**氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法**

**第9部分：五氧化二磷含量的测定**

**钼蓝分光光度法**

**编制说明**

**（送审稿）**

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**

2023年2月

1. 工作简况

（一）任务来源

2022年，工业和信息化部下达了2022年第二批有色金属行业标准项目计划，包含了本项目的制定计划。本项目计划批准文号为工信厅科函[2022]158号，项目编号为2022-0805T-YS，下达的计划标准名称为《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法》。项目计划完成年限2023年12月。

（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作为本标准主编单位，在标准编制过程中，积极主动与一些有代表性的企业联系调研，在广泛征求意见的基础上，确定起草思路，牵头制定合适的试验方案，认真开展试验研究，整理汇总试验验证数据，带领编制组成员单位认真细致修改标准文本，征求多家企业的修改意见，按计划完成了标准的编制工作。

多氟多新材料股份有限公司和内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司积极协助主编单位参加试验研究工作，与标准主编负责人员主动沟通，探讨试验方案，为标准工作的顺利开展提供了有力保障。南山铝业股份有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司和贵州路兴实业有限公司也为试验方案提供了大量的检测数据支持，同时，积极与主编人员沟通，对标准文本编写提出合理的修改意见，为本次标准修订工作提供了有力的技术支持。

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

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 单位 | 起草人 | 工作职责 |
| 中铝郑州有色金属研究院有限公司 | 贺梦霞、冯敬东、 李小艳 | 主编人员，负责标准的编写，试验方案的确定和实施，验证样品的取样与收集，试验数据的汇总与整理。 |
| 多氟多新材料股份有限公司 | 王佳新、毋秋红、冀然 | 参编人员，参与验证样品的取样与收集，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。 |
| 内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司 | 姚永峰、张燕 | 参编人员，参与验证样品的取样与收集，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。 |
| 南山铝业股份有限公司 | 张宁 | 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。 |
| 内蒙古锦联铝材有限公司 | 杨柳、李欣、曲晓华、于丽、王伊娜 | 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。 |
| 贵州路兴实业有限公司 | 刘建英 | 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

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组建了YS/T 581.9-202X《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法》的起草项目组，项目组成员长期从事氟化铝的分析检测工作，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YS/T 581.9-2006中存在的一些不足之处。在此基础上，主编单位先后与多氟多新材料股份有限公司、南山铝业股份有限公司等的技术人员深入讨论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，有色金属标委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根据前期调研与讨论情况向全体委员会提交了YS/T 581.9《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法》的标准项目建议书、标准草案，立项报告等材料，全体委员会论证结论为同意行业标准立项。

3、起草阶段：

3.1 第一次工作会议（讨论会）

2021年4月，全国有色金属标准化技术委员会在贵阳市组织召开了任务落实会，中铝郑州有色金属研究院有限公司汇报了标准草案的起草思路及技术路线，与会人员对标准草案进行了充分的讨论，提出了修改意见和建议。会议决定由中铝郑州有色金属研究院有限公司、多氟多新材料股份有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司、贵州路兴实业有限公司、南山铝业股份有限公司、中铝平果铝业有限公司（后续退出）共6家单位参与标准修订与试验验证工作。根据此次会议讨论情况，标准编制组及时修改标准草案，形成《征求意见稿》。编制组根据《征求意见稿》规定的技术路线及试验方法，启动试验验证工作。

3.2第二次工作会议（预审会）

2022年3月，全国有色金属标准化技术委员会召开标准工作网络会议，来自中铝郑州有色金属研究院有限公司、广东省科学院工业分析检验中心、南山铝业股份有限公司等单位的代表参加会议，会议上专家对标准预审稿进行全面的分析,并逐个询问参编单位在复验复核过程中发现的问题及解决的办法。除了编辑性修改外，会议认为试验选择的样品五氧化二磷含量分布不均，应重新选择试验样品。此外由于条件限制，中铝平果铝业有限公司退出标准编制组，补加内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司进行标准验证工作。根据此次会议讨论情况，标准编制组及时修改了标准文本，重新选择样品补加试验和复验。

