

氟化钠化学分析方法  
第 2 部分：氟含量的测定  
蒸馏-硝酸钍滴定法

编制说明  
(预审稿)

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2023 年 12 月

## 一、工作简况

### (一) 任务来源

2023年，工业和信息化部下达了2023年第一批行业标准制修订项目计划，包含了本项目的制定计划。本项目编号为2023-0394T-YS，下达的计划标准名称为《氟化钠化学分析方法 第2部分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钍滴定法》。项目计划完成年限2024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，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、贵州省分析测试研究院积极参加标准验证工作，与标准主编单位主动沟通，探讨试验方案，并对标准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、再现性等提供了数据支撑。

多氟多新材料股份有限公司、包头铝业有限公司和中铝山西新材料有限公司对标准进行了复核，主要对主编单位提供的样品进行了重复性验证，为标准的重复性、再现性等提供了数据支撑。

#### 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		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		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		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。
多氟多新材料股份有限公司		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。

包头铝业有限公司		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。
山西新材料有限公司		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 535.2-202X《氟化钠化学分析方法 第 2 部分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钪容量法》的起草项目组，对多家氟化盐生产、电解铝生产的单位调研，调研过程中发现现行标准 YS/T 535.2-2009 中存在的以下不足之处：1、硝酸钪标准溶液配制的浓度高，且标定时基准氟化钠的称取量小，在规定的条件下标定时，硝酸钪标准溶液的滴定体积太小，容易引起较大的分析误差；2、样品的称取量不合理。氟化钠样品的称取量小，测定时硝酸钪标准溶液的滴定体积太小，容易引起较大的分析误差；3、注 2 中使用光度法指示滴定终点的方法不适用。该方法使用的滴定比色皿规格为 5 cm × 5 cm × 7.5 cm，如今这种规格的比色皿和对应的分光光度计已经很少使用，而且用硝酸钪溶液滴定氟离子的反应速率慢，滴定时需要用力震荡，在比色皿中反应不便操作。参考 YS/T 273.3-2020、YS/T 581.3-2021、GB/T 22660.3-2008 等氟化盐中氟含量测定方法，均没有添加这种注释；4、重复性限的规定不合理，尤其是氟的质量分数为 44.23%时，重复性限  $r$  为 0.04%，远高于该方法所能达到的重复性水平；5、存在编辑错误，公式（2）注释中硝酸钪标准溶液写为硝酸标准溶液。

针对以上问题，主编单位展开了相关研究，并广泛征求意见，形成标准讨论稿 I。

#### 2、立项阶段：

2022 年 3 月有色金属标委会年会，中铝郑州有色金属研究院有限公司提交了 YS/T 535.2《氟化钠化学分析方法 第 2 部分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钪滴定法》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。投票通过后报工业和信息化部，并挂网公开征求意见。

2023 年 4 月，工业和信息化部下达了 2023 年第一批行业标准项目计划，本项目编号为 2023-0394T-YS，项目周期为 18 个月，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

#### 3、起草阶段：

##### 3.1 召开任务落实会议

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，会议要求由中铝郑州有色金属研究院有限公司牵头，负责承担 YS/T 535.2《氟化钠化学分析方法 第 2 部

分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钍滴定法》的标准修订工作，会议明确由中铝矿业有限公司、贵州省分析测试研究院、多氟多新材料股份有限公司、包头铝业有限公司、中铝山西新材料有限公司等 5 家单位参与标准修订与试验验证工作。

### 3.2 标准起草与复验

根据任务落实会议讨论情况，标准编制组及时修改标准草案，形成征求意见稿 I，同时向各复验单位发放标准征求意见稿 I 以及 3 组氟化钠样品。各复验单位认真负责复验工作，对复验中出现的问题进行积极反馈沟通。主编单位根据返回的复验复核报告，对试验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。

