**电解质化学分析方法**

**第5部分：氟化锂含量的测定**

**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**

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2022-0808T-YS，下达的计划标准名称为《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。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。

贵州路兴实业有限公司和国标（北京）检验认证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可提供了有力保障。内蒙古锦联铝材有限公司、贵州省分析测试研究院和内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任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。 |
| 内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司 | 何春燕 | 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。 |
| 国标（北京）检验认证公司 | 赵霞 | 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。 |
| 贵州路兴实业有限公司 | 刘建英 | 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 |
| 贵州省分析测试研究院 | 李家华 | 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 曲晓华 于丽 李欣 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。 |

（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/T739.5-202X《铝电解质化学分析方法 第5部分：氟化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的起草项目组，项目组成员长期从事铝电解质的分析检测工作，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 768-2011《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》中存在的一些不足之处。在此基础上，主编单位先后与贵州路兴实业有限公司、内蒙古锦联铝材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 739.5 《铝电解质化学分析方法 第5部分：氟化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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。会议决定由会议决定由中铝郑州有色金属研究院有限公司、贵州路兴实业有限公司、国标（北京）检验认证公司、内蒙古锦联铝材有限公司、贵州省分析测试研究院、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司共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氟化锂含量分布不合理，应增加低含量样品。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、南山铝业股份有限公司、中铝中州铝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12个，其中，使用单位9个，占比75％，科研院所3个，占比25％。回函的单位数12个，回函并有建议或意见的单位数9个，各单位提出了规范标准文本格式、规范数值修约、增加低含量样品工作曲线等意见或建议，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：修改了标准号和标准名称、测定范围、溶样方式和标准曲线溶液的配制，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 |
| 1. 标准编号和名称
 | YS/T 739.5《铝电解质化学分析方法 第5部分 氟化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》 | YS/T 768《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》 | 铝电解质分析检测标准体系规范要求 | 领先旧标准 |
| 1. 分析结果的表述形式和测定范围
 | LiF：0.020％-12.00％ | Li：0.100％-3.00％ | 便于工业生产的应用 | 领先旧标准 |
| 1. 溶样试剂
 | 高氯酸 | 硫酸或盐酸及硼酸 | 样品溶解效果更好，避免引入新杂质，测定结果更准确。 | 领先旧标准 |
| 试液的定容与分取 | 统一定容至200mL容量瓶中，根据氟化锂含量分取不同体积的试液 | 根据氟化锂含量定容至不同体积的容量瓶中再分取 | 避免造成定容体积不合适需重新溶样的情况 | 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

原标准YS/T 768-2011《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》有一个单独编号，现铝电解质化学分析方法已发布了四项系列标准，采用的编号是YS/T 739，因此本次修订将锂的分析方法标准纳入YS/T 739系列标准，并规范标准题目，修订后的标准编号和题目为YS/T 739.5《铝电解质化学分析方法 第5部分：氟化锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

3.2 测定范围的确定

原标准规定的铝电解质中锂的测定范围为Li：0.100％-3.00％，但调研发现有铝电解质样品中锂含量超出检测范围，且工业生产中一般使用氟化锂含量数据，参考郑州有色金属研究院近几年委托检测的氟化铝样品检测数据，确定测定范围：LiF：0.020％-12.00％。

3.3 溶样试剂选择试验

样品分别使用硫酸（1+1）和高氯酸溶解，按试验步骤制成试液进行测定，测得结果如表3。

 表3 使用硫酸（1+1）和高氯酸溶解时的测定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  | 硫酸（1+1）溶样测定结果（%） | 高氯酸溶样测定结果（%） |
| 郑研院 | 1#样品 | 0.48 | 0.62 |
| 2#样品 | 4.99 | 5.05 |
| 3#样品 | 8.83 | 9.12 |
| 国标（北京） | 1#样品 | 0.53 | 0.62 |
| 2#样品 | 5.03 | 5.05 |
| 3#样品 | 8.94 | 9.12 |
| 霍煤鸿骏 | 1#样品 | 0.53 | 0.62 |
| 2#样品 | 4.87 | 5.04 |
| 3#样品 | 8.81 | 9.12 |

