

冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法

第 7 部分：三氧化二铁含量的测定

邻二氮杂菲分光光度法

编制说明

(预审稿)

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2023 年 5 月

冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法

第7部分：三氧化二铁含量的测定

邻二氮杂菲分光光度法

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

2022年1月工业和信息化部发布的《2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划》的通知，YS/T 273.7《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第7部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》的修订工作由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目编号2022-0196T-YS，项目周期18个月。项目编制组成员由中铝郑州有色金属研究院有限公司、多氟多新材料有限责任公司、有色金属技术经济研究院有限责任公司、山东南山铝业股份有限公司等组成。

（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

标准主编单位为中铝郑州有色金属研究院有限公司，主要研究领域包括铝土矿综合利用、氧化铝、电解铝、铝用炭素以及轻金属材料，具有完善的铝、镁冶炼基础理论研究技术平台，包括TEM、SEM、EDS、XRD、XRF、ICP等在内的大型仪器设备80余套。依托研究院设立的国家轻金属质量监督检验中心（郑州轻金属研究院检测实验室）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、镁行业绝大部分分析检测等基础技术标准的具体起草工作，是国际标准化组织ISO/TC226（铝用原材料技术委员会）、ISO/TC79（轻金属及其合金）在国内的技术支持单位，是ISO/TC79/SC12（镁及铸造和变形镁合金技术委员会）的主席单位，是国家工业和信息化部确定的有色金属标准样品定点研制单位，是全国有色金属标准化技术委员会铝用炭素材料工作组组长单位。在标准编制过程中，能积极主动结合当前关于我国冰晶石生产、再生冰晶石等产品现状，依据多年分析检测数据的积累以及在分析工作中实际应用情况，对YS/T 273.7-2006《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第7部分：邻二氮杂菲分光光度法测定三氧化二铁含量》进行了修订。实验过程中，对溶样方法、熔融温度、熔融时间、显色酸度、工作曲线及检出限作了研究，确定了分析检测范围。对方法的重复性限与再现性限进行了重新确定。完成了实验报告的编写、实验样品的收集与分发、复验复核数据的整理、

标准文本和编制说明的编写、同时广泛征求企业的意见，最终带领编制组完成了标准的编制工作。

山东南山铝业股份有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司，昆明冶金研究院有限公司积极参与标准验证工作，对标准各项条件实验进行了验证，并对主编单位提供的试验样品进行了详细分析，为标准的准确性、重复性与再现性等提供了数据支撑。

中铝中州铝业有限公司，贵州兴仁登高新材料有限公司，内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、多氟多新材料股份有限公司对标准进行了复核，主要对主编单位提供的试验样品进行了重复性验证，为标准的重复性限与再现性限提供了数据支撑。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

参加单位	工作成员	所作的工作
中铝郑州有色金属研究院有限公司	匡玉云、晏唯真、	主编人员，负责方案制定、资料收集、技术参数的确定、标准条款编写
有色金属技术经济研究院有限责任公司	李志刚	标准组织协调
多氟多新材料有限责任公司	冀然	参编人员，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	何春燕	参编人员，负责试验验证工作及验证报告的编写。
中铝中州铝业有限公司	贾音 贺婕	参编人员，负责试验验证工作及验证报告的编写。
贵州兴仁登高新材料有限公司	刘建英	参编人员，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	张伟南、杨柳、李欣、王伊娜	参编人员，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	张宁、姜雪艳	参编人员，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	刘英波	参编人员，负责试验验证工作及验证报告的编写。

（三）工作过程

1、预研阶段：从 2020 年 3 月对多家氟化盐生产、电解铝生产的单位调研，调研中发现原版标准存在如下问题：1、三氧化二铁的检测范围没有规定检测下限，只给出了测定范围为： $\leq 0.25\%$ 。由于标准中没有明确的检测下限，使得不同企业在低含量检测时给出了不同检测结果。这对于氟化盐行业的贸易造成不便。2、三氧化二铁的检测上限 0.25% 已不能满足当前冰晶石产品检测的要求，有些产品中三氧化二铁含量较高，已超出当前检测上限。3、旧版本 YS/T273.7-2006 中称样量较多（1.0g），且加入的熔剂也较多，导致高温熔融完之后在用热水浸提时需花费较多时间去溶解熔块，在操作过程中试样容易溢出铂皿外。4 旧版本 YS/T273.7-2006 中采用的是 825℃ 熔融 15min，在日常检测过程中偶见样品溶不清的现象。因此亟需对该标准进行修订。