3.3 征求意见阶段

项目组向广东省科学院工业分析检验中心、中铝中州铝业有限公司、中铝矿业有限公司等十余家单位发出对征求意见稿的意见和建议请求，此阶段共发送单位11个，其中，使用单位7个，占比63.6％，科研院所3个，占比27.3％，其他单位1个，占比9.1％，回函的单位数11个，回函并有建议或意见的单位数8个。各单位提出了规范标准文本格式、规范数值修约、工作曲线系列溶液应包含测定范围下限等意见或建议，详见标准征求意见稿意见汇总处理表。根据征求意见稿的回函情况，针对各家反馈的意见情况，对标准文本进行了修改后形成标准送审稿。

3.4第三次工作会议（审定会）

4、报批阶段

**二、** 标准编制原则

1）根据国内外客户的检测需求，以满足我国铝行业的实际生产和使用的需要为原则，提高标准的适用性。

2）以与实际相结合为原则，提高标准的可操作性。

3）完全按照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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

三、标准主要内容的确定及主要试验和验证情况分析

在前期调研和长期实践经验累积的基础上，确立了本次标准修订的试验方案和技术路线。与前版标准相比，本次修订主要内容是：修改了标准题目、测定范围、称样量、熔样和测定条件、标准曲线溶液的配制及吸光度测定波长等，新旧标准在主要内容方面的变化见表2。

表2 新旧标准技术对比表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 新标准 | 旧标准 | 修改依据 | 标准水平对比 |
| 规范性引用文件 | 增加 | 无 | 标准规范编写要求 | 领先旧标准 |
| 术语和定义 | 增加 | 无 | 标准规范编写要求 | 领先旧标准 |
| 警示 | 增加 | 无 | 标准规范编写要求 | 领先旧标准 |
| 1. 试验报告 | 增加 | 无 | 标准规范编写要求 | 领先旧标准 |
| 标准题目 | 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法 | 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：钼蓝分光光度法测定五氧化二磷含量 | 标准规范编写要求。 | 领先旧标准 |
| 测定范围 | 0.002%～0.20% | 0.002%～0.050% | 实际检测要求扩大测定范围 | 领先旧标准 |
| 称样量 | 0.5g | 2g | 降低试验要求，扩大方法应用范围。 | 领先旧标准 |
| 熔样温度 | 850℃ | 800℃ | 样品完全熔融，测定结果更准确。 | 领先旧标准 |
| 反应条件 | 50℃恒温水浴40min | 暗处30min | 显色更完全，温度控制精确，测定结果更准确。 | 领先旧标准 |
| 吸光度测定波长 | 750nm | 662nm | 灵敏度更高，测定结果更准确。 | 领先旧标准 |
| 工作曲线溶液中加入基体溶液 | 有 | 无 | 消除基体干扰 | 领先旧标准 |

主要试验和验证情况如下：

3.1 标准题目的确定

因为2006版本标准题目不规范，本次修订将标准题目修改为《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法》。

3.2 测定范围的确定

原标准YS/T 581.9-2006规定五氧化二磷的测定范围为0.002%～0.050%，但调研发现有大量氟化铝样品中五氧化二磷含量超出检测范围，参考郑州有色金属研究院近三年委托检测的氟化铝样品检测数据，，五氧化二磷含量在0.050%～0.20%的约占送检样品的15%，因此确定测定范围：0.0020%～0.20%。

3.3 波长选择试验

于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL）和50mL基体溶液，按样品测定步骤进行，分别在波长650nm、662nm、700nm、750nm、800nm、805nm、810nm、815nm、820nm、825nm、830nm、835nm测定吸光度，测定数据如表3。

表3 不同波长下的测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 波长/nm | 吸光度 |
| 650 | 0.140 |
| 662 | 0.141 |
| 700 | 0.155 |
| 750 | 0.201 |
| 800 | 0.293 |
| 805 | 0.298 |
| 810 | 0.300 |
| 815 | 0.304 |
| 820 | 0.306 |
| 825 | 0.307 |
| 830 | 0.307 |
| 835 | 0.307 |

