

氟化铝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

（送审稿）

中铝检测科技（郑州）有限公司

一、工作简况

（一）任务来源

2023 年 4 月有色金属标委会召开项目论证会，中铝检测科技（郑州）有限公司向全体委员会提交了 YS/T 581.7《氟化铝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》的修订申请，经全体委员会专家讨论，一致同意本项目立项。2025 年 12 月，工信厅下发工信厅科函[2025]528 号文件，本项目得到立项批准，项目编号：2025-1333T-YS，项目周期 12 个月。

（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

中铝检测科技（郑州）有限公司是中铝郑州有色金属研究院的子公司，也是国家轻金属质量检验检测中心，主要负责我国铝镁及其合金 12 类 77 种产品的质量监督检查、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/SC5、ISO/TC79/SC12 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。

作为本次标准主编单位，中铝检测科技（郑州）有限公司在氟化铝化学成分分析检测方面积累了丰富的实践经验，在标准编制过程中，积极主动与参编单位及其他一些有代表性的企业联系调研，在广泛征求意见的基础上，确定了起草思路，牵头制定合适的技术方案，认真开展了前期试验研究，完成了项目建议书、立项报告、标准文本、编制说明的编写工作。

多氟多新材料股份有限公司、山东南山铝业有限公司积极参与前期调查研究，为标准草案的起草提供了合理的建议，并为试验验证提供了合适的样品，为本次标准修订工作提供了有力的技术支持，同时作为本项目的第二验证单位，认真完成了本项目的所有条件试验及精密密度验证工作。内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、中铝山西新材料有限公司、贵州省分析测试研究院三家单位为本项目的第二验证单位，认真完成了本项目的精密密度验证工作。以上参编单位均积极参与了项目的试验研究工作，为项目提供了详实、可靠的实验数据，并根据试验过程中遇到的问题提出了合理的意见和建议，为标准文本的进一步完善作出了贡献。

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

起草人	单位	工作职责
刘静	中铝检测科技（郑州）有限公司	主编人员，负责标准的工作指导、编写、试验方案的确定及组织协调。
王文广	中铝检测科技（郑州）有限公司	参编人员，负责验证样品的取样与收集，负责试验方案的实施，试验数据的汇总与整理。
冀然	多氟多新材料股份有限公司	参编人员，完成了项目的条件试验及精密度验证工作，提供了验证样品，对标准文本提出合理的修改意见。
陈建建	山东南山铝业股份有限公司	参编人员，完成了项目的精密度验证工作，提供了试验用样品，对标准文本提出合理的修改意见。
崔军峰	中铝山西新材料有限公司	参编人员，完成了项目精密度验证工作，对标准文本提出合理的修改意见。
李家华	贵州省分析测试研究院	参编人员，完成了项目的精密度验证工作，对标准文本提出合理的修改意见。
姚永峰	内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司	参编人员，完成了项目的精密度验证工作，提供了验证样品，对标准文本提出合理的修改意见。

（三）主要工作过程

1、预研阶段：标准主编单位中铝检测科技（郑州）有限公司（国家轻金属质量检验检测中心）长期从事氟化盐有关产品的分析检测工作，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 581.7-2006 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氟化铝生产企业多氟多新材料有限公司，及氟化铝使用企业包头铝业有限公司、山西新材料铝业有限公司、南山铝业有限公司等多家企业技术人员深入讨论标准的技术路线与方案，并联合开展了前期试验验证，根据讨论与试验情况，由主编单位整理与撰写，形成标准草案。

2、立项阶段：2024 年 4 月全国有色金属标委会在湖南省长沙市召开有色金属项目论证会，中铝检测科技（郑州）有限公司向全体委员会提交了 YS/T 581.7《氟化铝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》的标准修订项目建议书、标准草案及立项说明书等材料，经全体委员会议论证，同意了该项目的立项申请。2025 年 12 月，工信厅下发工信厅科函[2025]528 号文件，本项目得到立项批准，项目编号：2025-1333T-YS，项目周期 12 个月。

3、起草阶段

2023年4月，全国有色金属标准化技术委员会在湖北省武汉市召开项目论证会，中铝郑州有色金属研究院提交了该项目的预研申请，经全体委员会论证，同意了该项目的预研，预研号：L23-04-14。主编单位根据预研周期要求，开展了条件试验研究，优化了技术路线，确定了修订方案，并由中铝山西新材料有限公司和山东南山铝业有限公司进行了初步验证试验。

2024年4月全国有色金属标准化技术委员会在湖南省长沙市召开项目论证会，根据预研试验成果，主编单位整理了立项资料，提交了本项目的立项申请。本次提交立项申请时，由于标准实际承担单位由中铝郑州有色金属研究院的二级单位质检中心转变为独立法人的子公司中铝检测科技（郑州）有限公司，因此本次提交立项申请的单位为中铝检测科技（郑州）有限公司，经全体委员会论证，一致同意该项目的立项申请。同时会议进行了任务落实，确定多氟多新材料股份有限公司和山东南山铝业股份有限公司为项目一验单位，内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、贵州省分析测试研究院、中铝山西新材料有限公司为二验单位。会后主编单位向各参编单位发送了标准草案及试验方案，并就标准技术路线及试验内容进行了讨论与完善，最终确定了技术路线及试验方案，启动试验验证工作。

2026年3月，全国有色金属标准化技术委员会在浙江省绍兴市召开项目预审会议，广东省科学院工业分析检测中心、多氟多新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、内蒙古霍煤鸿骏铝电有限责任公司、福建省漳平市九鼎氟化工有限公司、中州铝业有限公司等单位的代表参加了会议，与会代表对标准文本进行细致的预审和讨论，并提出来较好的修改意见。会后标准主编单位根据预审会讨论情况，对标准文本进一步进行修改与完善，形成标准文本《送审稿》。