使用硫酸（1+1）和高氯酸溶解时相比，使用硫酸溶解时的测定结果偏低，并且蒸干去除氟的过程中使用硫酸需要更高的温度，在相同的蒸干温度时，使用硫酸溶样须更长的时间，因此选择使用高氯酸溶解样品。

3.4 样品蒸干次数试验

使用高氯酸溶解样品，分别蒸干1次、2次、和3次，测定其中的氟化锂含量，测得结果如表4

表4 不同样品蒸干次数的测定结果（%）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | 1次蒸干 | 2次蒸干 | 3次蒸干 |
| 郑研院 | 1#样品 | 0.62 | 0.62 | 0.62 |
| 2#样品 | 5.00 | 5.00 | 5.05 |
| 3#样品 | 9.12 | 9.13 | 9.12 |
| 国标（北京） | 1#样品 | 0.62 | 0.64 | 0.62 |
| 2#样品 | 5.05 | 5.07 | 4.85 |
| 3#样品 | 9.12 | 9.09 | 8.76 |
| 霍煤鸿骏 | 1#样品 | 0.62 | 0.63 | 0.62 |
| 2#样品 | 5.02 | 5.00 | 5.04 |
| 3#样品 | 9.12 | 9.12 | 9.12 |

样品多次蒸干的1次蒸干测定结果无明显差异，1次蒸干已满足测定准确度的要求。

3.5 回收残渣试验

本方法采用的高氯酸溶样，样品中的氧化铝不能被完全分解，加入盐酸后会有残渣，主要成分为氧化铝。用慢速滤纸过滤，将残渣连同滤纸放入铂金坩埚中灰化后移入900℃高温炉中灼烧30min，加入碳酸钠和硼酸搅匀，移入1000℃高温炉中灼烧熔融30min，冷却后加盐酸溶解，制成溶液后测定其中的氟化锂含量。测定结果见表5

表5 残渣中的氟化锂含量测定结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | 样品编号 | 氟化锂含量 （%） |
| 郑研院 | 1#样品 | 0.0023 |
| 2#样品 | 0.0015 |
| 3#样品 | 0.0029 |
| 国标（北京） | 1#样品 | 0.011 |
| 2#样品 | 0.024 |
| 3#样品 | 0.030 |
| 霍煤鸿骏 | 1#样品 | 0.0020 |
| 2#样品 | 0.0019 |
| 3#样品 | 0.0031 |

残渣中的氟化锂含量主要决定于样品中氧化铝的含量，通常情况下残渣中的氟化锂含量可以忽略不计。

3.6 钠对氟化锂的测定干扰试验

 电解质中的钠的含量在20%到30%之间，含量相对固定。于一组100mL容量瓶中各加入10.00mL锂标准溶液（20μg/mL）和10.0mL试剂空白溶液，分别加入含钠量为 2mg、2.5mg、3mg的钠标准溶液，用水稀释至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表6。

表6 钠对氟化锂的测定干扰试验测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 钠加入量（mg） | 吸光度 |
| 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
| 2 | 0.412 | 0.431 | 0.283 |
| 2.5 | 0.410 | 0.437 | 0.285 |
| 3 | 0.409 | 0.437 | 0.288 |

表6测定数据说明在选定的测定条件下钠对氟化锂的测定干扰很小。

3.7 铝对氟化锂的测定干扰试验

电解质中的铝的含量在10%到15%之间，含量相对固定。于一组100mL容量瓶中各加入10.00mL锂标准溶液（20μg/mL）和10.0 mL空白溶液，分别加入含铝量为1mg、1.2mg、1.4mg 1.6mg的铝标准溶液，用水稀至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表7。

表7 铝对氟化锂的测定干扰试验测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 铝加入量（mg） | 吸光度 |
| 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
| 1 | 0.415 | 0.433 | 0.288 |
| 1.2 | 0.417 | 0.432 | 0.286 |
| 1.4 | 0.418 | 0.436 | 0.286 |
| 1.6 | 0.416 | 0.432 | 0.285 |

