中华人民共和国工业和信息化部发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

铝灰渣化学分析方法

第1部分：氟含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminum slags and ashes—

Part 1: Determination of fluorine content

（送审稿）

YS/T 1179.1-202X

替代YS/T 1179.1-2017

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

ICS 77.040.99

CCS H 19

前 言

本文件按照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》的规定起草。

本文件是YS/T 1179《铝灰渣化学分析方法》的第1部分。YS/T 1179《铝灰渣化学分析方法》已经发布了以下部分：

——第1部分：氟含量的测定；

——第2部分：金属铝含量的测定 气体容量法 ；

——第3部分：碳、氮含量的测定；

——第4部分：硅、镁、钙含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

本文件代替YS∕T 1179.1-2017《铝渣化学分析方法 第1部分： 氟含量的测定 离子选择电极法》,与YS∕T 1179.1-2017相比，除了结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

1. 增加了可溶氟的测定范围和更改了总氟的测定范围（见第1章，2017年版第1章）；
2. 增加了“规范性引用文件”（见第2章）；
3. 增加了“术语和定义”（见第3章）；
4. 更改“方法提要”为“方法概述”，增加了可溶氟的方法概述和更改了总氟的方法概述（见第4章，2017年版第2章）
5. 更改了试样要求（见第7章，2017年版第5章）；
6. 增加了可溶氟测定的分析步骤和增加了总氟测定分析步骤中用硅酸钠和碳酸铵分离铝（见第8章，2017年版第6章）；
7. 更改“分析结果的计算”为“试验数据处理”，增加了筛下试样和试样中可溶氟含量和总氟含量的数据处理以及试样中铝豆含量的数据处理（见第9章，2017年版第7章）；
8. 更改了“精密度”（见第10章，2017年版第8章）；
9. 删除了“质量控制与保证”（见2017年版第9章）；
10. 更改“检测报告”为“试验报告”（见第11章，2017年版第10章）；
11. 增加了附录（见附录）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件起草单位：广东省科学院工业分析检测中心、有色金属技术经济研究院有限责任公司、XXX。

本文件起草人：黄葡英、李志刚、徐思婷、李展鹏、。

本文件2017年首次发布为YS/T 1179.1-2017《铝渣化学分析方法 第1部分 氟含量的测定 离子选择电极法》。

本次为第一次修订。

引 言

铝灰渣是铝电解和铝加工过程中产生的产物，铝灰渣化学成分测定方法标准保证对铝灰渣进行有效鉴别和分类处置，从而指导铝电解、铝加工企业对铝灰渣进行高效合理的资源回收利用，促进铝工业持续发展。YS/T 1179 《铝灰渣化学分析方法》目的在于描述铝灰渣中可溶氟、总氟、金属铝、碳、氮、硅、镁、钙等不同化学元素成分的测定方法。本系列方法在满足行业对铝灰渣生产过程中的工艺指导和对铝灰渣的资源回收利用的要求，在增加检测结果的可靠性和实用性等方面具有重要意义。

YS/T 1179-202X《铝灰渣化学分析方法》由4部分构成。

——第1部分：氟含量的测定；

——第2部分：金属铝含量的测定 气体容量法 ；

——第3部分：碳、氮含量的测定；

——第4部分：硅、镁、钙含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法。

本部分描述了采用离子选择电极法测定铝灰渣中可溶氟和总氟的方法。本次修订更改了铝灰渣中总氟的测定范围和测定方法，增加了铝灰渣中可溶氟的测定范围和测定方法。通过准确测定铝灰渣中可溶氟含量和总氟含量，可以对铝灰渣进行有效鉴别，从而促使铝电解和铝加工企业优化工艺流程的生产需求，也能完全满足对铝灰渣进行分类处置、第三方实验室检测的实际需求。采用统一的分析方法开展检测，有利于减少因检测方法差异造成的商业纠纷，具有很好的经济效益和社会效益。

铝灰渣化学分析方法

第1部分：氟含量的测定

* 1. 范围

本文件规定了铝灰渣中氟含量的测定方法。

本文件适用于铝灰渣中可溶氟含量和总氟含量的分析。可溶氟的测定范围为≥1.0 mg/L，总氟的测定范围为0.10%～10.00%。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8005.4 铝及铝合金术语 第4部分：回收铝

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

T/CNIA 0226 铝及铝合金熔铸废水、废气、废渣控制规范

* 1. 术语和定义

GB/T 8005.4和T/CNIA 0226 界定的术语和定义适用于本文件。

4 方法概述

4.1 可溶氟

将试料以混合酸浸取后，采用离子选择电极法测定可溶氟的含量。

4.2 总氟

试料以碱分解，水浸取熔融物，用硅酸钠和碳酸铵分离铝，采用离子选择电极法测定总氟的含量。

5 试剂

警示——混合酸配置过程中使用的硫酸和硝酸对人体有强腐蚀性。试验人员应做好防护措施，防止强酸对人体造成伤害。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