从表3可以看出：在吸收波长825nm处吸光度较大，灵敏度较高。但是在后续的试验中发现，在825nm处，绘制的工作曲线向下弯曲。

移取0mL，2.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL），分别置于一组100mL容量瓶中，加入50mL基体溶液，以下按样品测定步骤进行。分别在波长662nm、740nm、750nm、760nm、770nm、780nm、800nm、825nm测定吸光度，测定数据见表4，并绘制工作曲线，不同波长下的工作曲线见图1。

从图1可以知道：在662nm处，工作曲线向上弯曲，在760nm、770nm、780nm、800nm、825nm处，工作曲线向下弯曲，在740nm 和750nm处线性关系最好，且在750nm处溶液吸光度比在740nm处大，检测灵敏度更高，所以综合选择测定波长750nm。复验单位均同意选择测定波长750nm。

表4 工作曲线溶液在不同波长的吸光度

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| /μg | 不同波长下溶液的吸光度A | | | | | | | |
| 662nm | 740nm | 750nm | 760nm | 770nm | 780nm | 800nm | 825nm |
| 0 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.011 | 0.011 |
| 40 | 0.056 | 0.081 | 0.085 | 0.097 | 0.107 | 0.116 | 0.134 | 0.147 |
| 80 | 0.110 | 0.154 | 0.163 | 0.180 | 0.196 | 0.213 | 0.247 | 0.266 |
| 120 | 0.173 | 0.233 | 0.247 | 0.268 | 0.291 | 0.313 | 0.358 | 0.387 |
| 160 | 0.232 | 0.307 | 0.324 | 0.349 | 0.376 | 0.403 | 0.456 | 0.490 |
| 200 | 0.291 | 0.378 | 0.399 | 0.429 | 0.457 | 0.490 | 0.549 | 0.589 |
| 拟合  系数 | 0.9993 | 0.9998 | 0.9998 | 0.9997 | 0.9989 | 0.9986 | 0.9974 | 0.9967 |

3.4 称样量的选择

原标准YS/T 581.9-2006需称取试样2g、碳酸钠12g和硼酸4g，称样量和熔剂加入量太大，无法用通常使用的铂坩埚熔样，且熔样困难。因此将称样量减少为0.5g，加入熔剂碳酸钠6g和硼酸2g。选择1#、2#、3#、4#氟化铝样品，按样品测定步骤进行，对比两种称样量下的五氧化二磷测定结果，如表5。

表5 不同称样量和熔剂加入量的测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 称样量/g | 无水碳酸钠/g | 硼酸/g | 测定结果/％ |
| 1# | 2.0 | 12 | 4 | 0.030 |
| 0.50 | 6 | 2 | 0.032 |
| 2# | 2.0 | 12 | 4 | 0.080 |
| 0.50 | 6 | 2 | 0.079 |
| 3# | 2.0 | 12 | 4 | 0.135 |
| 0.50 | 6 | 2 | 0.140 |
| 4# | 2.0 | 12 | 4 | 0.0080 |
| 1.0 | 6 | 2 | 0.0070 |

从表5可以看出，称样量减少为0.50 g或1.0 g对结果基本没有影响，但称样量和熔剂加入量小，可以使用通常的铂坩埚熔样，且熔样和提取更简单。

3.5 熔样温度选择试验

此试验选择3#氟化铝样品，分别在温度800℃、830℃、840℃、850℃、860℃、870℃、900℃时熔融30分钟，按样品测定步骤进行，测得结果如表6。

表6 3#氟化铝样品不同温度下熔解时的测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 熔样温度/℃ | 测定结果/% | | |
| 郑研院 | 多氟多 | 霍煤鸿骏 |
| 800 | 0.135 | 0.126 | 0.140 |
| 830 | 0.138 | 0.130 | 0.140 |
| 840 | 0.139 | / | 0.139 |
| 850 | 0.139 | 0.130 | 0.138 |
| 860 | 0.139 | 0.131 | 0.138 |
| 900 | 0.137 | 0.125 | 0.138 |

从表6可以看出：熔样温度在800℃～900℃时，样品的测得数据接近，但在实际工作中，有些样品中氧化铝含量较高，在温度低于820℃时不能完全熔融，使测得结果偏低，而且在低于850℃时空白试剂不能完全熔融，所以试验温度选择850℃。