4、征求意见阶段

2025年10月，主编单位对YS/T 581.7《氟化铝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》的修订情况进行广泛征求意见，共发送单位14个，其中使用单位7个，占比50%，科研院所3个，占比21.4%，其他单位4个，占比28.6%，回函的单位数14个，回函并有建议或意见的单位数9个，没有回函单位数0个。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，修改了标准文本，形成了《征求意见汇总表》《征求意见稿》和编制说明。

5、审查阶段

6、报批阶段：

二、 标准编制原则

1、规范性原则

本标准严格按照 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》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

2、先进性原则

根据国内外客户的检测要需求，以满足我国氟化铝使用需要为原则，不断提高标准的适用性；根据氟化铝分析检测的现状，对现有技术方案进行优化，力求做到标准所规定的方法简便、快速、精密度高，标准在技术可靠性、可操作性等方面充分体现先进的技术水平，使标准具有一定的先进性、前瞻性和引领性。

3、适用性原则

标准制定过程中，充分调研了有关标准在国内相关企业的实际应用情况，对项目技术内容进行了充分的论证；主编单位进行了详细的试验研究，参与单位进行了试验验证，试验结论一致认为本标准具有较好的可操作性和广泛的适用性。

4、合规性原则

标准制定过程中，充分考虑了国家法律、安全、卫生、环保等法规的要求，所用设备、材料等安全有效，符合相关规定。

三、标准主要内容的确定及主要试验和验证情况分析

3.1 标准主要内容的确定

在前期调研和实践的基础上，确立了本标准的主要修订内容。

1、修改了测量范围。因修改了工作曲线的配制和试液的分取体积，方法的检测范围也发生了相应的改变，测量范围由原标准的 0.010%~0.25%扩展为 0.010%~0.30%。

2、删除了使用六水合硫酸亚铁铵配制铁标准贮存溶液的方法。因为六水合硫酸亚铁铵对光敏感，易分解，在空气中能够被风化和氧化，且市售试剂多为分析纯，杂质含量高，而本方法所测试样中，三氧化二铁含量较低，因此该试剂不适合配制本方法的铁标准贮存溶液。

3、修改了样品称量质量和熔剂称量质量。原标准样品的称量质量为 1g，熔剂的称量质量为 12g 和 4g，称量质量太大，操作不方便。事实上氟化铝作为一种生产工艺成熟的工业产品，其样品的均匀性较好，而现代化的紫外可见分光光度计具有极高的灵敏度和精密度，完全不需要如此大的样品称量质量。因此在长期实践检验的基础上，本次修订将样品的称量质量调整为 0.5g，熔剂的称量质量调整为 6g 和 2g。由于样品称量质量调整为 0.5g，因此焦硫酸钾熔融法也将用量由 10g 修改为 5g。

4、增加了熔样器皿铂坩埚。因为减少了样品和熔剂的称量质量，使用铂坩埚既可以满足要求，铂坩埚相对于铂皿价格便宜，节约了分析检测成本。

5、修改了样品熔融温度。碳酸钠的熔点为 851℃，加入硼酸后混合熔剂的熔点会有所降低，通常硼酸加入量越多，熔点降低越多。现行标准的熔融温度为 750℃，此温度为熔剂刚刚能融化的温度，即使熔融 30min，也存在少量熔剂没有完全熔融的情况，且空白熔融 5min 时基本不能熔融，因此修订时提高了熔融温度，调整为 850℃，在此温度下，熔融后的熔体为流动性较好的液体，样品能够充分溶解，空白熔融 5min 即可转化为液体。

7、修改了缓冲溶液的配制方法。原标准中使用的缓冲溶液 PH 值为 4.9，但根据标准中所述缓冲溶液配制方法计算 PH 值时，该缓冲溶液的理论计算值为 4.43，实测值为 4.52，实测值与理论值相吻合，说明原标准中提供的缓冲溶液配制方法存在较大的误差，因此需要进行修改。

8、调整了三氧化二铁标准溶液的浓度及工作曲线配制的含量范围，调整后可以一次分取既全覆盖检测范围，不需要再根据三氧化二铁的含量进行不同体积溶液的分取，操作更加便捷，减少了劳动时间。

3.2 试验情况

3.2.1 试剂

无水碳酸钠（优级纯）；硼酸（优级纯）；硝酸（1+1）；盐酸（1+1）；盐酸羟胺（10g/L）；邻二氮杂菲溶液（2.5g/L）；

缓冲溶液（原标准方法，PH4.5）：称取 272g 三水合乙酸钠溶解于 500mL 水中，加入 240mL 冰乙酸（1.05 g/cm³），用水稀释至 1L，混匀。

缓冲溶液（修改后方法，pH4.9）：称取 272g 三水合乙酸钠溶解于 500mL 水中，加入 80mL 冰乙酸（1.05 g/cm³），用水稀释至 1L，混匀。

三氧化二铁标准贮存溶液：称取 0.200g 预先在 600℃灼烧并在干燥器中冷却的三氧化二铁（ $\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3} > 99.90\%$ ），置于 100mL 烧杯中，加 20mL 盐酸（1+1），慢慢加热至完全溶解，冷却，移入 1L 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。此溶液 1mL 含 0.2mg 三氧化二铁。

三氧化二铁标准溶液：移取 20.00mL 三氧化二铁标准贮存溶液，置于 200mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1mL 含三氧化二铁 20 μg。

3.2.2 仪器设备

铂坩埚：50mL；高温炉：能控制温度在 850℃±20℃；聚四氟乙烯烧杯：300mL。

3.2.3 测量波长的确定

移取 20 mL 三氧化二铁标准溶液（20 μg/mL），于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸羟胺溶液，放置 2 min~3 min，加入 5 mL 邻二氮杂菲溶液，20 mL 缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀，放置 10 min。将部分溶液移入 1 cm 吸收池中，以水为参比，于分光光度计中进行全波段扫描，扫描结果见图 1。