### 3.3 召开预审会议

#### 4、征求意见阶段

#### 5、审查阶段

#### 6、报批阶段

## 二、标准编制原则

1) 以满足我国氟化钠产品生产和使用实际需要为原则，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

### 3.1 测定范围的确定

目前在进行氟化钠分析时，氟化钠的质量分数一般是通过氟含量换算而来，原则上纯度接近 100%的氟化钠对应的氟的质量分数约为 45.25%，但氟化钠产品中可能存在氟硅酸钠、氟化氢等杂质，导致氟化钠中氟含量超过 45.25%。原标准规定氟的测定范围为 40.00 %~60.00 %，根据中铝郑州研究院质检中心第三方实验室数据，3 年内未见到氟含量超过 50.00 %的氟化钠样品，因此此次将氟的上限范围由原标准 60.00 %修改为 50.00 %。确定测定范围为 40.00%~50.00%。

### 3.2 称样量选择试验和硝酸钍标准溶液浓度的确定

原标准 YS/T 535.2-2009 方法中硝酸钍标准溶液浓度约 0.017 mol/L，标定时称取基准氟化钠 0.2 g，约消耗 7 mL 硝酸钍标准溶液，测定时样品中氟含量为 40.00 %~60.00 %，

称取 0.2 g 样品，滴定约消耗 6 mL~9 mL 硝酸钍标准溶液，硝酸钍标准溶液的滴定体积太小容易造成较大的分析误差，现将称样量修改为 0.3 g，将硝酸钍标准溶液的浓度修改为 0.0088 mol/L，测定 F 含量为 45.25 % 的基准氟化钠试剂消耗的硝酸钍标准溶液约 21 mL。两种方法标定结果如表 3 所示。

表 3 两种方法的标定结果

	基准氟化钠质量 /g	硝酸钍标准溶液净消耗体积/mL	硝酸钍标准溶液的浓度/mol/L	平均浓度 /mol/L	标准偏差	相对标准偏差 (%)
原标准方法	0.2002	7.20	0.01655	0.01650	0.00013	0.78
	0.2001	7.25	0.01643			
	0.2002	7.20	0.01655			
	0.2000	7.25	0.01642			
	0.2001	7.15	0.01666			
	0.2000	7.30	0.01631			
	0.2002	7.15	0.01667			
	0.2000	7.25	0.01642			
本方法	0.3002	21.75	0.008218	0.008275	0.00003	0.33
	0.3024	21.75	0.008278			
	0.3015	21.60	0.008311			
	0.3009	21.65	0.008275			
	0.3012	21.65	0.008283			
	0.3010	21.60	0.008297			
	0.3022	21.75	0.008272			
	0.3027	21.80	0.008267			

从表 3 看出，与原标准方法相比，本方法标定时的精密度更高。经标定原标准方法配制的硝酸钍标准溶液的实际浓度为 0.01650 mol/L，本方法配制的硝酸钍标准溶液的实际浓度为 0.008275 mol/L。

按照两种方法分别称取 2# 氟化钠样品，测定氟含量，结果见表 4。

表 4 2# 氟化钠样品不同方法的测定结果

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值	标准偏差	相对标准偏差
郑研 院	原方法	43.74	44.20	44.43	43.63	44.20	43.87	44.36	43.85	44.25	44.06	0.3	0.66
	本方法	43.83	43.84	43.98	43.66	43.93	43.91	44.10	43.97	43.62	43.87	0.16	0.35
中铝 矿业	原方法	43.85	43.92	43.99	43.92	44.25	43.99	44.05	43.92	43.72	43.96	0.15	0.34
	本方法	43.86	43.96	43.92	43.94	43.98	43.94	43.96	43.83	43.79	43.91	0.07	0.16

从表 4 可以看出，两种方法测定结果基本一致，但与原标准方法相比，本方法可提高测定的精密度。因此选择增大称样量，减小硝酸钍标准溶液浓度。

### 3.3 加标回收试验

分别称取 1#、2#、3# 样品，并加入一定量的基准氟化钠，按本方法样品测定步骤进行加标回收测定，试验结果和复验单位结果见表 5-6:

表 5 郑研院加标回收试验结果

样品编号	称样量/g	氟含量%	氟离子加入量/mg	测得氟总量/mg	回收率/%
1#	0.2000	41.61	37.15	120.98	101.64
	0.2003		64.30	147.98	100.52
2#	0.2002	43.87	32.80	120.29	98.97
	0.2002		61.05	149.22	100.56
3#	0.2000	47.04	37.78	132.52	101.74
	0.2001		54.32	147.92	99.03

表 6 贵州测试院加标回收试验结果

样品编号	称样量/g	氟含量/%	氟离子加入量/mg	测得氟总量/mg	回收率/%
1#	0.3002	41.35	22.67	146.46	98.49
	0.3000		45.34	168.50	98.04
2#	0.3002	43.48	22.62	153.05	99.57
	0.3001		45.34	176.89	102.35

### 3.4 精密度试验

对 1#、2#、3# 样品进行精密度试验，结果见表 6:

表 6 精密度试验

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值	标准偏差	相对标准偏差%
1#	41.55	41.51	41.62	41.69	41.52	41.49	41.64	41.45	41.50	41.55	0.08	0.20
2#	43.83	43.84	43.98	43.66	43.93	43.91	44.10	43.97	43.62	43.87	0.16	0.35
3#	46.98	47.10	46.78	47.05	47.07	46.93	47.17	46.86	46.72	46.96	0.16	0.33

### 3.5 试验验证情况

本方法共选择 3 个样品，按照上述方法，测定各样品中氟含量，来考察方法精密度情况。

除中铝郑州有色金属研究院有限公司外，另有 5 家单位进行了方法精密度试验验证，包括中

铝矿业有限公司，贵州省分析测试研究院，多氟多新材料股份有限公司，包头铝矿业有限公司，中铝山西新材料有限公司。测定结果见表 7-表 11。

表 7 中铝矿业精密度数据

	1#	2#	3#
1	41.64	43.86	46.99
2	41.70	43.96	47.10
3	41.56	43.92	47.03
4	41.70	43.94	46.89
5	41.70	43.98	46.93
6	41.60	43.94	47.03
7	41.60	43.96	46.99
8	41.56	43.83	47.03
9	41.64	43.79	46.99
平均值	41.63	43.91	47.00
标准偏差	0.06	0.07	0.07
相对标准偏差	0.14	0.16	0.14

表 8 贵州测试院精密度数据

	1#	2#	3#
1	41.28	43.68	46.61
2	40.95	43.58	46.36
3	41.48	43.39	46.84
4	41.09	43.63	46.37
5	41.65	43.19	46.58
6	41.50	43.51	46.60
7	41.62	43.55	46.82
8	41.25	43.36	46.56
9	41.34	43.49	46.39
平均值	41.35	43.49	46.57
标准偏差	0.24	0.16	0.18
相对标准偏差	0.57	0.35	0.39

表 9 多氟多精密度数据

	1#	2#	3#
1	41.64	43.92	46.91
2	41.62	43.68	46.94
3	41.70	43.73	46.93
4	41.66	43.72	46.85
5	41.66	43.96	47.09
6	41.76	43.69	46.96
7	41.71	43.80	47.13

8	41.61	43.74	47.23
9	41.50	43.98	47.04
平均值	41.65	43.80	47.01
标准偏差	0.08	0.12	0.13
相对标准偏差	0.18	0.27	0.26

表 10 包头铝业精密度数据

	1#	2#	3#
1	41.50	43.60	46.85
2	41.62	43.42	46.99
3	41.56	43.75	46.87
4	41.63	43.71	47.02
5	41.85	43.85	46.72
6	41.69	43.40	46.70
7	41.58	43.80	47.08
8	41.83	43.46	46.62
9	41.74	43.65	46.73
平均值	41.67	43.63	46.84
标准偏差	0.13	0.17	0.17
相对标准偏差	0.29	0.39	0.35