最终提出 YS/T 273.7 《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 7 部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》的标准修订计划。

2、立项阶段

2021 年 5 月，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 273.7 《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 7 部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》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。

2022 年 1 月，工信部下达了《2022 年第一批行业标准制修订计划》，批准了 YS/T 273.7 《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第 7 部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》的修订计划，项目编号 2022-0196T-YS，项目周期 18 个月。

3、起草阶段：

3.1 第一次工作会议（任务落实会）

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、多氟多新材料有限公司，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，起草单位根据国内外查新及对氟化铝工艺的深入研究制订了本项目试验方案，并形成征求意见稿 I。会议决定由中铝郑州有色金属研究院有限公司、山东南山铝业股份有限公司、多氟多新材料有限责任公司、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、贵州路兴实业有限公司、中铝中州铝业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司共 8 家单位参与标准修订与试验验证工作。

3.2 试验及验证情况

2022年12月20日，主编单位根据实验结果对标准讨论稿进行了修改，形成了标准征求意见稿Ⅱ，同时向山东南山铝业股份有限公司、昆明冶金研究院、霍煤鸿骏有限公司、贵州兴仁登高新材料有限公司、中铝中州铝业有限公司、多氟多新材料股份有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司等7家报名参与标准的复验复核工作的单位发放标准征求意见稿Ⅱ以及4个标准复验及复核的样品和1个标准内控样品。2023年4月，主编单位根据返回的复验复核报告，对实验样品数据进行汇总与处理，计算重复性与再现性限。标准主编单位根据复验复核结果、征求意见并合理吸纳意见的基础上，形成了预审稿和预审稿编制说明。

3.2 第二次工作会议（预审会）

4、征求意见阶段

标准主编单位对YS/T 273.7《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法 第7部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》进行广泛征求意见，共发送单位14个，其中，使用单位10个，科研院所2个，其他单位2个，回函的单位数14个，回函并有建议或意见的单位数13个，没有回函单位数0个。各单位提出了规范标准文本格式等意见或建议，根据征求意见稿的回函情况及反馈意见情况，标准编制组再次进行了讨论研究，确定了意见的采纳情况，编写了《标准征求意见稿的征求意见汇总表》、

5、审查阶段

6、报批阶段

二 标准编制原则

1、符合性：本标准第三次修订。在编写格式上严格按照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》要求编写。

2、合理性：以满足我国冰晶石实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。

3、先进性：修订后的标准将更好地满足我国冰晶石相关产品中对三氧化二铁含量的测定要求，同时方法操作简单，精密度和准确度好。

三 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

1 标准题目的确定

本次修订为了保持与系列标准题目格式一致性，将原标准题目为《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法第7部分 邻二氮杂菲分光光度法测定三氧化二铁含量》修改为《冰

晶石化学分析方法和物理性能测定方法第7部分：三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法》。

2 标准的适用范围

原标准 YS/T 273.7-2006 规定三氧化二铁的测定范围为 $\leq 0.25\%$ ，没有规定检测下限，只给出了测定范围为： $\leq 0.25\%$ 。由于标准中没有明确的检测下限，使得不同企业在低含量检测时给出了不同检测结果，有些产品中三氧化二铁含量较高，已超出当前检测上限%，最高能到 0.5%，不能满足当前冰晶石产品检测的要求，因此确定测定范围为：0.0050%~0.50%。

3 试验部分

3.1 样品称样量的确定

旧版本 YS/T273.7-2006 中称样量较多，且加入的熔剂也较多，导致高温熔融完之后在用热水浸提时需花费较多时间去溶解熔块，因此，在本次修订时采取称样量为 0.5 g，熔剂用量为 6 g 碳酸钠和 2 g 硼酸，在此条件下，冰晶石试样不仅可以熔融完全，试样不会溢出铂皿外，而且热水浸提时可以快速溶解熔块。综上，实验选择称样量为 0.50 g，熔剂用量为 6 g 碳酸钠和 2 g 硼酸。

3.2 溶样方法的确定

旧版本 YS/T273.7-2006 中采用的是 825 °C 熔融 15 min，在日常检测过程中偶见样品溶不清的现象，采用 850 °C 熔融 30 min 时，冰晶石样品可以完全溶清，并且在此条件下冰晶石标准样品中二氧化硅的测定结果令人满意。综上，实验选择熔融温度为 850 °C，熔融时间为 30 min。