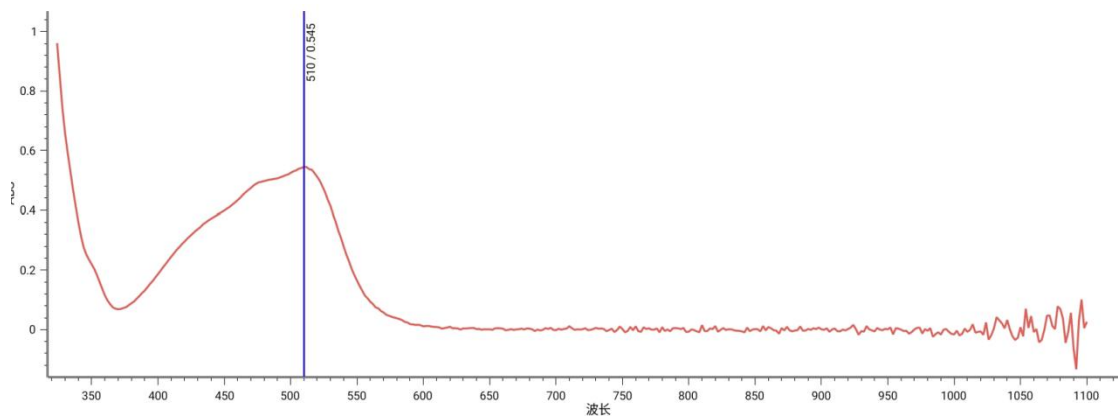


图 1 全波段扫描图

全波段扫描结果表明吸光度的最高值对应的波长为 510nm，因此可确定测量波长为 510nm。

3.2.4 熔融温度的影响

本标准包含两种样品熔融方法，本次修订仅修改了碳酸钠-硼酸熔融方法的温度，焦硫酸钾熔融方法的温度可以满足分析要求，没有修改，因此熔融温度试验为针对碳酸钠-硼酸熔融方法开展。

将任一样品分别称取 0.5g 和 1.0g 于铂坩埚中，按表 1 加入熔剂，搅拌均匀后，分别在温度 750℃、800℃、850℃熔融 30min，空白熔融 5min，从高温炉中取出时，观察样品熔融情况，试验及验证结果见表 1~表 3。

表 1 样品在不同温度下熔融结果（中铝检测）

样品称量质量/g	无水碳酸钠用量/g	硼酸用量/g	熔融温度/℃	现象
0.5	6	2	750	坩埚边缘有未熔融熔剂
0	6	2	750	仅少量颗粒处于半熔状态，大部分仍为粉末
0.5	6	2	800	熔剂熔融，但熔液粘稠，流动性较差
0	6	2	800	半熔状态，未成为液体
0.5	6	2	850	透明熔液，流动性较好

0	6	2	850	透明熔液，流动性较好
1.0	12	4	750	坩埚边缘有未熔融熔剂
0	12	4	750	仅少量颗粒处于半熔状态，大部分仍为粉末
1.0	12	4	800	熔剂熔融，但熔液粘稠，流动性较差
0	12	4	800	半熔状态，未成为液体
1.0	12	4	850	透明熔液，流动性较好
0	12	4	850	有未熔粉末颗粒，未全部转化为液体

表 2 样品在不同温度下熔融结果（多氟多）

样品称量质量/g	无水碳酸钠用量/g	硼酸用量/g	熔融温度/℃	现象
0.5	6	2	750	中间有少量未熔融
0	6	2	750	未熔融
0.5	6	2	800	中间有极少量未熔融
0	6	2	800	半熔融
0.5	6	2	850	透明熔液，流动性较好
0	6	2	850	透明熔液，流动性较好
1.0	12	4	750	半熔融
0	12	4	750	未熔融
1.0	12	4	800	中间有少量未熔融
0	12	4	800	半熔融
1.0	12	4	850	透明熔液，流动性较好
0	12	4	850	透明熔液，流动性较好

表 3 样品在不同温度下熔融结果（南山铝业）

样品称量质量/g	无水碳酸钠用量/g	硼酸用量/g	熔融温度/℃	现象
0.5	6	2	750	坩埚边缘有未熔融不完全
0	6	2	750	仅少量颗粒处于半熔状态，大部分仍为粉末
0.5	6	2	800	熔剂熔融，但熔液粘稠，流动性较差
0	6	2	800	半熔状态，未成为液体
0.5	6	2	850	透明熔液，流动性较好
0	6	2	850	透明熔液，流动性较好
1.0	12	4	750	坩埚边缘有未熔融熔剂
0	12	4	750	仅少量颗粒处于半熔状态，大部分仍为粉末
1.0	12	4	800	熔剂熔融，但熔液粘稠，流动性较差
0	12	4	800	半熔状态，未成为液体
1.0	12	4	850	透明熔液，流动性较好
0	12	4	850	有未熔粉末颗粒，未全部转化为液体

从熔融过程来看，温度为 750℃时，会存在少量未熔融的熔剂，熔融效果不理想；当温度在 800℃时，多氟多验证结果仍有极少量熔剂未完全熔融，中铝检测熔融后的熔液粘度较大，为熔剂刚能熔融的状态，熔液流动性较差，取出后液体很快凝固。此外，空白试剂的熔融时间通常为 5min，当温度为 750℃和 800℃时，5min 时间空白不能熔融为液体，当熔剂用

量为 12g+4g 时，即使 850℃，中铝检测空白熔融仍有未完全熔融的熔剂颗粒，不能完全转化为液体。南山铝业试验现象与中铝检测相同。综上所述，选择 850℃作为样品熔融分解温度，同时相应减少熔剂使用质量是较为合适的技术方案。