表 11 山西新材料精密度数据

	1#	2#	3#
1	41.62	43.52	46.6
2	41.83	43.64	47.01
3	41.95	43.85	46.63
4	41.68	43.54	46.65
5	41.92	43.72	46.93
6	41.75	43.91	46.52
7	41.88	43.58	46.86
8	41.65	43.49	46.58
9	41.76	43.84	46.98
平均值	41.78	43.68	46.75
标准偏差	0.12	0.16	0.20
相对标准偏差	0.29	0.37	0.41

### 3.6 精密度数据计算

将各单位试验数据汇总，试验数据根据 GB/T 6379.2 进行统计分析，确定方法的重复性限 ( $r$ ) 和再现性限 ( $R$ )，结果见表 12。



表 12 各单位数据汇总和重复性限及再现性限的确定

单位名称	数据汇总	1#	2#	3#
		(%)	(%)	(%)
郑研院	平均值	41.55	43.87	46.96
	标准偏差	0.08	0.16	0.16
中铝矿业	平均值	41.63	43.91	47.00
	标准偏差	0.06	0.07	0.07
贵州测试院	平均值	41.35	43.48	46.57
	标准偏差	0.24	0.16	0.18
多氟多	平均值	41.65	43.80	47.01
	标准偏差	0.08	0.12	0.13
包头铝业	平均值	41.67	43.63	46.84
	标准偏差	0.13	0.17	0.17
山西新材料	平均值	41.78	43.68	46.75
	标准偏差	0.12	0.16	0.20
6家平均值		41.61	43.73	46.86
重复性限		0.38	0.45	0.48
再现性限		0.54	0.59	0.66

#### 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

氟化钠作为铝电解生产中的一种重要的原料，其主要用途是调整氟化钠的分子比。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，氟化钠的质量分数一般是通过氟含量换算而来，因此十分有必要建立一种能够准确测量氟化钠中氟含量的分析方法。

目前相应的 ISO 国际标准为 ISO 2833-1973 《工业用氟化钠 氟含量的测定 威拉德-温特尔改进法》，采用蒸馏-硝酸钍滴定法测定氟化钠中氟元素含量。我国相对应的标准为 YS/T 535.2-2009 《氟化钠化学分析方法 第 2 部分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钍滴定容量法》，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) 硝酸钍标准溶液配制的浓度高，且标定时基准氟化钠的称取量小，在规定的条件下标定时，硝酸钍标准溶液的滴定体积太小，容易引起较大的分析误差；

(2) 样品的称取量不合理。氟化钠样品的称取量小，测定时硝酸钍标准溶液的滴定体积太小，容易引起较大的分析误差；

(3) 重复性限的规定不合理,尤其是氟的质量分数为 44.23%时,重复性限  $r$  为 0.04%,远高于该方法所能达到的重复性水平;

(4) 存在编辑错误,公式(2)注释中硝酸钍标准溶液写为硝酸标准溶液;

(5) 注 2 中使用光度法指示滴定终点的方法不适用。该方法使用的滴定比色皿规格和对应的分光光度计已经很少使用,而且用硝酸钍溶液滴定氟离子的反应速率慢,滴定时需要用力震荡,在比色皿中反应不便操作。

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

和国际标准、现行的行业标准相比,方法的基本原理不变。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

本次修订意义:(1)根据当今氟化钠产品中氟的实际含量,制定了合适的测定范围,使标准更具规范性和科学性。(2)修改了硝酸钍标准溶液的浓度,增大标定和测定时氟化钠的称样量,减小了分析误差(3)修改了原标准的编辑性错误,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情况

本标准修订了 YS/T 535.2-2009,YS/T 535.2-2009 采用的国际标准为 ISO 2833-1973 Sodium fluoride for industrial use - Determination of fluorine content - Modified Willard-Winter method。修订后的标准在技术路线上更加成熟,整体达到国内先进水平。

## 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 535.2-2009《氟化钠化学分析方法 第 2 部分：氟含量的测定 蒸馏-硝酸钍滴定容量法》。

## 十二、其他应予以说明的事项

无。

YS/T 535.2-202X 标准编制组

2023 年 12 月