |
| SD/% | 0.36 | 0.38 | 0.4 | 0.75 |
| RSD/% | 2.03 | 1.73 | 1.54 | 2.28 |

表23 回收率实验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品 | AAS | ICP |
| 　 | 测定值/% | 加标量/（μg/mL） | 回收率/% | 测定值/% | 加标量/（μg/mL） | 回收率/% |
| 1# | 17.49 | 20 | 90.93 | 17.93 | 20 | 98.30  |
| 30 | 90.36 | 30 | 97.10  |
| 40 | 88.58 | 40 | 94.55 |
| 2# | 21.35 | 20 | 88.70 | 21.67 | 20 | 99.75 |
| 30 | 90.14 | 30 | 100.93 |
| 3# | 25.31 | 20 | 90.31 | 26.02 | 20 | 99.05 |
| 4# | 31.46 | —— | —— | 32.45 | —— | —— |

* + 1. 其他参编单位的验证

山东南山铝业公司3月份预审会后主动与主编单位联系，并承担验证预审会中参编单位提出的钠330.2nm作为分析线的建议部分实验。下面是验证结果。

上面分析方法对不同钠含量的4个冰晶石样品进行分析并进行回收率实验，分析结果见表24和25。

表24 样品分析及结果对照（*n*=6）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 　测试结果/% | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 1　 | 18.06  | 21.96  | 25.69  | 31.50 |
| 2　 | 17.53  | 21.56  | 26.84  | 33.86  |
| 3　 | 17.64  | 21.10 | 25.40 | 32.66  |
| 4　 | 18.28  | 21.33 | 25.84  | 33.01  |
| 5　 | 18.02  | 21.97  | 26.20  | 33.69  |
| 6 | 18.25  | 20.89 | 26.49  | 32.93 |
| 平均值/% | 17.96  | 21.47 | 26.07 | 32.94 |
| 标准偏差% | 0.31 | 0.45 | 0.42 | 0.84 |
| 相对标准偏差% | 1.73 | 2.09 | 2.07 | 2.55 |

表25 回收率实验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 测定值/% | 加标量/（μg/mL） | 回收率/% |
| 1# | 18.22 | 20 | 96.37 |
| 30 | 96.08 |
| 40 | 93.69 |
| 2# | 22.15 | 20 | 92.38 |
| 30 | 92.50 |
| 3# | 26.66 | 20 | 89.25 |

试验结果表明：采用Na330.2nm作为分析线对4个样品进行分析，6次测定值偏差较大，RSD值较高。回收率偏低。

* + 1. 结论

试验结果表明：采用Na330.2nm作为分析线对4个样品进行分析，6次测定值偏差较大，RSD值较高，且回收率偏低。与ICP-AES法进行方法比对，AAS的测定值较低。因此对于参编单位提出的钠分析线可以采用330.2nm的建议不采纳。

* 1. 关于称样量和加酸量的修改建议

预审会中有关个别单位提出的称样量0.5g太高的建议，这个称样量是保持和原标准一致的。考虑到冰晶石属于化工产品（样品不均一性引起的误差可忽略），且钠含量高，这里把原标准0.5g称样量改为0.25g，定容体积由500mL改为250mL。

试样前处理过程中的盐酸用量由原来的2.5%改为1%，工作曲线中盐酸加入量相应改为1%，保持与分析试液一致。

选取3#样品，用修改后的称样量和盐酸用量做一组对比试验。结果见表26。结果表明该部分内容的改动对结果的测定无影响。

表26称样量和盐酸用量修改前后结果比对

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% (*n*=11) | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
| 修改前 | 26.74、27.12、26.61、26.54、26.69、26.89、26.72、26.84、27.03、26.91、26.75 | 26.80 | 0.17 | 0.65 |
| 修改后 | 26.65、26.70、26.75、26.69、26.72、26.90、26.77、26.70、26.61、26.96、26.87 | 26.76 | 0.11 | 0.41 |

四标准中如涉及专利，应由明确的知识产权说明

无。

五预期达到的社会效益等情况

（一）项目的必要性简述

冰晶石是电解铝生产中主要的原材料之一，其品位的好坏直接影响到铝电解的电流效率和电解铝的产量，对于控制铝电解的能耗和产量也具有重要的意义。对冰晶石中各化学元素含量的分析尤为重要，特别是主含量元素的测定。冰晶石中钠含量较高，一般在20%～35%之间，从理论上讲，冰晶石在电解过程中是不消耗的，但实际上由于冰晶石中的NaF被带进电解液中的水分溶解或水分挥发，NaF被电解槽内衬吸收以及操作时的机械损伤等原因，大约每吨铝需耗Na3AlF6 10～20 Kg，因此控制冰晶石产品中钠含量使其在一定范围内，是保证产品质量的一个重要手段，所以能够准确检测出冰晶石中钠含量显得十分重要。

冰晶石中钠含量的测定较经典的方法是硫酸钠重量法，但是该方法分析步骤繁杂，准确度也较差，而且分析成本高，目前很少用。目前常用的方法是火焰原子吸收光谱法，即YS/T 273.5-2006，该方法具有干扰因素少，分析速度快，分析成本低且准确度高的优点。

现行检测标准 YS/T 273.5-2006 《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：火焰元素吸收光谱法 测定钠含量》是YS/T 273-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法》系列标准的一部分，是对YS/T 273.5 -1994的修订。该标准距今已超过十年，更新频率低。2020年初对使用该标准的多家单位调研中发现，该标准在使用的过程中存在问题较多，特别是样品的前处理步骤，采用的硫酸溶解样品，而硫酸在冒烟过程不好控制，且标准中提到的沙浴加热过程时间太长，实际日常分析中各单位已经不再使用沙浴加热硫酸冒烟的方法前处理样品；随着冰晶石生产工艺不断进步，以及原材料质量发生较大变化，冰晶石产品中钠含量的测定范围已经不能满足各企业生产产品的检测需求，钠元素的测定范围需要拓展；另外，国家对标准编写提出了新的要求，该标准文本也有很多编辑性漏洞，亟待进行修改。

（二）项目的可行性简述

本标准修订工作，是经过多方调研总结各方操作方法，形成可推广的操作规程，方法标准具有广泛适用性。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

修订的标准将进一步完善我国冰晶石分析检测标准体系，对于指导现行铝电解生产过程有着重要的意义，将为各企业冰晶石的购销和铝电解生产等工作提供技术支持，为行业制定既符合实际又先进可靠的产品指标标准提供参考，同时也大大促进我国铝工业生产质量控制和贸易规范化，对我国铝工业的发展起到技术支撑作用；原标准的编辑性文本修改也将进一步增加本标准的严谨度，利于标准及相关检测技术的宣传，提高本标准在铝行业的实际应用程度。

六采用国际标准和国外先进标准的情况

本标准的修订，参考ISO2366-1974。

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

本标准所规定的内容，完全满足国家法规要求。

八重大分歧意见的处理经过和依据

无

九标准性质的建议说明

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.本标准属于推荐性行业标准，本标准起草单位后续会组织相关培训，对标准进行解读与培训；首先参编单位可获得相应的标准文本，随后可以在全行业进行宣传贯彻。

2.给相关的第三方质量检验、质量控制部门提供文本标准资料，使其充分了解并掌握标准中的检测方法，做好示范性和推荐工作，同时在检验实践中及时发现问题，提出相关意见，不断提高修改完善，更好为铝行业发展服务。

3.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 273.5-2006。

十二其他应予说明的事项

无

**冰晶石化学分析方法行业标准编制小组**

**2022-08**