3.2.5 样品和熔剂称量质量对测量结果的影响

将标准样品 GAF-01 分别按照原标准称量质量和修订后称量方法进行称量，其中碳酸钠+硼酸熔样方法于 850℃熔融，焦硫酸钾熔样方法于 700℃熔融，样品称量质量为 1.0g 的试液分取 25mL 测试，称量质量为 0.5g 的试液分取 50mL 测试，其余按照标准文本步测定骤，测量结果见表 4。

表 4 样品和熔剂称量质量对测量结果的影响

样品称量 质量/g	无水碳酸 钠用量/g	硼酸用 量/g	焦硫酸钾 用量/g	熔融温度 /℃	百分含量/%		
					中铝检测	多氟多	南山
0.5	6	2	/	850	0.159	0.154	0.160
1.0	12	4	/	850	0.158	0.156	0.161
0.5	/	/	5	700	0.163	0.168	0.159
1.0	/	/	10	700	0.165	0.165	0.162

GAF-01 的标准值为 0.156%，测量结果与标准值吻合，样品称量质量和熔剂减少后对测量结果没有影响，但减少样品称量质量后，可使用铂坩埚进行样品熔融操作，且熔融后的熔块质量也大大减少，可缩短熔块转化为溶液的样品提取时间，缩短检测周期，提高工作效率。此外，通过调整工作曲线配制范围后一次分取即可覆盖检测范围，不需要再根据样品含量进行多次分取，简化了操作程序，因此选择样品称量质量为 0.5g，碳酸钠称量质量为 6g，硼酸称量质量为 2g，焦硫酸钾称量质量为 5g。

3.2.6 熔剂基体对测量结果的影响

由于熔剂用量远大于样品称量质量，因此需要考察熔剂基体对测量结果的影响。于一组 100 mL 容量瓶中各加入 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10 mL 三氧化二铁标准溶液（20.00 μg/mL），于另一组 100 mL 容量瓶加入 0 mL、1.00 mL、5.00 mL、10 mL 三氧化二铁标准溶液（20.00 μg/mL）的同时再加入 50 mL 空白溶液，按标准文本显色步骤进行操作，在 510 nm 波长处测定吸光度，测定结果见表 5。

表 5 熔剂基体对测量结果的影响

单位 名称	项目	0mL 吸光度 /ABS	1mL 吸光度/ABS		5mL/ABS		10mL/ABS	
			测量 吸光度	净吸光度	测量 吸光度	净吸光度	测量 吸光度	净吸光度
中铝	无基体	0.002	0.032	0.030	0.146	0.144	0.289	0.287

检测	有基体	0.006	0.034	0.028	0.149	0.143	0.292	0.286
多氟多	无基体	0.002	0.033	0.031	0.143	0.141	0.280	0.278
	有基体	0.006	0.033	0.027	0.145	0.139	0.279	0.273
南山	无基体	0.005	0.031	0.026	0.143	0.138	0.279	0.274
	有基体	0.008	0.035	0.027	0.147	0.139	0.284	0.276

测量结果表明：基体对空白试液吸光度有影响，但扣除空白吸光度后，加入 50mL 基体溶液前后吸光度的变化值较小，为正常的波动，代入后期配制的工作曲线可计算出对测量结果为正常的误差范围，由于工作曲线和样品测量均需要减去空白溶液吸光度，因此可认为熔剂基体对测量结果没有显著影响，因此在配制工作曲线溶液可不匹配基体溶液。

3.2.7 缓冲溶液的修改及加入量试验

邻二氮杂菲分光光度法测量铁含量，显色的 PH 值范围为 2~9，通常控制在 PH 在 3.5~5 的范围内为最佳 PH 值。根据原标准的缓冲溶液配制方法计算理论 PH 值：三水合乙酸钠分子量 136.08，冰乙酸分子量 60.05，冰乙酸密度 1.05g/cm³，三水合乙酸钠称量质量为 272g，冰乙酸加入体积为 240mL，配制体积为 1L，则：

$$C_{NaAC} = \frac{272}{136.08} = 2\text{mol/L}$$

$$C_{HAC} = \frac{240 \times 1.05}{60.05} = 4.1965\text{mol/L}$$

$$\text{缓冲溶液 PH} = 4.74 + \lg\left(\frac{C_{NaAC}}{C_{HAC}}\right) = 4.74 + \lg\left(\frac{2}{4.1965}\right) = 4.74 - 0.32 = 4.42$$

按此方法配制的缓冲溶液用 PH 计测量的实测值为 4.55，与理论计算值 4.42 接近，但原标准标注的缓冲溶液 PH 值为 4.9，与理论计算值和实测值均存在较大偏差。实际上，按乙酸钠的浓度为 2mol/L 时，配制体积为 1L 时，可计算出缓冲溶液 PH 值为 4.9 时所需的冰乙酸体积为 80mL，计算过程如下：

$$\lg\left(\frac{C_{NaAC}}{C_{HAC}}\right) = 4.9 - 4.74 = 0.16$$

$$\frac{C_{NaAC}}{C_{HAC}} = 10^{0.16} = 1.4454$$

$$C_{HAC} = \frac{2}{C_{NaAC}} = \frac{2}{1.4454} = 1.3837\text{mol/L}$$

$$V_{HAC} = \frac{1.3837 \times 60.05}{1.05} = 79.13 \approx 80\text{mL}$$

按三水合乙酸钠 272g，冰乙酸 80mL 配制 1L 缓冲溶液，用 PH 计实测 PH 值为 5.05，与理论值接近，因此原标准方法标注的 PH 值与配制方法不符。因此有必要将缓冲溶液修改为

PH=4.9 的正确配制方法，同时对两种缓冲溶液开展了对比试验。

分别移取 1.00mL、5.00mL、10.00mL 三氧化二铁标准溶液（20.00 μg/mL）于两组容量瓶中，一组加入 20mL 原标准方法配制的缓冲溶液，另一组加入修改后方法配制的标准溶液进行显色操作并测量吸光度，结果见表 6。