霍煤鸿骏认为：熔样温度在800℃～900℃时，样品的测得数据接近。但在实际工作中，针对样品800℃～900℃下熔融效果无大差异，最后测得的结果也无大差异。而且在实验过程中，熔融过程从低温开始熔融效果会更好，直接置于入已升温度进行熔样时，熔融完的试样会崩溅到坩埚内壁，会导致试样结果不准确。如何选择温度此实验并未体现。

对此增加试验，选择3#氟化铝样品，分为两组，一组放入已升温至850 ℃的高温炉中熔融30min，另一组先放入已升温至550 ℃的高温炉中，待高温炉升温至850 ℃再熔融30min，测定结果如表7。

表7 3#氟化铝样品不同熔融条件下熔解时的测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 测定结果/% | |
| 直接高温熔融 | 从低温开始熔融 |
| 1 | 0.138 | 0.135 |
| 2 | 0.136 | 0.139 |
| 3 | 0.138 | 0.137 |

从表7看出：样品直接放入已升温至850 ℃的高温炉中熔融和从低温开始熔融，结果无明显差异，建议选择直接高温熔融，熔样更方便。

3.6 显色温度选择试验

于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL）和50mL基体溶液，按样品测定步骤进行，分两组在不同的显色条件下进行反应，一组在暗处（室温＜30℃）放置30分钟，另一组在水浴温度为30℃、40℃、50℃、60℃、70℃时保温30分钟，在波长750nm处测定吸光度，数据如表8。

表8 不同显色温度下的测定数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 显色条件 | 温度/℃ | 吸光度 |
| 郑研院 |
|
| 暗处放置 | 室温（＜30℃） | 0.121 |
| 水浴 | 30 | 0.134 |
| 40 | 0.169 |
| 50 | 0.199 |
| 60 | 0.201 |
| 70 | 溶液褪色 |

从表8可以看出：按原显色条件在暗处放置30min时显色不完全，吸光度很低；水浴保温时间为30min时，水浴温度在30℃时显色不完全，吸光度较低；而水浴温度高于70℃时溶液褪色，可能是溶液中的硝酸将抗坏血酸氧化；水浴温度应在40℃～60℃之间选择。

3.7 水浴时间选择试验

于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL）和50mL基体溶液，按样品测定步骤进行，分别在水浴40℃和50℃保温20min、30min、40min、50min，在波长750nm处测定吸光度，数据如表9。

表9 不同反应时间下的测定数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 反应时间/min | 吸光度（40℃） | 吸光度（50℃） |
| 20 | 0.123 | 0.179 |
| 30 | 0.159 | 0.196 |
| 40 | 0.173 | 0.201 |
| 50 | 0.180 | 0.202 |
| 60 | 0.192 | 0.202 |

从表6可以看出：水浴40℃条件下，保温时间为60min时溶液吸光度仍未达到最大值；水浴50℃条件下，保温时间达到40min后，吸光度达到最大值，溶液基本显色完全。

试验证明在水浴60℃条件下，保温时间达到60min后，溶液褪色。

所以选择水浴温度50℃，保温时间40分钟为宜。

复验单位均同意水浴温度和保温时间的选择结果。

3.8 稳定性试验

于一组100mL容量瓶中各加入0mL，2.00mL，4.00mL，6.00mL，8.00mL，10.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL），分别加入50mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，在波长750nm处测定吸光度，溶液放置一段时间后，再次测定吸光度，测定数据如表10。

表10 溶液稳定性试验测定数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| /μg | 吸光度  （不放置） | 吸光度  （放置20min后） | 吸光度  （放置60min后） | 吸光度  （放置3h后） |
| 0 | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| 40 | 0.085 | 0.085 | 0.086 | 0.085 |
| 80 | 0.163 | 0.162 | 0.163 | 0.162 |
| 120 | 0.247 | 0.246 | 0.246 | 0.247 |
| 160 | 0.324 | 0.324 | 0.324 | 0.324 |
| 200 | 0.399 | 0.398 | 0.399 | 0.399 |

