

氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法

第 4 部分：铝含量的测定

EDTA 滴定法

编制说明

(送审稿)

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2023 年 5 月

一、工作简况

(一) 任务来源

2022年，工业和信息化部下达了2022年第一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2022-0198T-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4部分：铝含量的测定 EDTA滴定法》。项目计划完成年限2023年10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。

中铝矿业有限公司和昆明冶金研究院有限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。山东南山铝业股份有限公司、多氟多新材料股份有限公司、贵州兴仁登高新材料有限公司和长沙矿冶院检测技术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。
中铝矿业有限公司	房芳	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。
昆明冶金研究院有限公司	刘英波	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。
贵州兴仁登高新材料有限公司	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。

多氟多新材料股份有限公司	冀然	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	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。
长沙矿冶院检测技术有限责任公司	杨炳红	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 581.4-202X《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法第4部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法》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 581.4-2006中存在的一些不足之处。在此基础上，主编单位先后与中铝矿业有限公司、昆明冶金研究院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：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 581.4《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法第4部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法》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，如增加低含量样品的试验。会议决定由中铝郑州有色金属研究院有限公司、中铝矿业有限公司、昆明冶金研究院有限公司、贵州路兴实业有限公司（已更名为贵州兴仁登高新材料有限公司）、多氟多新材料股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、长沙矿冶院检测技术有限责任公司共7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）

2023年2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、山东南山铝业股份有限公司等多家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：试验中采用的加标回收试验不合适，建议增加新旧方法的对比试验和标样含量测定，以验证方法准确度；新方法中未做空白实验，应补充说明修改依据。根据此次会议讨论情况，标准编制组及时修改了标准文本，并补加试验和复验。

3.3 征求意见阶段

标准主编单位对 YS/T 581.4《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法第4部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法》进行广泛征求意见，共发送单位 17 个，其中，使用单位 12 个，占比 70.6%，科研院所 2 个，占比 11.8%，其他单位 3 个，占比 17.6%，回函的单位数 17 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、增加新旧方法对比试验等意见或建议，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》，并修改了标准文本，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：修改了测定范围，将原方法返滴定法修改为置换滴定法，对标准溶液的配制、称样量、样品的融解条件及部分操作步骤进行了修订。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
----	-----	-----	------

标准题目	氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第4部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法	氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第4部分：EDTA 滴定法测定铝含量	标准规范编写要求
测定范围	25.00%~35.00%	25.00%~33.00%	工业生产分析要求
称样量	0.25 g	0.15 g	
硝酸锌标准溶液的浓度	0.01853mol/L	0.05mol/L	计算更简便
EDTA 溶液	非标准溶液	标准溶液	置换滴定法中不需标定，溶液配制更简单
焦硫酸钾加入量	6.00g	4.00g	在增大称样量的基础上适当增加熔剂加入量，保证试样能完全熔融
滴定方法	置换滴定	返滴定	有效消除共存元素干扰，不需预先测定出铁含量，操作步骤简化，准确度提高
试液是否分取	试液稀释至 250 mL 后分取 50 mL 用于滴定分析	不分取，直接用原溶液滴定	节约标准溶液
计算公式	由硝酸锌标准溶液滴定量直接计算	需扣除铁的影响	采用置换滴定，消除共存元素铁对滴定的干扰

主要试验和验证情况如下：

3.1 标准题目的确定

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4部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法》。

3.2 测定范围的确定

原标准 YS/T 581.4-2006 规定铝的测定范围为 25.0%~33.0%，但调研发现有大量氟化铝样品中铝含量超出检测范围，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，铝含量在 33.0%~35.0%的约占送检样品的 35%，因此确定测定范围：25.0%~35.0%。

3.3 熔样温度选择试验

此试验选择 1#氟化铝样品，分别在温度 600℃、650℃、700℃、750℃时熔融 30 分钟，测得结果如表 3。

表 3 1#氟化铝样品不同温度下熔融时的测定结果

温度℃	测定结果 (%)
-----	----------

600	32.75
650	33.10
700	33.20
725	33.15
750	33.15

从表 1 可以看出, 在 600℃时, 样品熔融不完全, 测定结果偏低; 从 650℃~750℃温度之间测得数据平稳, 波动不大, 为确保样品能熔融完全, 仍选择熔融温度为 725℃。

3.4 试剂加入量试验

此试验选择 1#氟化铝样品, 改变焦硫酸钾加入量, 其余按样品测定步骤进行, 测得结果如表 4。

表 4 1#氟化铝样品加入不同量焦硫酸钾的测定结果

焦硫酸钾加入量 (g)	测定结果 (%)
1.0	32.45
2.0	33.05
3.0	33.15
5.0	33.20
6.0	33.10
7.0	33.10

根据表 4 的测定结果可以看出, 焦硫酸钾加入量从 2.0~7.0g 都能使样品熔解完全, 但考虑到未知样品情况复杂, 为确保样品能完全熔解, 氟能除尽, 因此确定焦硫酸钾加入量为 6g。