表 6 缓冲溶液修改前后对比试验结果

标准溶液加入量 /mL	缓冲溶液加入量 /mL	吸光度/ABS		
		中铝检测	多氟多	南山
1	20（修改前）	0.030	0.031	0.034
1	20（修改后）	0.030	0.033	0.034
5	20（修改前）	0.148	0.140	0.146
5	20（修改后）	0.147	0.143	0.145
10	20（修改前）	0.294	0.280	0.282
10	20（修改后）	0.295	0.280	0.281

测量结果表明：缓冲溶液修改前后吸光度数值为波动变化，验证数据吸光度波动最大差值为 0.003，对测量结果的影响可忽略不计。

为进一步考察修改后缓冲溶液的用量对测量结果的影响，又开展如下试验：移取 5 mL 三氧化二铁标准溶液（20.00 μg/mL）于一组容量瓶中，在加入缓冲溶液步骤分别加入 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL、30 mL 缓冲溶液，按标准文本步骤显色后测量吸光度并用 PH 计测量溶液 PH 值。同时再准备一组容量瓶，不加入三氧化二铁标准溶液，作为空白溶液，在加入缓冲溶液步骤分别加入 10 mL、15 mL、20 mL、25 mL、30 mL 缓冲溶液，按标准文本步骤显色后测量吸光度并用 PH 计测量 PH 值。试验结果见表 7～表 9。

表 7 修改后缓冲溶液加入量试验结果（中铝检测）

缓冲溶液加入量/mL	吸光度	对应空白吸光度	净吸光度	溶液 PH 值
10	0.148	0.003	0.145	4.88
15	0.147	0.005	0.143	4.88
20	0.149	0.006	0.143	4.89
25	0.152	0.008	0.144	4.90
30	0.154	0.009	0.145	4.91

表 8 修改后缓冲溶液加入量试验结果（多氟多）

缓冲溶液加入量/mL	吸光度	对应空白吸光度	净吸光度	溶液 PH 值
10	0.138	0.001	0.137	4.73
15	0.140	0.003	0.137	4.73
20	0.142	0.005	0.137	4.74
25	0.143	0.005	0.138	4.76
30	0.143	0.007	0.136	4.78

表 9 修改后缓冲溶液加入量试验结果（南山铝业）

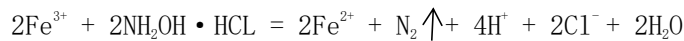
缓冲溶液加入量/mL	吸光度	对应空白吸光度	净吸光度
10	0.142	0.004	0.138
15	0.143	0.005	0.138
20	0.145	0.007	0.138
25	0.146	0.008	0.138
30	0.148	0.009	0.139

测量结果表明：减去相应空白后，缓冲溶液加入量在 10mL~30mL 之间时，溶液吸光度没有显著差异，为波动变化，对测量结果的影响可忽略不计，PH 值的测量结果表明溶液的 PH 值在合适的显色范围内。

综上所述，缓冲溶液修改后能够满足分析检测需求，本着节约试剂和标准的严谨性原则，有必要修改缓冲溶液的配制方法，修改后配制的缓冲溶液的实测 PH 值与文本中标注值吻合，考虑到实际样品的复杂性，缓冲溶液一般需要过量加入，综合考虑可选择 20mL 为合适的缓冲溶液加入量。

3.2.8 盐酸羟胺加入量试验

盐酸羟胺的作用是将溶液中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，反应的方程式如下：



按测量的最高限样品中三氧化二铁含量为 0.30%，则 0.5g 样品中含三氧化二铁量为： $0.5 \times 0.3\% = 0.0015\text{g}$ ，由于测量时分取了 1/5 溶液进行测量，实际参与反应的三氧化二铁量为 $0.0015 \div 5 = 0.0003\text{g}$ ，三氧化二铁分子量按 159.69 计算，盐酸羟胺分子量按 69.49 计算，浓度为 10g/L，则需要盐酸羟胺的最大理论用量为： $0.0003 \div 159.69 \times 2 \times 69.49 \div 10 \times 1000 = 0.026\text{mL}$ ，理论计算需要的盐酸羟胺量极小，结合实践操作，盐酸羟胺加入量通常不会小于 0.5mL，因此盐酸羟胺加入量试验的试验从 0.5mL 开始。

按工作曲线最高点开展试验验证，移取 15mL 三氧化二铁标准溶液（ $20 \mu\text{g/mL}$ ）于 5 个容量瓶中，加水至 50mL 左右，依次加入 0.5mL、1mL、3mL、5mL、7mL 盐酸羟胺（10g/L），固定邻二氮杂菲（2.5g/L）加入量均为 5mL，加入 20mL 缓冲溶液显色后，测量吸光度，试验结果见表 10。

表 10 盐酸羟胺加入量试验结果

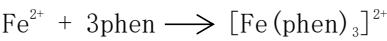
标准溶液加入 体积/mL	盐酸羟胺加入 体积/mL	邻二氮杂菲加入 体积/mL	吸光度/ABS		
			中铝检测	多氟多	南山铝业
15	0.5	5	0.435	0.412	0.413
15	1	5	0.435	0.412	0.415
15	3	5	0.436	0.415	0.416

15	5	5	0.436	0.415	0.415
15	7	5	0.435	0.417	0.415

试验结果表明：10g/L 盐酸羟胺加入量在 0.5mL~7mL 之间对溶液吸光度没有显著影响，符合理论计算结果，为保证反应完全进行，通常需要过量加入盐酸羟胺，因此仍保持原标准 5mL 加入量。