从表10可以看出：溶液放置3h后吸光度基本保持不变，说明形成的磷钼蓝至少在3h内是稳定的。

复验单位结果一致。

3.9 酸性钼酸铵加入量试验

于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL），按样品测定步骤进行，其中分别加入7mL、10mL、12mL、15mL、20mL酸性钼酸铵溶液（25g/L），在750nm处测定吸光度，测定数据见表11。

表11 酸性钼酸铵对测定结果的影响测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 酸性钼酸铵溶液（25g/L）加入量（mL） | 吸光度 |
| 7 | 0.200 |
| 10 | 0.201 |
| 12 | 0.198 |
| 15 | 0.199 |
| 20 | 0.197 |

从表11测定数据可以看出：酸性钼酸铵的量对五氧化二磷测定影响很小，选择加入10 mL酸性钼酸铵溶液（25g/L）。复验单位结果一致。

3.10 硅和铁对五氧化二磷的测定干扰试验

氟化铝中可能会有少量的硅、铁等。于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL）和50mL基体溶液，分别加入不同量的硅、铁标准溶液，以下按样品测定步骤进行，在750nm处测定吸光度，测定数据见表12。

表12 硅、铁对五氧化二磷的测定干扰试验测定数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 加入量（mg） | | 吸光度 |
| Si | Fe |
| / | / | 0.201 |
| 0.05 | / | 0.200 |
| 0.125 | / | 0.201 |
| 0.20 | / | 0.201 |
| / | 0.10 | 0.199 |
| / | 0.30 | 0.194 |
| / | 0.70 | 0.189 |
| 0.20 | 0.70 | 0.192 |

表12测定数据说明，在所测范围内，硅对五氧化二磷的测定基本不造成影响；铁含量的升高会使五氧化二磷测定吸光度略微偏小，但常见的氟化铝试样中铁含量绝大部分在0.1%以内，从表10看出，铁含量在0.1%以内时，其对五氧化二磷的测定影响很小，在可接受的范围内。复验单位结果一致。

3.11 基体干扰试验

基体溶液：在铂坩埚中加入6 g无水碳酸钠和2 g硼酸，混匀，盖上铂盖，放入已升温至850 ℃±20 ℃的高温炉中，熔融5 min，取出，冷却。向坩埚中加入热水，加热使熔块溶解完全，移入盛有20 mL硝酸（1+1）的聚四氟乙烯烧杯中，用10 mL硝酸（1+1）溶解粘在坩埚壁上的残渣，用热水洗涤坩埚及盖，将洗液并入聚四氟乙烯烧杯中，加热至盐类全部溶解，取下，流水冷至室温，将溶液移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

于一组100mL容量瓶中各加入5.00mL五氧化二磷标准溶液（20.00μg/mL），并分别加入基体溶液0和50mL，以下按样品测定步骤进行，在750nm波长处测定吸光度，测定结果见表13。

表13 基体干扰影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 基体加入量/mL | 0 | 50 |
| 吸光度A | 0.210 | 0.201 |
| 0.212 | 0.199 |
| 0.212 | 0.201 |
| 0.211 | 0.201 |

加入50mL基体溶液，对结果有略微影响。在配制工作曲线溶液时，匹配基体溶液，消除干扰。复验单位结果一致。

3.12 增量回收试验

将试料置于铂坩埚中，在选定的条件下制成溶液，移取试液50.00mL，加入少量五氧化二磷标准溶液，以下同样品测定，增量回收数据见表14。

表14 增量回收试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品中的五氧化二磷量（mg） | 五氧化二磷标准溶液加入量（mg） | 测出五氧化二磷量（mg） | 回收五氧化二磷量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 0.030 | 0.040 | 0.070 | 0.040 | 100.0 |
| 0.060 | 0.089 | 0.059 | 98.3 |
| 2 | 0.081 | 0.080 | 0.164 | 0.083 | 102.5 |
| 0.150 | 0.236 | 0.155 | 103.3 |
| 3 | 0.137 | 0.100 | 0.238 | 0.101 | 101.0 |
| 0.150 | 0.289 | 0.152 | 101.3 |