3.5 干扰试验

氟化铝中可能会有少量的硅、铁等, 常见的氟化铝试样中, 硅含量基本在 0.3%以内, 铁含量基本在 0.2%以内。于一组三角烧瓶中各加入一定量的铝标准溶液, 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, 测定数据见表 5。

表 5 硅、铁离子对铝的测定干扰试验测定数据

序号	标准样品加入量			Al 测定结果 (mg)
	Al (mg)	Si (mg)	Fe (mg)	
1	15.00	/	/	15.00
2	15.00	0.2	/	15.02
3	15.00	0.5	/	15.00
4	15.00	/	0.2	15.00
5	15.00	/	0.5	15.02

6	15.00	0.5	0.5	15.02
---	-------	-----	-----	-------

从表 5 所测结果可以看出，在所测范围内，共存的硅、铁基本不干扰 Al 的测定。

3.6 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 25mL 试液，加入不同量的铝标准溶液，以下同样品测定，增量回收数据见表 6。

表 6 增量回收试验数据

样品	样品中的铝量 (mg)	Al 标准溶液加入量 (mg)	测出铝量 (mg)	回收铝量 (mg)	回收率 (%)
1	8.282	5.000	13.223	4.941	98.8
		10.00	18.273	9.991	99.9
2	7.620	10.00	17.648	10.028	100.3
		15.00	22.597	14.977	99.8
3	6.875	10.00	16.898	10.023	100.2
		15.00	21.947	15.072	100.5

从表 6 所得结论可以看出回收率在 98%~101%之间，满足滴定法测定铝的要求。

3.7 新旧方法对比试验

选取三个氟化铝标准样品 GAF06、GAF08 和 GAF10，分别用本文件规定的新方法和 YS/T 581.4-2006 规定的旧方法，测定铝含量，结果见表 7。

表 7 新旧方法对比数据

样品编号	铝标准值/%	方法	铝测定值/%	平均值/%	误差/%	新旧方法差值/%	允许差/%
GAF06	33.93	新方法	33.70;33.75	33.72	0.21	0.08	0.40
		旧方法	33.82;33.79	33.80	0.13		
GAF08	34.76	新方法	34.60;34.70	34.65	0.11	0.19	0.40
		旧方法	34.40;34.52	34.46	0.30		
GAF10	31.92	新方法	31.65;31.75	31.70	0.22	0.02	0.40
		旧方法	31.65;31.72	31.68	0.22		

由试验结果可知，对标准样品的测定，两种方法均满足满足允许差的要求，新方法可用。

3.8 空白试验的选择

YS/T 581.4-2006 规定的返滴定法需要随同试料做空白试验，以测得滴定 45.00 mL EDTA 标准溶液所消耗的硝酸锌标准溶液体积。新方法采用置换滴定法，空白试验滴定所消耗的硝酸锌标准溶液体积不足一滴，对所测范围的铝的影响基本可忽略不计。查阅其他标准，YS/T 273.4-2020 (EDTA 滴定法测定冰晶石中铝含量)、YS/T 575.1-2007 (EDTA 滴定法测定铝土

矿中氧化铝含量)等行业标准中,均未做空白试验,结合该方法实际应用情况,选择不做空白试验。

3.9 样品分析结果

选取不同含量的样品测定结果如表 8:

表 8 样品分析结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值	标准偏差
1	33.05	33.15	33.20	33.10	33.10	33.10	33.05	33.05	33.35	33.13	0.1
2	30.55	30.45	30.35	30.40	30.50	30.55	30.55	30.50	30.45	30.48	0.08
3	27.30	27.60	27.40	27.55	27.60	27.55	27.65	27.40	27.50	27.50	0.12

3.10 试验验证情况

本方法共选择 3 个样品,按照上述方法,测量各样品中铝含量,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 6 家单位进行了方法精密度试验验证,包括 郑研院、南山铝业、长沙矿冶院、路兴兴仁、中铝矿业、多氟多、昆明冶金院。复验数据的汇总情况见表 8 和表 9。

表 9 氟化铝样品复验数据汇总表

单位名称	数据汇总	1#(Al)	2#(Al)	3#(Al)
		(%)	(%)	(%)
郑研院	平均值	33.13	30.48	27.51
	标准偏差	0.1	0.08	0.12
南山铝业	平均值	33.01	30.29	27.31
	标准偏差	0.06	0.07	0.1
长沙矿冶院	平均值	33.14	30.48	27.46
	标准偏差	0.121	0.09	0.08
路兴兴仁	平均值	33.15	30.45	27.51
	标准偏差	0.07	0.06	0.05
中铝矿业	平均值	33.00	30.36	27.59
	标准偏差	0.13	0.09	0.08
多氟多	平均值	33.15	30.22	27.26
	标准偏差	0.15	0.11	0.14
昆明冶金院	平均值	33.25	30.42	27.40
	标准偏差	0.11	0.11	0.1
七家平均值		33.12	30.39	27.43
重复性限		0.30	0.24	0.22
再现性限		0.40	0.38	0.35