3.2.9 邻二氮杂菲加入量试验

邻二氮杂菲（1,10-菲啰啉，phen）与铁离子的显色，核心是 Fe^{2+} 与 3 分子邻二氮杂菲形成稳定的橙红色螯合物，反应方程式如下：



按测量的最高限样品中三氧化二铁含量为 0.30%，则 0.5g 样品中含三氧化二铁量为： $0.5 \times 0.3\% = 0.0015\text{g}$ ，由于测量时分取了 1/5 溶液进行测量，实际参与反应的三氧化二铁量为 $0.0015 \div 5 = 0.0003\text{g}$ ，三氧化二铁分子量按 159.69 计算，所用邻二氮杂菲含有 1 个结晶水，分子量按 198.22 计算，浓度为 2.5g/L，则需要邻二氮杂菲的最大理论用量为： $0.0003 \div 159.69 \times 2 \times 3 \times 198.22 \div 2.5 \times 1000 = 0.89\text{mL}$ ，结合理论计算结果开展了邻二氮杂菲加入量试验。

按工作曲线最高点开展试验验证，移取 15mL 三氧化二铁标准溶液（ $20 \mu\text{g/mL}$ ）于 5 个容量瓶中，加水至 50mL 左右，固定盐酸羟胺（10g/L）加入量均为 5mL，依次加入 0.5mL、1mL、3mL、5mL、7mL 邻二氮杂菲（2.5g/L），加入 20mL 缓冲溶液显色后，测量吸光度，试验结果见表 11。

表 11 邻二氮杂菲加入量试验结果

标准溶液加入 体积/mL	盐酸羟胺加入 体积/mL	邻二氮杂菲加入 体积/mL	吸光度/ABS		
			中铝检测	多氟多	南山
15	5	0.5	0.263	0.244	0.269
15	5	1	0.435	0.417	0.415
15	5	3	0.436	0.417	0.416
15	5	5	0.436	0.418	0.415
15	5	7	0.436	0.418	0.415

试验结果表明：2.5g/L 邻二氮杂菲加入量为 0.5mL 时，吸光度严重偏低，加入量在 1mL~7mL 时，吸光度没有显著变化，吸光度的波动变化仅为 0.001，对测量结果几乎没有影响，试验结果与理论计算结果相符，但为保证反应完全进行，通常需要过量加入盐酸羟胺，因此仍保持原标准 5mL 加入量。

3.2.10 显色时间试验

移取 5mL 三氧化二铁标准溶液（20 μg/mL）于 100mL 容量瓶中，加水至 50mL 左右，加入 5mL 盐酸羟胺，5mL 邻二氮杂菲，20mL 缓冲溶液，用水稀释至刻度后摇匀，按表 8 所示时间间隔，测量吸光度，测量结果见表 12。

表 12 显色时间试验结果

显色时间/min	吸光度/ABS		
	中铝检测	多氟多	南山铝业
2	0.147	0.140	0.147
5	0.147	0.138	0.146
8	0.148	0.137	0.146
10	0.147	0.139	0.146
15	0.147	0.136	0.147
20	0.148	0.141	0.147
30	0.148	0.139	0.148
60	0.147	0.140	0.147

试验结果表明邻二氮杂菲显色速度较为迅速，从 2min~60min 吸光度为波动变化，对测量结果没有显著影响，但为保证反应完全进行，且考虑到低温时显色速度会有所延长，因此选择 10min 为合适的显色时间，与原标准保持一致。

3.2.11 测量下限的确定

依据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)规定，在仪器最佳工作条件下连续测定 11 次空白试液，计算标准偏差（S），以 3S 为方法检出限（LOD），10S 为定量限（LOQ）。采用标准文本所述方法制备空白溶液后，测量 11 次空白试液的吸光度，并计算出 LOD 和 LOQ，测量及计算结果见表 13~表 15。

表 13 检出限与定量限（中铝检测）

测量序号	吸光度	对应浓度 μg/ml	对应百分含量/%
1	0.004	0.0296	0.00059
2	0.004	0.0296	0.00059
3	0.003	0.0225	0.00045
4	0.004	0.0296	0.00059
5	0.004	0.0296	0.00059
6	0.003	0.0225	0.00045
7	0.004	0.0296	0.00059
8	0.003	0.0225	0.00045
9	0.003	0.0225	0.00045
10	0.004	0.0296	0.00059

11	0.004	0.0296	0.00059
标准偏差 (S)		0.00354	0.00007
检出限 LOD (3S)		0.0106	0.000212
定量限 LOQ(10S)		0.0354	0.0007

表 14 检出限与定量限（多氟多）

测量序号	吸光度	对应浓度 $\mu\text{g/ml}$	对应百分含量/%
1	0.007	0.0435	0.00087
2	0.006	0.0362	0.00072
3	0.006	0.0362	0.00072
4	0.005	0.0290	0.00058
5	0.005	0.0290	0.00058
6	0.005	0.0290	0.00058
7	0.005	0.0290	0.00058
8	0.005	0.0290	0.00058
9	0.008	0.0507	0.00101
10	0.008	0.0507	0.00101
11	0.007	0.0435	0.00087
标准偏差 (S)		0.00885	0.00018
检出限 LOD (3S)		0.0265	0.000531
定量限 LOQ(10S)		0.0885	0.0018

表 15 检出限与定量限（南山铝业）

测量序号	吸光度	对应浓度 $\mu\text{g/ml}$	对应百分含量/%
1	0.009	0.0629	0.001258
2	0.008	0.0557	0.001114
3	0.008	0.0557	0.001114
4	0.008	0.0557	0.001114
5	0.009	0.0629	0.001258
6	0.009	0.0629	0.001258
7	0.009	0.0629	0.001258
8	0.009	0.0629	0.001258
9	0.009	0.0629	0.001258
10	0.008	0.0557	0.001114
11	0.008	0.0557	0.001114
标准偏差 (S)		0.00376	0.0000752
检出限 LOD (3S)		0.0113	0.000226
定量限 LOQ(10S)		0.0376	0.00075

经计算，中铝检测的方法检出限为 0.00021%，定量限为 0.0007%，多氟多的方法检出限为 0.00053%，定量限为 0.0018%，南山铝业的方法检出限为 0.00023%，定量限为 0.00075%，鉴于氟化铝实际产品中三氧化二铁含量，设定而本方法的测量下限为 0.010%，该测量下限显著高于定量限，可满足常规分析检测精度要求。