表7测定数据说明在选定的测定条件下铝对氟化锂的测定干扰很小。

3.8 基体加入量对测定结果影响试验

基体溶液Ⅰ：称取0.2000 g冰晶石（光谱纯）置于铂皿中，加入少量水和5 mL高氯酸，在电炉上低温加热至冒尽白烟，取下稍冷，加入5 mL盐酸（1+1）及30 mL水，加热至盐类全部溶解，冷却至室温，移入200 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10.00mL锂标准溶液（20μg/mL），分别加入6.0mL、8.0mL、10.0mL、12.0mL、14.0mL基体溶液Ⅰ，用水稀至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表8。

表8 基体加入量对测定结果的影响测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 基体溶液加入量（mL） | 吸光度 |
| 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
| 6.0 | 0.443 | 0.424 | 0.288 |
| 8.0 | 0.439 | 0.426 | 0.284 |
| 10.0 | 0.445 | 0.425 | 0.285 |
| 12.0 | 0.447 | 0.425 | 0.288 |
| 14.0 | 0.447 | 0.424 | 0.282 |

表8测定数据说明在选定的测定条件下基体加入量对吸光度影响很小。

3.9 其它共存离子干扰试验

 电解质中除钠和铝主成分外还有钙、镁、钾、铁 等成分。于一组100mL容量瓶中各加入10.00mL锂标准溶液（20μg/mL）和10.0mL基体溶液Ⅰ，分别加入不同量的共存离子，用水稀至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表9。

表9其它共存离子干扰试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 共存离子加入量（mg） | 吸光度 |
| Ca | Mg | K | Fe | 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
|  |  |  |  | 0.442 | 0.429 | 0.286 |
| 0.2 |  |  |  | 0.443 | 0.429 | 0.288 |
| 0.5 |  |  |  | 0.445 | 0.432 | 0.282 |
|  | 0.1 |  |  | 0.447 | 0.429 | 0.284 |
|  | 0.2 |  |  | 0.442 | 0.430 | 0.288 |
|  |  | 0.3 |  | 0.440 | 0.432 | 0.286 |
|  |  |  | 0.05 | 0.438 | 0.431 | 0.285 |
| 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.05 | 0.450 | 0.431 | 0.284 |
| 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.05 | 0.442 | 0.430 | 0.284 |

表9测定数据说明在选定的测定条件下其它共存离子基本不干扰氟化锂的测定。

根据预审会意见，补充氟化锂含量较低时的测定方法试验。

3.10 基体对低含量氟化锂的测定干扰试验

基体溶液Ⅱ：称取1.0000 g冰晶石（光谱纯）置于铂皿中，加入少量水和5 mL高氯酸，在电炉上低温加热至冒尽白烟，取下稍冷，加入25 mL盐酸 （1+1）及30 mL水，加热至盐类全部溶解，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

移取两组0 mL，2.00 mL，4.00 mL，6.00 mL，8.00 mL，10.00 m L锂标准溶液（20μg/mL），分别置于一组100 mL容量瓶中，一组加入10 mL基体溶液Ⅱ，另一组加入2.5 mL盐酸（1+1），以水稀释至刻度，混匀。测定吸光度。测定数据见表10。

表10 基体对低含量氟化锂的测定干扰试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 锂量/μg | 吸光度 |
| 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
|  | 加基体溶液 | 加盐酸 | 加基体溶液 | 加盐酸 | 加基体溶液 | 加盐酸 |
| 0 | 0.0007 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0001 | 0.005 | 0.004 |
| 40 | 0.0872 | 0.0905 | 0.1143 | 0.1107 | 0.062 | 0.063 |
| 80 | 0.1745 | 0.1772 | 0.2195 | 0.2196 | 0.116 | 0.118 |
| 120 | 0.2590 | 0.2615 | 0.3274 | 0.3246 | 0.170 | 0.171 |
| 160 | 0.3378 | 0.3391 | 0.4314 | 0.4265 | 0.223 | 0.221 |
| 200 | 0.4127 | 0.4118 | 0.5237 | 0.5193 | 0.275 | 0.273 |

表10测定数据说明：在选定的测定条件，对低含量氟化锂的测定来说，加入基体溶液和进行酸度匹配，测定结果差别很小。

3．11 盐酸浓度对低含量氟化锂测定结果的影响

于一组100mL容量瓶中各加入4.00 mL锂标准溶液（20μg/mL），分别加入0.5 mL、4 mL、5mL、6mL盐酸（1+1），用水稀至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表11。