表 10 氟化铝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	33.05	33.15	33.20	33.10	33.10	33.10	33.05	33.05	33.35	33.13	0.1	0.29	0.3
	南山铝业	32.98	33.05	33.05	32.89	32.98	33.02	32.98	33.08	33.05	33.01	0.06	0.18	0.19
	长沙矿冶研究院	33.16	33.22	33.02	33.09	33.12	33.23	33.03	33.06	33.32	33.14	0.11	0.31	0.3
	路兴兴仁	33.122	33.121	33.196	33.096	33.121	33.172	33.058	33.286	33.148	33.15	0.07	0.20	0.228
	中铝矿业	33.05	33.1	32.79	32.89	33.04	33.09	33.15	33.01	32.85	33.00	0.13	0.38	0.36
	多氟多	33.07	33.00	32.98	33.02	33.12	33.25	33.42	33.19	33.28	33.15	0.15	0.45	0.44
	昆明冶金院	33.36	33.25	33.45	33.18	33.15	33.22	33.19	33.30	33.16	33.25	0.11	0.30	0.3
2# 样品	郑研院	30.55	30.45	30.35	30.40	30.50	30.55	30.55	30.50	30.45	30.48	0.08	0.23	0.2
	南山铝业	30.15	30.22	30.35	30.24	30.33	30.30	30.29	30.35	30.35	30.29	0.07	0.23	0.2
	长沙矿冶研究院	30.57	30.42	30.57	30.44	30.36	30.52	30.59	30.43	30.39	30.48	0.09	0.28	0.23
	路兴兴仁	30.496	30.463	30.396	30.396	30.502	30.446	30.387	30.526	30.400	30.45	0.06	0.18	0.139
	中铝矿业	30.3	30.37	30.37	30.25	30.42	30.33	30.48	30.25	30.47	30.36	0.09	0.28	0.23
	多氟多	30.16	30.25	30.23	30.29	30.01	30.22	30.19	30.38	30.29	30.22	0.11	0.34	0.37
	昆明冶金院	30.45	30.58	30.35	30.40	30.34	30.28	30.50	30.32	30.55	30.42	0.11	0.35	0.3
3# 样品	郑研院	27.30	27.60	27.40	27.55	27.60	27.55	27.65	27.40	27.50	27.51	0.12	0.42	0.35
	南山铝业	27.11	27.25	27.36	27.22	27.36	27.32	27.36	27.41	27.38	27.31	0.1	0.35	0.3
	长沙矿冶研究院	27.43	27.37	27.47	27.49	27.51	27.45	27.54	27.56	27.35	27.46	0.08	0.26	0.21

	路兴兴仁	27.497	27.478	27.497	27.504	27.508	27.492	27.508	27.617	27.502	27.51	0.05	0.15	0.139
	中铝矿业	27.6	27.62	27.43	27.51	27.67	27.65	27.61	27.62	27.57	27.59	0.08	0.27	0.24
	多氟多	27.31	27.22	27.36	27.17	27.03	27.31	27.50	27.22	27.23	27.26	0.14	0.48	0.47
	昆明冶金院	27.45	27.55	27.35	27.26	27.39	27.32	27.50	27.33	27.48	27.40	0.1	0.35	0.29

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 EDTA 滴定法进行氟化铝中铝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，样品中的共存元素不干扰铝的测定。

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

铝是我国主要的有色金属，是除钢铁之外的第二大应用金属，广泛应用于民用建筑、交通运输车辆、航空航天。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、吨铝能耗和电解铝产品质量优劣。控制氟化铝产品中铝含量使其在一定范围内，是保证产品质量的一个重要手段，所以能够定量准确检测氟化铝中铝含量十分重要。

氟化铝中铝的测定，现行检测方法 YS/T 581.4-2006 是 2006 年颁布实施，距今已有十余年时间，原标准采用返滴定法，需要配制硝酸锌和 EDTA 两种标准溶液，特别是 EDTA 标准溶液不易配制，计算结果时还必须测定出铁的含里，操作复杂。

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 581.4-2006《氟化铝化学分析方法和物理性能检测方法 第 4 部分 EDTA 容量法测定铝含量》进行修订，以满足目前我国氟化铝检测和质量控制的要求。修订的标准将进一步完善我国氟化铝分析检测标准体系，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。

（二）项目的可行性简述

1、目前常量铝的测定大多采用置换滴定法。

2、本次修订所采用的测定方法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。

3、修订后的方法结果计算方便。

本次修订对现有标准技术路线中的缺陷进行了完善，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：1、通过改变样品称样量、分取量和硝酸锌标准溶液的浓度等，使结果的计算更方便。2、将原方法返滴定法修改为置换滴定法，可以有效消除共存元素干扰，不再需要预先测定出铁的含里，简化了操作步骤，提高了准确度。

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

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 581.4-2006《氟化铝化学分析方法 第 4 部分：EDTA 容量法测定铝含量》。

十二、其他应予以说明的事项

无。

YS/T 581.4-202X《氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法
第 4 部分：铝含量的测定 EDTA 滴定法》编制组
2023 年 4 月