3.3 酸及其用量的选择

中铝郑州研究院此次承担了 YS/T 273.9-2006《冰晶石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》的修订工作，修订过程中将溶样酸由硝酸改为硫酸，为了与磷的溶样方法保持一致，特将旧版本 YS/T273.7-2006 中的硝酸改为硫酸，为了保证硫酸体系的酸浓度与之前的硝酸体系的酸浓度相同，经计算，加入的硫酸（1+1）的体积约为 16 mL。

3.4 检测 pH 值方法的选择

旧版本 YS/T273.7-2006 中采用 pH 计检测显色酸度，考虑到 pH 计的探头较粗，无法伸入容量瓶内，可操作性不强，因此，此次修订将此检测 pH 值的方法删掉。其实，由于加入的乙酸-乙酸钠缓冲溶液的量较大，溶液中的 pH 值已在显色酸度范围内，无需再进行 pH 值的检测。

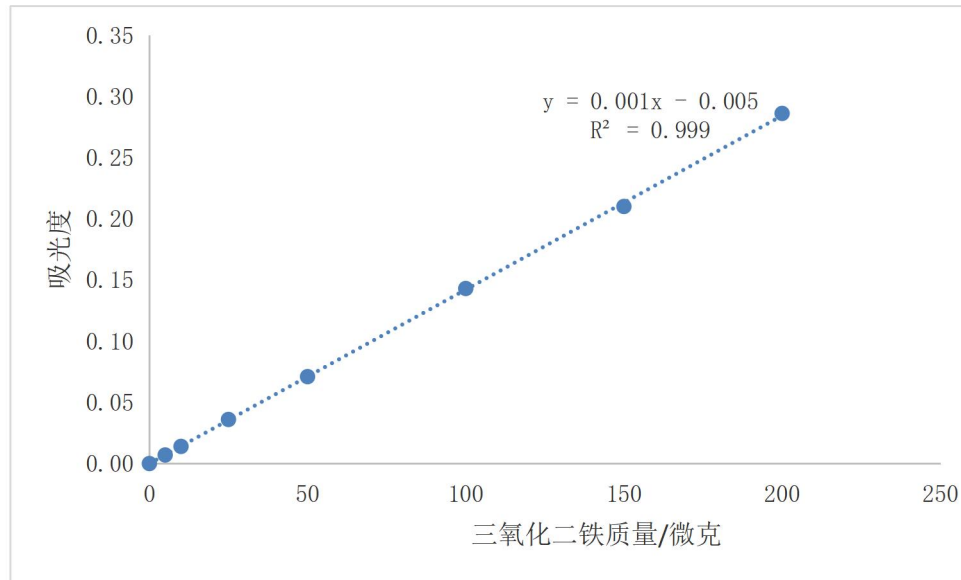
3.5 工作曲线与检出限

3.5.1 分别移取 0.00 mL、0.50ml、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、7.00ml、10.00 mL。三氧化二铁标准溶液（5.13），置于一组 100 mL 容量瓶中，以下按分析步骤 8.4.3 进行。

3.5.2 将部分溶液（8.5.1）移入 1cm 吸收池中，以水为参比，于分光光度计波长 510 nm 处测量其吸光度。减去试剂空白溶液吸光度后，以三氧化二铁量为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

表 2 工作曲线的线性范围、线性方程和相关系数

三氧化二铁 质量/ μg	0	5	10	25	50	100	150	200
吸光度/A	0	0.007	0.014	0.036	0.071	0.143	0.21	0.286



按照分析方法制取空白液，分取 50ml，对空白溶液测试 11 次，空白的标准偏差为 0.00035%，空白标准偏差的 3 倍作为方法的检出限，三氧化二铁检出限为：0.0012%。空白标准偏差的 10 倍作为方法的定量限，定量限为 0.0035%，因此，在标准中将该方法的三氧化二铁测定下限定为 0.0050%。

表 3

空白的吸光度 (Abs)	标准偏差 (%)	3 倍检出限%	10 倍定量限%
0.005、0.004、0.005、0.005、0.004、0.005、0.004 0.005、0.004、0.005、0.005	0.00035	0.0012	0.0035

4.7 精密度实验

选定覆盖测定范围的 4 个样品，按照试验方法方法进行重复测定 11 次进行数据统计。

统计结果见表 2。

表 4

样品	1#	2	3#	4#
1	0.0091	0.027	0.090	0.38
2	0.0085	0.028	0.088	0.37
3	0.0090	0.026	0.092	0.37
4	0.0087	0.027	0.091	0.38
5	0.0093	0.028	0.089	0.38
6	0.0092	0.027	0.088	0.37
7	0.0091	0.028	0.091	0.38
8	0.0086	0.027	0.092	0.37
9	0.0092	0.026	0.091	0.38
10	0.0088	0.027	0.089	0.37
11	0.0089	0.028	0.090	0.37
平均值 (%)	0.0089	0.027	0.090	0.38
标准偏差 (%)	0.0003	0.0008	0.0014	0.0052
相对标准偏差 (%)	3.37	2.96	1.56	1.37