表11 盐酸浓度对低含量氟化锂测定结果的影响测定数据

|  |  |
| --- | --- |
| 盐酸（1+1）加入量/mL | 吸光度 |
| 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
| 0.5 | 0.195 | 0.2627 | 0.138 |
| 4 | 0.181 | 0.2329 | 0.121 |
| 5 | 0.176 | 0.2269 | 0.117 |
| 6 | 0.172 | 0.2202 | 0.113 |

表11测定数据表明：随着盐酸浓度的增加，吸光度逐渐降低，在选定的测定条件下，溶样时盐酸加入量在±1 mL对吸光度影响约2.5%。工作曲线溶液基体匹配后，酸度保持一致，消除干扰。

3.12 其它共存离子对低含量氟化锂的干扰试验

于一组100mL容量瓶中各加入4.00 mL锂标准溶液（20μg/mL）和10 mL基体溶液Ⅱ，分别加入不同量的共存离子，用水稀至刻度，混匀，测定吸光度，测定数据见表12。

表12 其它共存离子对低含量氟化锂干扰试验数据

|  |  |
| --- | --- |
| 共存离子加入量（mg） | 吸光度 |
| Ca | Mg | K | 郑研院 | 国标（北京） | 霍煤鸿骏 |
|  |  |  | 0.1782 | 0.2311 | 0.118 |
| 5 |  |  | 0.1795 | 0.2267 | 0.116 |
|  |  | 5 | 0.1780 | 0.2286 | 0.118 |
|  | 2 |  | 0.1723 | 0.2318 | 0.112 |
|  | 0.4 |  | 0.1756 | 0.2342 | 0.115 |
| 5 | 0.4 | 5 | 0.1750 | 0.2283 | 0.115 |

 表12测定数据表明在选定的测定条件下，共存的K、Ca、Mg离子对氟化锂的测定影响很小。

3.13 增量回收试验

 将试料置于铂皿中，加入少量水和锂标准溶液，以下同样品测定，增量回收数据见表13

表13 增量回收试验数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 样品 | 样品中的锂量（mg） | 锂标准溶液加入量（mg） | 测出锂量（mg） | 回收锂量（mg） | 回收率（%） |
| 郑研院 | 1 | 0.332 | 0.40 | 0.743 | 0.411 | 103 |
| 1.00 | 1.330 | 0.998 | 99.8 |
| 2 | 2.703 | 0.40 | 3.101 | 0.398 | 99.5 |
| 1.00 | 3.712 | 1.009 | 101 |
| 3 | 4.881 | 0.40 | 5.271 | 0.390 | 97.5 |
| 1.00 | 5.903 | 1.022 | 102 |
| 国标（北京） | 1 | 0.344 | 0.400 | 0.760 | 0.416 | 104.0 |
| 0.341 | 1.00 | 1.360 | 1.019 | 101.9 |
| 2 | 2.776 | 0.40 | 3.190 | 0.414 | 103.5 |
| 2.753 | 1.00 | 3.730 | 0.977 | 97.7 |
| 3 | 4.847 | 0.40 | 5.260 | 0.413 | 103.2 |
| 4.935 | 1.00 | 5.920 | 0.985 | 98.5 |
| 霍煤鸿骏 | 1 | 0.165 | 0.400 | 0.563 | 0.398 | 99.5 |
| 1.00 | 1.167 | 1.002 | 100.2 |
| 2 | 1.354 | 0.40 | 1.758 | 0.404 | 101 |
| 1.00 | 2.353 | 0.999 | 99.9 |
| 3 | 2.457 | 0.40 | 2.856 | 0.399 | 99.75 |
| 1.00 | 3.459 | 1.002 | 100.2 |
| 贵州路兴 | 1 | 1.740 | 0.400 | 2.137 | 0.398 | 99.3 |
| 1.00 | 2.763 | 1.024 | 102 |
| 2 | 0.493 | 0.400 | 0.887 | 0.395 | 98.8 |
| 1.00 | 1.491 | 0.989 | 99.9 |
| 3 | 2.862 | 0.400 | 3.274 | 0.412 | 103 |
| 1.00 | 3.877 | 1.015 | 102 |
| 锦联 | 1 | 0.0163 | 0.02 | 0.0365 | 0.0202 | 101.00 |
| 0.04 | 0.0566 | 0.0403 | 100.75 |
| 2 | 0.136 | 0.2 | 0.332 | 0.196 | 98.00 |
| 0.3 | 0.434 | 0.298 | 99.33 |
| 3 | 0.122 | 0.15 | 0.270 | 0.148 | 98.66 |
| 0.3 | 0.424 | 0.302 | 100.67 |
| 贵州测试院 | 1 | 0.326 | 0.40 | 0.716 | / | 97.5 |
| 0.80 | 1.120 | / | 99.3 |
| 2 | 2.702 | 0.40 | 3.107 | / | 101.3 |
| 0.80 | 3.500 | / | 99.8 |
| 3 | 4.885 | 0.40 | 5.295 | / | 102.5 |
| 0.80 | 5.673 | / | 98.5 |
| 4 | 0.0123 | 0.02 | 0.0330 | / | 103.5 |
| 0.04 | 0.0533 | / | 102.5 |

