**氟化钠化学分析方法**

**第3部分：二氧化硅含量的测定**

**钼蓝分光光度法**

编制说明

（预审稿）

**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年第三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]94号，项目编号为2022-0200T-YS，下达的计划标准名称为《氟化钠化学分析方法 第3部分：二氧化硅含量的测定 钼蓝分光光度法》。项目计划完成年限2024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。

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。 |
|  |  | 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。 |
|  |  | 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。 |
|  |  | 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。 |
|  |  | 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。 |
|  |  | 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长期从事氟化钠的分析检测工作，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YS/T 535.3中存在的一些不足之处。在此基础上，主编单位有关技术人员与多家企业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，形成标准草案。

2、立项阶段：2021年4月有色金属标委会在贵州贵阳召开年会，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 535.3《氟化钠化学分析方法第3部分：二氧化硅含量的测定 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）

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、内蒙古锦联铝材有限公司、南山铝业股份有限公司等多家单位的代表参加会议，会议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、锦联铝材有限公司、南山铝业股份有限公司、中州铝业有限公司、广东省科学院工业分析检测中心共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）

3.3 征求意见阶段

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：修改了称样量、熔样和测定条件、标准曲线溶液的配制等，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 |
| 范围 | 0.02-1.60％ | 0.02-1.00％ | 工业生产分析要求 | 领先旧标准 |
| 称样量 | 0.2g | 1g | 降低试验要求，扩大方法应用范围。 | 领先旧标准 |
| 熔样温度 | 850℃ | 750℃ | 样品完全熔融，测定结果更准确。 | 领先旧标准 |
| 还原剂 | 抗坏血酸 | 1-氨基-2 萘酚-4-磺酸 | 试剂常见，配制简单 | 领先旧标准 |
| 显色剂 | 钼酸铵 | 钼酸钠 | 不需使用pH计调节酸度，简化操作过程。 | 领先旧标准 |

主要试验和验证情况如下：

3.1测定范围的确定

原标准规定二氧化硅的测定范围为0.02%～1.00%，但调研发现有许多氟化钠样品中二氧化硅含量超出检测范围，参考郑州有色金属研究院近两年委托检测的氟化钠样品检测数据，二氧化硅含量在1.00%～1.60%的约占送检样品的10%，因此确定测定范围：0.02%～1.60%。

3.2 熔样温度选择试验

此试验选择2#氟化钠样品，分别在温度750℃、800℃、850℃时熔融30分钟，按样品测定步骤进行，测得结果如表3

 表3 2#氟化钠样品不同温度下熔解时的测定结果

|  |  |
| --- | --- |
| 熔样温度/℃ | 测定结果/％ |
| 750 | 0.58 |
| 800 | 0.59 |
| 850 | 0.59 |
| 900 | 0.59 |

熔样温度在750℃时，样品熔融不完全，熔样温度低于850℃时，试剂空白熔融不完全，为了保证试样和试剂空白完全熔融，熔样温度选择850℃。

3.3 硝酸加入量试验

溶液pH会影响测定结果。此试验选择2#氟化钠样品，在850℃熔融后，提取样品时分别加入硝酸（1+1）20mL、25mL、30mL、35mL、40mL，按样品测定步骤进行，测得结果如表4

 表4 硝酸加入量对2#氟化钠样品测定结果的影响

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸(1+1)加入量/mL | 测定结果/％ |
| 20 | 0.53 |
| 25 | 0.57 |
| 30 | 0.58 |
| 35 | 0.59 |
| 40 | 0.60 |

表4可以看出：硝酸（1+1）加入量在25mL-40mL之间，样品的测得数据接近，选择加入30 mL硝酸（1+1）溶液。

3.4 钼酸铵加入量试验

于一组100mL容量瓶中各加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，其中分别加入2mL、5mL、7mL、10mL钼酸铵溶液（100g/L）在815nm处测定数据如表5。