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，各单位验证数据见复验报告。复验数据汇总见表 5。各单位相关数据根据 GB/T 6379.2 进行分析，统计出冰晶石中三氧化二铁含量测定的重复性限和再现性限，见表 6。

表 5 冰晶石样品中三氧化二铁含量的测定复验复核报告数据汇总 (%)

样品 编号		中铝研究 院	南山铝业	霍煤鸿骏	昆明冶金 院	多氟多	中州铝 业	锦联铝材	路兴实 业
1#	平均值	0.0089	0.0086	0.010	0.0097	0.0084	0.0096	0.0082	0.0087
	标准偏差	0.0003	0.0005	0.0001	0.0003	0.0003	0.0010	0.0002	0.0002
2#	平均值	0.027	0.027	0.027	0.027	0.025	0.030	0.027	0.027
	标准偏差	0.0008	0.0014	0.0008	0.0004	0.0010	0.0020	0.0005	0.0008
3#	平均值	0.090	0.088	0.090	0.090	0.088	0.091	0.090	0.089
	标准偏差	0.0014	0.0017	0.0011	0.0006	0.0031	0.0030	0.0007	0.0011
4#	平均值	0.38	0.37	0.38	0.38	0.38	0.37	0.38	0.37

标准偏差	0.0052	0.0027	0.0075	0.0036	0.0092	0.0050	0.0040	0.0070
------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

表 6 冰晶石样品中三氧化二铁含量的测定重复性限和再现性限 (%)

样品名称	1#	2#	3#	4#
平均值/%	0.0090	0.0271	0.0895	0.373
重复性限 r /%	0.0013	0.0016	0.0070	0.018
再现性限 R /%	0.0017	0.0022	0.011	0.024

综合考虑到样品的均匀性，实验室的设备情况，人员操作熟练程度等情况将方法的重复性限和再现性限作了相应调整，见表 7 和 8

表 7 重复性限

ω /%	0.0090	0.027	0.090	0.37
r /%	0.0015	0.002	0.010	0.02

表 8 再现性限

ω /%	0.0090	0.027	0.090	0.37
R /%	0.0020	0.003	0.015	0.03

四 标准中如涉及专利，应由明确的知识产权说明

本标准不涉及任何专利或知识产权。

五 预期达到的社会效益等情况

YS/T 273.7《冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法第 7 部分：三氧化二铁含量的测定邻二氮杂菲分光光度法》是冰晶石中元素分析检测的系列标准之一，与时俱进地依据当今冰晶石产品质量，制定适合当今产品的范围，使分析标准真正起到规范、引领的指导作用，为当今冰晶石产品服务；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

经查阅，冰晶石中三氧化二铁含量的测定有国际标准 ISOXXX。本部分是 YS/T273.7-202X 修订部分，在修订过程中参照了国内、国际相关标准，修订后的标准涉及内容全面、条款详细，该标准与其他国家标准、行业标准互为补充、衔接配套，达到国内先进水平。

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

本标准与现行标准属于协调一致标准，冰晶石含量的检测是满足现有产品标准的发展需

求而修订的，是属于为现有标准服务配套标准。

本标准不涉及与任何国家法律、法规、规章及强制国家标准冲突问题，标准的修订符合国家相关法律、法规、规章的要求。本标准所引用的规范性文件全部是我国现行有效的国家标准或行业标准，是本标准的一部分，引用这些标准后，使本标准等要求与现行的相关法律、法规、规章及相关标准的关系不矛盾、不冲突，其相互关系协调。

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

本标准是 YS/T 273《冰晶石化学分析和物理性能测定方法》系列有色标准中的一部分，建议本标准为推荐性有色行业标准。

十 贯彻标准的要求和措施建议

建议相关部门组织贯彻本标准的实施，采取有效措施向冰晶石产品的设计、生产、应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。

组织措施：建议由国家标准化管理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、相关官网网上发布等。

技术措施：通过专家培训、技术交流等措施进行宣贯执行。

过渡办法：无。

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 273.7-2006。

十二 其他应予说明的事项

无

冰晶石化学分析方法和物理性能》行业标准编制小组

2023-4