3.14 样品分析结果

 选取不同含量的样品测定结果（氟化锂）见表14

表14样品测定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 平均值 | 标准偏差 | 变异系数（％） |
| 1#样品 | 0.64 | 0.63 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.62 | 0.01 | 1.56 |
| 2#样品 | 4.99 | 5.08 | 5.09 | 5.11 | 5.01 | 5.02 | 4.97 | 5.06 | 5.08 | 5.05 | 0.05 | 0.98 |
| 3#样品 | 9.13 | 9.13 | 9.12 | 9.06 | 9.07 | 9.16 | 9.12 | 9.13 | 9.19 | 9.12 | 0.04 | 0.44 |
| 4#样品 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0023 |  |  |

3.15 试验验证情况

本方法共选择4个样品，按照上述方法，测量各样品中氟化锂含量，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，包括内蒙古锦联、贵州路兴、国标（北京）、贵州测试院和霍煤鸿骏。复验数据的汇总情况见表15和表16。

表15 铝电解质样品复验数据汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位名称 | 数据汇总 | 1#(LiF) | 2#(LiF) | 3#(LiF) | 4#(LiF) |
| (%) | (%) | (%) | (%) |
| 郑研院 | 平均值 | 0.62 | 5.05 | 9.12 | 0.023 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.0011 |
| 内蒙古锦联 | 平均值 | 0.61 | 5.09 | 9.14 | 0.023 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.05 | 0.04 | 0.0002 |
| 贵州路兴 | 平均值 | 0.61 | 5.14 | 9.04 | 0.022 |
| 标准偏差 | 0.02 | 0.05 | 0.09 | 0.001 |
| 国标（北京） | 平均值 | 0.64 | 5.03 | 9.13 | 0.025 |
| 标准偏差 | 0.02 | 0.04 | 0.1 | 0.0008 |
| 贵州测试院 | 平均值 | 0.61 | 5.05 | 9.13 | 0.023 |
| 标准偏差 | 0.012 | 0.05 | 0.04 | 0.001 |
| 霍煤鸿骏 | 平均值 | 0.62 | 5.04 | 9.13 | 0.023 |
| 标准偏差 | 0.01 | 0.05 | 0.05 | 0.0013 |
| 平均值 | 0.62 | 5.07 | 9.12 | 0.023 |
| 重复性限 | 0.06 | 0.25 | 0.33 | 0.004 |
| 再现性限 | 0.08 | 0.29 | 0.35 | 0.005 |
| 平均值极差 | 0.01 | 0.11 | 0.10 | 0.002 |