表5 钼酸铵对测定结果的影响测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 钼酸铵加入量（100g/L）（mL） | 吸光度 |
| 2 | 0.341 |
| 5 | 0.385 |
| 7 | 0.385 |
| 10 | 0.385 |

从表5可以看出：钼酸铵的量在5mL-10mL之间，样品的测得数据接近，选择加入5 mL钼酸铵溶液（100g/L）。

3.5 抗坏血酸加入量试验

于一组100mL容量瓶中各加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，其中分别加入2mL、5mL、10mL、15mL抗坏血酸溶液（20g/L）在815nm处测定数据如表6。

表6 抗坏血酸对测定结果的影响测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 抗坏血酸加入量（20g/L）（mL） | 吸光度 |
| 2 | 0.381 |
| 5 | 0.385 |
| 10 | 0.385 |
| 15 | 0.386 |

从表6可以看出：加入不同量的抗坏血酸溶液，样品的测得数据接近，选择加入5 mL抗坏血酸溶液（20g/L）。

3.6 显色反应时间选择试验

于一组100mL容量瓶中各加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，其中加入钼酸铵后分别放置5min、10min、15min、20min。在815nm处测定数据如表7。

表7 不同显色反应时间下的测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 反应时间/min | 吸光度 |
| 5 | 0.385 |
| 10 | 0.383 |
| 15 | 0.384 |
| 20 | 0.384 |

从表7可以看出：加入钼酸铵后反应5min～20min，样品的测得数据接近，为了保证硅与钼酸盐反应完全。选择显色反应时间为15～20min。

3.7 还原反应时间选择试验

于一组100mL容量瓶中各加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，其中加入抗坏血酸后分别放置5min、10min、15min、20min。在815nm处测定数据如表8。

表8 不同水浴温度下反应时的测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 反应时间/min | 吸光度 |
| 5 | 0.381 |
| 10 | 0.384 |
| 15 | 0.384 |
| 20 | 0.384 |

从表8可以看出：加入抗坏血酸后反应10min～20min，样品的测得数据接近，为了保证硅钼黄被完全还原。选择还原反应时间为15min。

3.8 稳定性试验

于100mL容量瓶中加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，按样品测定步骤进行，在波长815nm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9。

表9 溶液稳定性试验测定数据

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 溶液放置时间/min | 15 | 40 | 90 |
| 吸光度 | 0.384 | 0.385 | 0.385 |

从表9 可以看出：溶液放置1.5h后吸光度基本保持不变，说明形成的硅钼蓝至少在1.5h内是稳定的。

南山铝业的稳定性试验数据显示：溶液放置时间超过1.5h时，测定结果偏高，建议日常检测时定容后应立即发色检测，并使用塑料容量瓶进行定容。

3.9 磷和铁对二氧化硅的测定干扰试验

 于一组100mL容量瓶中各加入5mL二氧化硅标准溶液（20.00μg/mL）和20mL试剂空白溶液，分别加入不同量的铁、磷标准溶液，以下按样品测定步骤进行，在815nm处测定吸光度，测定数据见表10。

表10 磷、铁离子对二氧化硅的测定干扰试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 离子加入量（mg） | 吸光度 |
| P | Fe |
| / | / | 0.385 |
| 0.025 | / | 0.385 |
| 0.075 | / | 0.385 |
| / | 0.025 | 0.379 |
| / | 0.125 | 0.382 |
| 0.075 | 0.125 | 0.410 |

表10测定数据说明，在所测范围内，单独的铁或磷对二氧化硅的测定基本不造成影响；铁和磷混合溶液会使二氧化硅测定吸光度略偏高，但影响很小，在可接受的范围内。

3.10 增量回收试验

 将试料置于铂坩埚中，在选定的条件下制成250mL溶液，1#、2#氟化钠移取试液20.00mL，3#氟化钠移取试液10.00mL（补加10mL试剂空白溶液），加入少量二氧化硅标准溶液，以下同样品测定，增量回收数据见表11。