复验单位五氧化二磷的回收率均在97％-104％之间

3.13 样品分析结果

选取4个不同五氧化二磷含量的样品，按照分析方法进行测定，五氧化二磷分析结果见表15。

表15 样品中五氧化二磷分析结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定结果 | 平均值 | 标准偏差 | 相对标准偏差 |
| 1# | 0.030、0.029、0.030、0.029、0.029、0.030、0.031、0.029、0.030 | 0.030 | 0.0008 | 2.38 |
| 2# | 0.080、0.079、0.081、0.082、0.080、0.081、0.082、0.081、0.083 | 0.081 | 0.0013 | 1.51 |
| 3# | 0.135、0.138、0.140、0.138、0.138、0.136、0.135、0.137、0.140 | 0.137 | 0.002 | 1.37 |
| 4# | 0.0075、0.0080、0.0075、0.0070、0.0080、0.0075、0.0080、0.0075、0.0070 | 0.0076 | 0.0004 | 5.17 |

3.14 试验验证情况

本方法共选择4个样品，按照上述方法，测量各样品中五氧化二磷含量，来考察方法精密度情况。除中铝郑州有色金属研究院外，另有5家单位进行了方法精密度试验验证，包括多氟多、锦联铝材、路兴实业、南山铝业和霍煤鸿骏。复验数据汇总情况见表16和表17。

表16 氟化铝样品复验数据处理（%）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 郑研院 | 平均值 | 0.030 | 0.081 | 0.137 | 0.0076 |
| 标准偏差 | 0.0008 | 0.0013 | 0.002 | 0.0004 |
| 多氟多 | 平均值 | 0.027 | 0.071 | 0.129 | 0.0071 |
| 标准偏差 | 0.0009 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0004 |
| 锦联铝材 | 平均值 | 0.030 | 0.080 | 0.138 | 0.0073 |
| 标准偏差 | 0.0009 | 0.0009 | 0.0016 | 0.00008 |
| 路兴实业 | 平均值 | 0.030 | 0.079 | 0.134 | 0.0076 |
| 标准偏差 | 0.0008 | 0.001 | 0.001 | 0.0014 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.030 | 0.080 | 0.141 | 0.0058 |
| 标准偏差 | 0.0008 | 0.001 | 0.001 | 0.0003 |
| 霍煤鸿骏 | 平均值 | 0.030 | 0.082 | 0.139 | 0.0078 |
| 标准偏差 | 0.002 | 0.0016 | 0.0016 | 0.0009 |
| 六家平均值 | | 0.030 | 0.079 | 0.136 | 0.0072 |
| 重复性限r | | 0.006 | 0.008 | 0.016 | 0.0015 |
| 再现性限R | | 0.007 | 0.013 | 0.020 | 0.0028 |
| 平均值极差 | | 0.003 | 0.011 | 0.012 | 0.0020 |