表16 铝电解质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/％ | 极差/％ |
| 1#样品 | 郑研院 | 0.64 | 0.63 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.62 | 0.01 | 1.56 | 0.03 |
| 内蒙古锦联 | 0.59 | 0.61 | 0.61 | 0.60 | 0.62 | 0.62 | 0.61 | 0.61 | 0.60 | 0.61 | 0.01 | 1.60 | 0.03 |
| 贵州路兴 | 0.604 | 0.614 | 0.609 | 0.635 | 0.587 | 0.594 | 0.607 | 0.602 | 0.611 | 0.61 | 0.02 | 2.22 | 0.048 |
| 国标（北京）检验认证 | 0.66 | 0.65 | 0.66 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.64 | 0.62 | 0.63 | 0.64 | 0.02 | 2.27 | 0.04 |
| 贵州测试院 | 0.605 | 0.611 | 0.625 | 0.619 | 0.601 | 0.589 | 0.621 | 0.622 | 0.596 | 0.610 | 0.012 | 2.10 | 0.036 |
| 霍煤鸿骏 | 0.61 | 0.64 | 0.61 | 0.62 | 0.62 | 0.63 | 0.63 | 0.63 | 0.62 | 0.62 | 0.01 | 1.60 | 0.03 |
| 2#样品 | 郑研院 | 4.99 | 5.08 | 5.09 | 5.11 | 5.01 | 5.02 | 4.97 | 5.06 | 5.08 | 5.05 | 0.05 | 0.98 | 0.14 |
| 内蒙古锦联 | 5.04 | 5.04 | 5.14 | 5.13 | 5.03 | 5.10 | 5.12 | 5.10 | 5.09 | 5.09 | 0.05 | 0.82 | 0.11 |
| 贵州路兴 | 5.118 | 5.075 | 5.161 | 5.206 | 5.202 | 5.097 | 5.116 | 5.123 | 5.189 | 5.14 | 0.05 | 0.93 | 0.131 |
| 国标（北京）检验认证 | 4.98 | 5.07 | 4.98 | 5.04 | 5.01 | 4.99 | 5.06 | 5.05 | 5.03 | 5.03 | 0.04 | 0.69 | 0.09 |
| 贵州测试院 | 5.068 | 4.997 | 5.049 | 5.129 | 5.111 | 5.007 | 4.992 | 5.045 | 5.039 | 5.054 | 0.05 | 0.95 | 0.137 |
| 霍煤鸿骏 | 5.07 | 4.97 | 5.10 | 5.08 | 4.99 | 5.02 | 5.06 | 4.97 | 5.07 | 5.04 | 0.05 | 0.99 | 0.13 |
| 3#样品 | 郑研院 | 9.13 | 9.13 | 9.12 | 9.06 | 9.07 | 9.16 | 9.12 | 9.13 | 9.19 | 9.12 | 0.04 | 0.44 | 0.13 |
| 内蒙古锦联 | 9.13 | 9.15 | 9.18 | 9.16 | 9.16 | 9.16 | 9.09 | 9.10 | 9.16 | 9.14 | 0.04 | 0.33 | 0.09 |
| 贵州路兴 | 9.131 | 9.047 | 8.924 | 9.014 | 8.905 | 9.096 | 9.068 | 9.096 | 9.106 | 9.04 | 0.09 | 0.89 | 0.226 |
| 国标（北京）检验认证 | 9.17 | 9.21 | 8.90 | 9.10 | 9.13 | 9.16 | 9.10 | 9.23 | 9.21 | 9.13 | 0.1 | 1.09 | 0.33 |
| 贵州测试院 | 9.078 | 9.155 | 9.176 | 9.123 | 9.155 | 9.147 | 9.098 | 9.073 | 9.133 | 9.133 | 0.04 | 0.40 | 0.103 |
| 霍煤鸿骏 | 9.07 | 9.12 | 9.14 | 9.13 | 9.07 | 9.18 | 9.13 | 9.18 | 9.19 | 9.13 | 0.05 | 0.49 | 0.12 |
| 4#样品 | 郑研院 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.023 | 0.022 | 0.024 | 0.023 | 0.022 | 0.023 | 0.0011 | 4.32 | 0.003 |
| 内蒙古锦联 | 0.0227 | 0.0226 | 0.0225 | 0.0228 | 0.0223 | 0.0227 | 0.0226 | 0.0228 | 0.0230 | 0.023 | 0.0002 | 0.88 | 0.0007 |
| 贵州路兴 | 0.021 | 0.022 | 0.021 | 0.021 | 0.023 | 0.022 | 0.021 | 0.023 | 0.023 | 0.022 | 0.001 | 4.24 | 0.002 |
| 国标（北京）检验认证 | 0.025 | 0.026 | 0.026 | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.024 | 0.024 | 0.024 | 0.025 | 0.0008 | 3.14 | 0.002 |
| 贵州测试院 | 0.0230 | 0.0220 | 0.0230 | 0.0217 | 0.0222 | 0.0222 | 0.0236 | 0.0236 | 0.0239 | 0.023 | 0.001 | 3.52 | 0.0022 |
| 霍煤鸿骏 | 0.023 | 0.022 | 0.023 | 0.024 | 0.025 | 0.025 | 0.023 | 0.022 | 0.022 | 0.023 | 0.0013 | 5.18 | 0.003 |