表11 增量回收试验数据

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品中的二氧化硅量（mg） | 二氧化硅标准溶液加入量（mg） | 测出二氧化硅量（mg） | 回收二氧化硅量（mg） | 回收率（%） |
| 1 | 0.0192 | 0.040 | 0.0598 | 0.0406 | 101.5 |
| 0.100 | 0.1199 | 0.1007 | 100.7 |
| 2 | 0.0928 | 0.060 | 0.1546 | 0.0618 | 103 |
| 0.100 | 0.1943 | 0.1015 | 101.5 |
| 3 | 0.1184 | 0.060 | 0.1812 | 0.0628 | 104.7 |
| 0.080 | 0.2008 | 0.0824 | 103 |

3.11 样品分析结果

 选取不同含量的样品测定结果见表12

表12 样品分析结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 平均值 | 标准偏差 |
| 1#样品 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.015 |
| 2#样品 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.60 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.01 |
| 3#样品 | 1.50 | 1.41 | 1.52 | 1.43 | 1.50 | 1.48 | 1.48 | 1.50 | 1.50 | 1.48 | 0.04 |

3.11 试验验证情况

本方法共选择3个样品，按照上述方法，测量各样品中二氧化硅含量，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 。复验数据的汇总情况见表13和表14。

表13 氟化钠样品复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | 1#(SiO2) | 2#( SiO2) | 3#( SiO2) |
| (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.12 | 0.59 | 1.48 |
| 标准偏差 | 0.014 | 0.008 | 0.04 |
| 锦联铝材 | 平均值 | 0.12 | 0.59 | 1.49 |
| 标准偏差 | 0.006 | 0.005 | 0.03 |
| 中州铝业 | 平均值 | 0.12 | 0.58 | 1.50 |
| 标准偏差 | 0.013 | 0.016 | 0.06 |
| 广东科学院 | 平均值 | 0.13 | 0.59 | 1.51 |
| 标准偏差 | 0.014 | 0.01 | 0.02 |
| 南山铝业 | 平均值 | 0.14 | 0.60 | 1.52 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.019 | 0.05 |
| 多氟多 | 平均值 | 0.12 | 0.58 | 1.46 |
| 标准偏差 | 0.006 | 0.007 | 0.03 |
| 重复性限 | 0.03 | 0.05 | 0.10 |
| 再现性限 | 0.04 | 0.06 | 0.12 |

表13氟化钠样品复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 平均值/％ | 标准偏差/％ | 相对标准偏差/％ |
| 1#样品 | 郑研院 | 0.11 | 0.15 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.014 | 10.62 |
| 锦联铝材 | 0.12 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.13 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | 0.006 | 4.24 |
| 中州铝业 | 0.11 | 0.12 | 0.12 | 0.1 | 0.13 | 0.12 | 0.11 | 0.14 | 0.13 | 0.12 | 0.013 | 10.21 |
| 广东科学院 | 0.15 | 0.14 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.13 | 0.11 | / | / | 0.13 | 0.014 | 10.47 |
| 南山铝业 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.16 | 0.15 | 0.13 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | 0.01 | 6.98 |
| 多氟多 | 0.114 | 0.125 | 0.116 | 0.121 | 0.130 | 0.119 | 0.130 | 0.125 | 0.120 | 0.12 | 0.006 | 4.67 |
| 2#样品 | 郑研院 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.60 | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.008 | 1.25 |
| 锦联铝材 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.005 | 0.76 |
| 中州铝业 | 0.56 | 0.58 | 0.55 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.6 | 0.58 | 0.0.57 | 0.58 | 0.016 | 2.71 |
| 广东科学院 | 0.60 | 0.60 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.60 | 0.60 | / | / | 0.59 | 0.01 | 1.61 |
| 南山铝业 | 0.58 | 0.61 | 0.60 | 0.61 | 0.59 | 0.63 | 0.58 | 0.59 | 0.57 | 0.60 | 0.019 | 3.16 |
| 多氟多 | 0.586 | 0.574 | 0.581 | 0.569 | 0.578 | 0.569 | 0.571 | 0.583 | 0.578 | 0.58 | 0.007 | 1.08 |
| 3#样品 | 郑研院 | 1.50 | 1.41 | 1.52 | 1.43 | 1.50 | 1.48 | 1.48 | 1.50 | 1.50 | 1.48 | 0.04 | 2.46 |
| 锦联铝材 | 1.51 | 1.51 | 1.52 | 1.43 | 1.51 | 1.49 | 1.48 | 1.50 | 1.50 | 1.49 | 0.03 | 1.81 |
| 中州铝业 | 1.5 | 1.41 | 1.52 | 1.43 | 1.5 | 1.6 | 1.49 | 1.5 | 1.52 | 1.50 | 0.06 | 3.65 |
| 广东科学院 | 1.51 | 1.49 | 1.53 | 1.52 | 1.53 | 1.49 | 1.50 | / | / | 1.51 | 0.02 | 1.15 |
| 南山铝业 | 1.52 | 1.56 | 1.56 | 1.52 | 1.54 | 1.55 | 1.46 | 1.48 | 1.46 | 1.52 | 0.05 | 2.68 |
| 多氟多 | 1.440 | 1.485 | 1.450 | 1.421 | 1.465 | 1.474 | 1.464 | 1.436 | 1.482 | 1.46 | 0.03 | 1.52 |