表17 氟化铝样品中五氧化二磷含量的复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 平均值/％ | 极差/％ | 标准偏差/％ | RSD/％ |
| 1#样品 | 郑研院 | 0.030 | 0.029 | 0.030 | 0.029 | 0.029 | 0.030 | 0.031 | 0.029 | 0.030 | 0.030 | 0.002 | 0.0008 | 2.38 |
| 内蒙古锦联 | 0.030 | 0.030 | 0.029 | 0.030 | 0.030 | 0.028 | 0.030 | 0.030 | 0.031 | 0.030 | 0.003 | 0.0009 | 2.80 |
| 贵州路兴 | 0.031 | 0.030 | 0.031 | 0.029 | 0.030 | 0.030 | 0.029 | 0.030 | 0.031 | 0.030 | 0.002 | 0.0008 | 2.60 |
| 南山铝业 | 0.031 | 0.030 | 0.030 | 0.029 | 0.031 | 0.031 | 0.030 | 0.030 | 0.029 | 0.030 | 0.002 | 0.0008 | 2.60 |
| 多氟多 | 0.027 | 0.028 | 0.028 | 0.028 | 0.027 | 0.028 | 0.026 | 0.026 | 0.028 | 0.027 | 0.002 | 0.0009 | 3.17 |
| 霍煤鸿骏 | 0.032 | 0.028 | 0.029 | 0.030 | 0.029 | 0.029 | 0.030 | 0.032 | 0.034 | 0.030 | 0.006 | 0.002 | 6.38 |
| 2#样品 | 郑研院 | 0.080 | 0.079 | 0.081 | 0.082 | 0.080 | 0.081 | 0.082 | 0.081 | 0.083 | 0.081 | 0.004 | 0.0013 | 1.51 |
| 内蒙古锦联 | 0.080 | 0.080 | 0.078 | 0.080 | 0.080 | 0.079 | 0.081 | 0.080 | 0.080 | 0.080 | 0.003 | 0.0009 | 1.04 |
| 贵州路兴 | 0.078 | 0.079 | 0.078 | 0.080 | 0.078 | 0.080 | 0.078 | 0.079 | 0.080 | 0.079 | 0.002 | 0.001 | 1.18 |
| 南山铝业 | 0.080 | 0.081 | 0.079 | 0.079 | 0.080 | 0.080 | 0.082 | 0.081 | 0.081 | 0.080 | 0.003 | 0.001 | 1.24 |
| 多氟多 | 0.071 | 0.070 | 0.071 | 0.071 | 0.070 | 0.071 | 0.070 | 0.072 | 0.071 | 0.071 | 0.002 | 0.0007 | 0.94 |
| 霍煤鸿骏 | 0.082 | 0.083 | 0.082 | 0.084 | 0.080 | 0.079 | 0.083 | 0.081 | 0.082 | 0.082 | 0.005 | 0.0016 | 1.91 |
| 3#样品 | 郑研院 | 0.135 | 0.138 | 0.140 | 0.138 | 0.138 | 0.136 | 0.135 | 0.137 | 0.140 | 0.137 | 0.005 | 0.002 | 1.37 |
| 内蒙古锦联 | 0.139 | 0.140 | 0.139 | 0.138 | 0.141 | 0.138 | 0.138 | 0.137 | 0.136 | 0.138 | 0.005 | 0.0016 | 1.09 |
| 贵州路兴 | 0.134 | 0.133 | 0.135 | 0.134 | 0.133 | 0.134 | 0.135 | 0.136 | 0.134 | 0.134 | 0.003 | 0.001 | 0.72 |
| 南山铝业 | 0.142 | 0.141 | 0.140 | 0.143 | 0.142 | 0.141 | 0.140 | 0.142 | 0.141 | 0.141 | 0.003 | 0.001 | 0.71 |
| 多氟多 | 0.128 | 0.128 | 0.13 | 0.129 | 0.129 | 0.13 | 0.129 | 0.129 | 0.13 | 0.129 | 0.002 | 0.0008 | 0.61 |
| 霍煤鸿骏 | 0.137 | 0.138 | 0.140 | 0.140 | 0.139 | 0.138 | 0.141 | 0.138 | 0.136 | 0.139 | 0.005 | 0.0016 | 1.15 |
| 4#样品 | 郑研院 | 0.0075 | 0.0080 | 0.0075 | 0.0070 | 0.0080 | 0.0075 | 0.0080 | 0.0075 | 0.0070 | 0.0076 | 0.001 | 0.0004 | 5.17 |
| 内蒙古锦联 | 0.0074 | 0.0072 | 0.0073 | 0.0074 | 0.0073 | 0.0074 | 0.0073 | 0.0073 | 0.0072 | 0.0073 | 0.0002 | 0.00008 | 1.07 |
| 贵州路兴 | 0.0076 | 0.0076 | 0.0077 | 0.0078 | 0.0074 | 0.0074 | 0.0076 | 0.0075 | 0.0075 | 0.0076 | 0.0004 | 0.0014 | 1.75 |
| 南山铝业 | 0.0054 | 0.0054 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0054 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0058 | 0.0006 | 0.0003 | 5.17 |
| 多氟多 | 0.0070 | 0.0075 | 0.0070 | 0.0065 | 0.0075 | 0.0070 | 0.0065 | 0.0070 | 0.0075 | 0.0071 | 0.0010 | 0.0004 | 5.54 |
| 霍煤鸿骏 | 0.00818 | 0.00766 | 0.00663 | 0.00818 | 0.00870 | 0.00611 | 0.00766 | 0.00870 | 0.00818 | 0.00778 | 0.00259 | 0.0009 | 11.42 |