3.2.12 准确度验证

选取有证国家标准样品 GAF-01 和 GAF-08, 按标准文本所述方法进行测量, 结果见表 16。

表 16 方法准确度验证结果

单位名称	样品名称	标准值	测量值	差值
中铝检测	GAF-01	0.156	0.158	0.002
	GAF-08	0.015	0.017	0.002
多氟多	GAF-01	0.156	0.154	0.002
	GAF-08	0.015	0.017	0.002
南山	GAF-01	0.156	0.159	0.003
	GAF-01	0.156	0.160	0.004
	GAF-08	0.015	0.014	0.001
	GAF-08	0.015	0.015	0.001

验证结果表明标准样品测量值与标准值吻合较好, 三家验证单位最大差值仅为 0.004%, 在常规分析误差范围内, 方法具有良好的准确度。

3.2.13 精密度试验

选取4个含量差异化氟化铝样品进行精密度试验, 使用标准文本所述方法每个样品采用碳酸钠+硼酸的熔融方法重复测量11次, 再选取3#样品, 使用焦硫酸钾熔融法测量11次, 测量结果见表17~表22。各验证单位数据汇总结果见表23。

表17 精密度试验结果（中铝检测）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#
1	0.015	0.084	0.158	0.280	0.165
2	0.017	0.085	0.150	0.275	0.160
3	0.018	0.086	0.159	0.264	0.152
4	0.018	0.086	0.162	0.277	0.157
5	0.017	0.084	0.155	0.282	0.148
6	0.017	0.083	0.159	0.264	0.152
7	0.015	0.085	0.158	0.263	0.161
8	0.016	0.086	0.160	0.271	0.145
9	0.017	0.086	0.161	0.258	0.162
10	0.018	0.085	0.159	0.277	0.155
11	0.015	0.083	0.151	0.283	0.150
参考值	0.0166	0.0848	0.157	0.272	0.155
标准偏差	0.001206	0.001168	0.003882	0.008658	0.006369

表18 精密度试验结果（多氟多）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#

1	0.0138	0.084	0.164	0.283	0.159
2	0.0138	0.0826	0.164	0.283	0.164
3	0.0137	0.0825	0.159	0.284	0.161
4	0.0152	0.0826	0.159	0.283	0.161
5	0.0138	0.084	0.16	0.292	0.161
6	0.0138	0.0833	0.164	0.292	0.164
7	0.0145	0.0804	0.156	0.288	0.165
8	0.0152	0.0819	0.156	0.288	0.164
9	0.0138	0.0848	0.159	0.293	0.164
10	0.0138	0.0826	0.158	0.292	0.162
11	0.0145	0.0855	0.159	0.28	0.167
参考值	0.0142	0.0831	0.160	0.287	0.163
标准偏差	0.000582	0.001419	0.002960	0.004679	0.002300

表19 精密度试验结果（南山铝业）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#
1	0.015	0.084	0.161	0.281	0.160
2	0.016	0.086	0.161	0.283	0.165
3	0.015	0.086	0.162	0.284	0.162
4	0.015	0.087	0.162	0.28	0.163
5	0.016	0.082	0.161	0.281	0.164
6	0.017	0.086	0.162	0.283	0.162
7	0.015	0.084	0.16	0.282	0.161
8	0.015	0.085	0.161	0.282	0.164
9	0.016	0.086	0.161	0.283	0.163
10	0.017	0.084	0.162	0.281	0.162
11	0.015	0.085	0.161	0.282	0.16
参考值	0.0156	0.0850	0.161	0.282	0.162
标准偏差	0.000809	0.001414	0.000647	0.001183	0.001629

表20 精密度试验结果（山西新材料）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#
1	0.014	0.082	0.152	0.242	0.153
2	0.017	0.085	0.148	0.245	0.154
3	0.013	0.084	0.146	0.251	0.156
4	0.015	0.085	0.158	0.249	0.157
5	0.015	0.088	0.16	0.247	0.16
6	0.016	0.082	0.148	0.248	0.152
7	0.014	0.085	0.154	0.247	0.163
8	0.015	0.086	0.155	0.251	0.159
9	0.016	0.083	0.162	0.253	0.167

10	0.015	0.082	0.155	0.251	0.168
11	0.016	0.084	0.156	0.249	0.158
参考值	0.0151	0.0842	0.154	0.248	0.159
标准偏差	0.001136	0.001888	0.005119	0.003142	0.005344

表21 精密度试验结果（霍煤鸿骏）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#
1	0.0132	0.0891	0.155	0.2775	0.1557
2	0.0148	0.0847	0.155	0.2748	0.1548
3	0.0184	0.0872	0.1652	0.2749	0.1546
4	0.0153	0.0856	0.1566	0.2775	0.1582
5	0.0181	0.0847	0.1467	0.2802	0.155
6	0.0154	0.086	0.1646	0.2749	0.1612
7	0.015	0.0869	0.1552	0.2783	0.1557
8	0.0162	0.0856	0.158	0.2748	0.1548
9	0.0154	0.0883	0.1482	0.279	0.1546
10	0.0165	0.0864	0.1544	0.2783	0.155
11	0.0153	0.0886	0.1607	0.2749	0.1557
参考值	0.0158	0.0866	0.156	0.277	0.156
标准偏差	0.001480	0.001523	0.005800	0.002017	0.002023