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。

3.16 试验结论

通过一系列的试验可知：采用火焰原子吸收法进行电解质中氟化锂含量的测定是可行的，对于氟化锂含量较低的样品，和高含量样品采取完全相同的溶样方法，解决了无法预先知道含量范围对工作造成的困扰。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

铝电解质是铝电解生产的反应介质，其中氟化锂是铝电解质中的重要组分，铝电解质中保持合适的氟化锂含量可明显降低电解温度和提高电解质的导电率，能有效提高电流效率和降低能耗，过量的氟化锂含量则对铝电解过程产生不利影响，而氟化锂的含量在铝电解过程会不断累积变化，因此及时准确掌握铝电解质中锂元素的含量，对指导铝电解生产有着重要的实践意义。另一方面，随着近年来过量铝电解质循环再利用技术的发展及应用，铝电解质逐渐成为一种进出口贸易商品，每年的贸易量十分巨大，我国自2007年起就开始向国内及国际市场进行铝电解质进出口贸易。我国的铝电解质与世界其他国家的铝电解质相比，最大的区别在于我国的铝电解质中锂含量普遍偏高。铝电解质中锂的主要来源于氧化铝，使用国产矿石生产的氧化铝含锂较高，由于累积效应使得电解质中锂的含量越来越高，而国外的氧化铝含锂极低，国外电解铝生产厂家购买中国的电解质加入电解槽以提高锂含量，国内电解铝生产厂家购买国外的电解质加入电解槽以降低锂含量。因此在铝电解质进出口贸易过程中，需建立铝电质中锂含量的测定方法标准。

目前，ISO国际标准及发达国家标准中，均没有铝电解质中锂含量的测定方法，我国现行标准YS/T 768-2011中采用火焰原子吸收分光光度法测量铝电解质中的锂含量，该标准实施距今已有九年，在技术路线上存在以下几个方面的问题：

（1）原标准采用两种方法溶样：方法一使用硫酸加热驱除氟，如果样品钙含量较高，可能会形成硫酸钙沉淀，在同时测量样品中钙、锂等含量时，可能会使钙含量检测结果偏低。；方法二用盐酸及硼酸溶解试样，氟硼酸不易挥发，引进了新的杂质。

（2）在测定微量锂时，由于锂的原子吸收信号比较弱，容易受到溶液酸度和其它元素的干扰，铝电解质的主要物相组成是冰晶石、亚冰晶石等，含有大量氟、铝、钠等元素，然而原标准中并未在工作曲线溶液配制过程中考虑到基体对锂的吸收干扰。

（3）原标准将试样溶解后，根据锂的质量分数将溶液移入不同体积的容量瓶中定容，然而在实际工作中，并不能预先知道试样中锂的质量分数，可能造成定容体积不合适需重新溶样的结果。

另外国家对标准编写也提出了新的要求，原标准已经不能满足目前分析检测工作的需要。因此有必要对YS/T 768-2011《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行修订，以满足目前我国铝电解质检测和质量控制的要求，原标准有一个单独编号，现电解质化学分析方法已发布了四项系列标准，采用的编号是YS/T 739，因此有必要将锂的分析方法标准纳入YS/T 739系列标准。修订的标准将进一步完善我国铝电解质分析检测标准体系，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。

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，氟化锂含量的测定采用火焰原子吸收光谱法，本次修订对现有标准技术路线中的缺陷进行了完善，修改了溶样方法，优化了测定条件，修改了工作曲线的配制方法，充分考虑了基体的酸度的影响。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

和现行的行业标准相比，方法基本原理不变，与YS/T 768-2011的技术指标对比见表2。

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内先进水平。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

 本标准没有对应的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，采取有效措施向电解质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 768-2011《铝电解质中锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

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

 2023年02月