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。

3.11 试验结论

通过一系列的试验可知：采用钼蓝分光光度法进行氟化钠中二氧化硅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文所述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

氟化钠广泛应用于消毒剂、防腐剂、杀虫剂，也用于搪瓷、木材防腐、医药及制氟化物等。作为铝电解生产中的一种重要的原料，其主要用途是调整电解质的分子比。氟化钠的质量直接影响铝的产品质量，影响电解槽的技术指标。因此建立能够准确测量氟化钠中各种元素含量的化学分析方法是十分重要的。目前在进行氟化钠分析时，操作过程复杂，测定条件不易掌握，因此十分有必要建立一种能够准确测量氟化钠中二氧化硅含量的分析方法。

目前相应的ISO国际标准为[ISO 3430-1976](https://www.antpedia.com/standard/5137.html) 《主要用于铝生产的氟化钠 二氧化硅含量的测定 还原硅钼酸盐分光光度法》，我国相对应的标准为YS/T 535.3-2009《氟化钠化学分析方法 第3部分：硅含量的测定》，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1g、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；

（2）原标准熔样温度为750℃±25℃，熔样时间为20min，然而碳酸钠的熔点为850℃，在原标准条件下，试样常有熔融不完全的情况。

（3）钼酸钠溶液显碱性，原标准用钼酸钠将硅显色，需加酸调节pH在适当的范围（用pH计检查），操作过程比较复杂；

（4）配制工作曲线溶液时通常使用微量滴定管移取标准溶液，而原标准的标准溶液移取量明显不合理。

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，氟化钠中二氧化硅的测定都采用硅钼酸盐分光光度法，显色使用钼酸钠，由于钼酸钠有较强的碱性，必须将溶液调整到合适的酸度，操作过程 溶液易被污染，分析误差较大，并且过程繁琐。

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

和现行的国际标准、行业标准相比， 提高了熔样温度，将显色剂由钼酸钠改为钼酸铵，简化了操作过程，修订后的标准操作更为简单，条件更易掌握，经过了多年生产实践验证，方法的准确度高，重现性好，共存元素不干扰测定。

修订后的标准整体达到国际先进水平。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

 本标准参照采用[ISO 3430-1976](https://www.antpedia.com/standard/4750.html) Sodium fluoride primarily used for the production of aluminium - Determination of silica content – Reduced molybdosilicate spectrophotometric method。

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，采取有效措施向铝土矿石的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 535.3-2009《氟化钠化学分析方法 第3部分：二氧化硅含量的测定 》。

十二、其他应予以说明的事项

 无。

 《氟化钠化学分析方法》编制组

 2022年03月