从复验结果统计情况来看，各单位之间的元素测量值吻合较好。

3.12 试验结论

通过系列的试验可知：采用钼蓝分光光度法进行氟化铝中五氧化二磷含量的测定是可行的，方法的准确度和精密度实验均表明本方法具有良好的准确度和精密度。

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

氟化铝作为电解铝生产中主要的原材料，其质量直接关系到电解铝工业中电解效率大小、吨铝能耗和电解铝产品质量优劣。五氧化二磷是氟化铝产品的杂质元素，必须控制在一定范围内，这是保证铝的质量的一个重要手段，所以必须能够定量准确检测氟化铝中五氧化二磷含量。

相应的ISO国际标准为[ISO 5930-1979](https://www.antpedia.com/standard/6404.html" \t "_blank) Cryolite, natural and artificial, and aluminium fluoride for industrial use; Determination of phosphorus content; Reduced molybdophosphate photometric method，我国相对应的标准为YS/T 581.9-2006《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：钼蓝分光光度法测定五氧化二磷含量》，该标准实施距今已十年有余，主要存在以下几个方面的问题：

（1）原标准需称取试样2g、碳酸钠12g和硼酸4g，称样量和熔剂加入量太大，无法用通常使用的铂坩埚熔样，很多试验室不具备测试条件且熔样困难，提取时间长。

（2）原标准配制工作曲线时未加入基体溶液或试剂空白溶液；

（3）原标准中熔样时，熔融温度为800℃，熔融时间为15min，但在实际工作中，该条件下时常有样品没有完全熔融的情况，影响检测结果；

（4）原方法在室温下反应30min，反应温度较低，即使反应30min也显色不完全，在一定检测波长下吸光度较低；

（5）以前受仪器性能限制，磷钼蓝的比色波长多采用662nm，然而磷钼蓝在662nm处并未出现吸收峰值，灵敏度较低。随着仪器的发展与进步，目前已有能力选择更灵敏的吸收波长，所以662nm不应再作为磷的比色波长。

综上所述，十分有必要对现行标准进行修订，进一步完善技术路线，全面提升标准质量水平。

（二）项目的可行性简述

目前，氟化铝中五氧化二磷的测定都采用钼酸盐分光光度法，和现行的国际标准、行业标准相比，方法的基本原理不变，修订后的标准通过改变称样量、提高样品熔融温度、将试液的显色温度从室温提高到50℃并保持恒温、更改测定波长等措施，测定结果更加准确可靠，条件更易掌握。

本次修订对现有标准技术路线中的缺陷进行了完善，简化了分析步骤，检测方案在技术路线上较为成熟。经多年试验证明方法切实可行。

（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

本次修订了YS/T 581.9-2006中的方法，在国际上相应的标准为ISO 5930-1979 Cryolite, natural and artificial, and aluminium fluoride for industrial use; Determination of phosphorus content; Reduced molybdophosphate photometric method，本标准与与ISO 5930-1979的技术指标对比分析见表15，与YS/T 581.9-2006的技术指标对比见表2。

表15 国内外标准技术指标对比分析

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 技术指标 | 国外标准  （ISO 5930-1979） | 本标准 | 标准水平对比 |
| 称样量 | 2g | 0.5g | 领先国外标准 |
| 熔样温度 | 800℃ | 850℃ | 领先国外标准 |
| 反应条件 | 暗处放置30min | 50℃恒温水浴40min | 领先国外标准 |
| 吸光度测定波长 | 662nm | 750nm | 领先国外标准 |
| 还原试剂 | 亚硫酸钠和 1-氨基-2 萘酚-4-磺酸 | 抗坏血酸 | 领先国外标准 |

修订后的标准适用范围更广，检测方法更加完善，修订后的标准达到国际先进水平。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

无。

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，采取有效措施向氟化铝的生产厂家和使用单位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 581.9-2006《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第9部分：钼蓝分光光度法测定五氧化二磷含量》。

十二、其他应予以说明的事项

无。

YS/T 581.9-202X《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法

第9部分：五氧化二磷含量的测定 钼蓝分光光度法》

编制组

2023年2月