表22 精密度试验结果（贵州测试院）

测量 序号	百分含量/%				
	碳酸钠+硼酸熔融				焦硫酸钾熔融
	1#	2#	3#	4#	3#
1	0.0146	0.0822	0.153	0.261	0.153
2	0.0141	0.0789	0.146	0.267	0.159
3	0.0135	0.0822	0.149	0.261	0.154
4	0.0155	0.0781	0.153	0.255	0.156
5	0.0143	0.0805	0.158	0.258	0.153
6	0.0156	0.0835	0.143	0.251	0.155
7	0.0162	0.0777	0.146	0.256	0.162
8	0.0134	0.0775	0.144	0.266	0.167
9	0.0136	0.0825	0.146	0.275	0.161
10	0.0148	0.0796	0.149	0.259	0.159
11	0.0151	0.0816	0.151	0.257	0.159
参考值	0.0146	0.0804	0.149	0.261	0.158
标准偏差	0.000930	0.002141	0.004527	0.006669	0.004336

表 23 各验证单位数据汇总及统计计算结果

单位名称	1#样品		2#样品		3#样品		4#样品		3#样品	
	平均值 /%	标准偏差 σ	平均值 /%	标准偏差 σ	平均值/%	标准偏差 σ	平均值/%	标准偏差 σ	平均值/%	标准偏差 σ
多氟多	0.0142	0.000582	0.0831	0.00142	0.160	0.00296	0.287	0.00468	0.163	0.00230

南山	0.0156	0.000809	0.0850	0.00141	0.161	0.00065	0.282	0.00118	0.162	0.00163
山西新材料	0.0151	0.001136	0.0842	0.00189	0.154	0.00512	0.248	0.00314	0.159	0.00534
霍煤鸿骏	0.0158	0.001480	0.0866	0.00152	0.156	0.00580	0.277	0.00202	0.156	0.00202
贵州测试院	0.0146	0.000930	0.0804	0.00214	0.149	0.00453	0.261	0.00667	0.158	0.00434
中铝检测	0.0166	0.001206	0.0848	0.00117	0.157	0.00388	0.272	0.00866	0.155	0.00637
总平均值	0.0153	/	0.0840	/	0.156	/	0.271	/	0.159	/
重复性限	0.0030		0.0046		0.0118		0.0245		0.0115	
再现性限	0.0038		0.0074		0.0169		0.0429		0.0143	

各验证单位试验结果表明本方法具有良好的精密度，可满足常规分析检测需求。

4 结论

采用本标准所述方法测定氟化铝中的三氧化二铁含量，方法具有良好的准确度和精密度，能够满足当前氟化铝产品检测需求，可作为氟化铝中三氧化二铁含量的行业标准测定方法。

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、航空航天等。目前金属铝的生产普遍采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法，现代化的铝电解工艺多采用低分子比生产工艺，而氟化铝是保持铝电解低分子比生产工艺的关键，因此，作为铝电解生产中用量最多的添加剂，氟化铝的各项化学指标对控制好铝电解生产工艺，降低能耗极为关键。在氟化铝产品标准 GB/T 4292-2017 中对氟化铝中三氧化二铁的含
量有明确要求，其含量的高低是评价氟化铝产品质量的重要指标之一，因此十分有必要建立一种能够准确测量氟化铝中三氧化二铁含量的方法。

邻二氮杂菲分光光度法作为一种传统的化学分析方法，具有灵敏度高、检出限低、精密度高、操作方便等优点，被广泛应用于三氧化二铁含量的测定。我国现行标准为 YS/T 581.7-2006《氟化铝化学分析方法和物理性能检测方法 第 7 部分 邻二氮杂菲分光光度法测定三氧化二铁含量》，该标准由 GB/T 8156.7-1987 转化而来，标龄较长，随着科技的进步，该标准方法已不能适应目前分析检测要求，主要存在以下几方面需要修订改进的地方。：

1、铁标准贮存溶液采用六水合硫酸亚铁铵配制，该化学试剂对光敏感，易分解，在空气中能够被风化和氧化，且市售试剂多为分析纯，杂质含量高，因此改试剂不是配制铁标准贮存溶液的良好选择。因此本次修订删除了使用六水合硫酸亚铁铵配制铁标准贮存溶液的方

法。

2、样品的称量质量为 1g, 熔剂的称量质量为 12g 和 4g, 称量质量太大, 操作不方便。事实上氟化铝作为一种生产工艺成熟的工业产品, 其样品的均匀性较好, 而现代化的紫外可见分光光度计具有极高的灵敏度和精密度, 完全不需要如此大的样品称量质量。因此在长期实践检验的基础上, 本次修订将样品的称量质量调整为 0.5g, 熔剂的称量质量调整为 6g 和 2g。

3、增加了熔样器皿铂坩埚, 因为减少了样品和熔剂的称量质量, 使用铂坩埚既可以满足要求, 不需要使用价格更加贵重的铂皿, 节约了分析检测成本。

4、碳酸钠的熔点为 851℃, 但现行标准的熔融温度仅为 750℃, 在此温度下, 样品不能完全溶解, 修订后将熔融温度调整为 850℃, 在此温度下, 样品能够溶解完全, 测量结果更加准确可靠。

5、调整了三氧化二铁标准溶液的浓度及工作曲线配制的含量范围, 调整后的工作曲线可以完全覆盖检测范围, 不需要再根据三氧化二铁的含量进行不同体积溶液的分取, 操作更加便捷, 减少了劳动时间。

综上所述, 现行标准存在样品称量质量太大、操作不便、样品熔解不完全等问题, 因此有必要对 YS/T 581.7-2012《氟化铝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》进行修订与完善, 以更好的满足目前我国氟化铝检测和质量控制的要求。

（二）项目的可行性简述

目前, 氟化铝中三氧化二铁含量的测定均采用邻二氮杂菲分光光度法, 和现行的国际标准、行业标准相比, 方法的基本原理不变, 修订后的标准通过改变称样量、提高样品熔融温度等措施, 使测定结果更加准确可靠, 操作更加简便。

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

和现行的行业标准相比, 方法基本原理不变, 修订后的标准检测方法更加简便, 方法具备良好的准确度和精密度, 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 581.7-2006《氟化铝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》。

十二、其他应予以说明的事项

无。