5.1 氢氧化钠。

5.2 过氧化钠。

5.3 硝酸（1+4）。

5.4 浸提剂：配制体积比为2:1的硫酸（*ρ*1.84 g/mL）和硝酸（*ρ*1.42 g/mL）混合酸，在1 L水中滴入混合酸（约2滴），调节pH值为3.20±0.05。

5.5 硅酸钠（250 g/L）。

5.6 碳酸铵(100 g/L)。

5.7柠檬酸钠-硝酸钾溶液：称取294 g二水合柠檬酸三钠、20 g硝酸钾溶于1000 mL水中，混匀。

5.8 三乙醇胺缓冲溶液：100 mL三乙醇胺中加入64 mL盐酸（*ρ*1.19 g/mL），用盐酸（1+1）和氨水（1+1）调节pH值为6.5~7.0，用水稀释至500 mL，混匀。

5.9氟离子标准贮存溶液：称取2.2110 g预先在120 ℃干燥2 h的氟化钠（优级纯），溶于水并稀释至1 000 mL容量瓶中，混匀，移入塑料瓶中保存。此溶液1 mL含1 mg氟。或市售。

5.10 氟离子标准溶液A：移取10.00 mL氟离子标准贮存溶液（5.9）于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移入塑料瓶中。此溶液1 mL含100 μg氟。

5.11氟离子标准溶液B：移取10.00 mL氟离子标准溶液(5.10)于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，移入塑料瓶中。此溶液1 mL含10 μg氟。

5.12酚红指示剂：称取0.1 g酚红，加6 mL 2 g/L NaOH溶液，用水定容至50 mL，混匀。

6 仪器与设备

6.1 震荡设备：转速为30 r/min±2 r/min的翻转式震荡装置。

6.2 广口瓶: 2 L，具有旋盖和内盖，PE材质或PTFE材质。

6.3 天平：精度为±0.01 g。

6.4 氟离子选择电极（氟含量在10-1 mol/L～10-5mol/L内，电极电位与浓度的负对数呈线性关系）或复合电极。

6.5 饱和甘汞电极。

6.6 电位测定仪：精度为0.1 mV。

6.7 电磁搅拌器。

7 试样

按附录A制样，得到铝豆和筛下试样。

8 试验步骤

警示——震荡过程中会产生大量气体，可能导致罐体爆裂。试验人员应采取措施防止罐体压力过大爆裂，造成人体伤害。

8.1 可溶氟

8.1.1 试料

称取50 g筛下试样，精确至0.01 g。

8.1.2测定次数

平行地做两份试验，取其平均值。

8.1.3 测定

8.1.3.1 将试料置于广口瓶中，加入500 mL浸提剂。盖紧瓶盖后固定在震荡装置上，调节转速为30 r/min ±2 r/min，于23 ℃±2 ℃下震荡7 h ±1 h。在震荡过程中有气体产生时，应定时在通风厨中打开广口瓶，释放过度的压力。

8.1.3.2 静置1h后分层或者过滤。如果反应未完全，适当延长静置时间直至反应完全。

8.1.3.3 移取部分滤液或上清液于50 mL容量瓶中（氟离子浓度过高时，需稀释，使得测试时氟离子浓度落在工作曲线上），加入15 mL柠檬酸钠--硝酸钾溶液，混匀，加入1滴酚红指示剂，用硝酸调至溶液刚变黄色。加入5 mL三乙醇胺缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀。

8.1.3.4 将上述试液倒入干燥的预先放入搅拌子的100 mL塑料烧杯中。插入氟离子选择电极（使用前在10-3 mol/L的氟化钠溶液中浸泡1 h，使之活化，然后用水洗涤至洗涤液电位值不大于氟离子浓度为10-6 mol/L的电位值）和饱和甘汞电极，在电磁搅拌下，于电位测量仪上测量平衡电位值（搅拌状态下，电极电位每分钟的变化不大于0.2 mV）。

8.1.4 工作曲线绘制

8.1.4.1 移取1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL，10.00 mL氟离子标准溶液B（5.11），分别置于50 mL容量瓶中，按8.1.3.3~8.1.3.4操作。

8.1.4.2 以氟离子浓度的对数为横坐标，电位值为纵坐标绘制工作曲线。

8.2 总氟

8.2.1 试料

按表1称取筛下试样，精确至0.0001 g。

表1 试料量及分取试液体积

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wF*l  % | 试料量  g | 第一次定容体积 mL | 第一次分取滤液体积 / mL | 第二次定容体积mL | 第二次分取滤液体积  mL | 测试时定容体积 mL |
| 0.10～1.00 | 0.50 | 100 | 20.00 | 100 | 10.00 | 50 |
| ＞1.00～5.00 | 0.30 | 10.00 | 5.00 |
| ＞5.00～10.00 | 0.30 | 5.00 | 5.00 |

8.2.2 测定次数

平行地做两份试验，取其平均值。

8.2.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.2.4 测定

8.2.4.1 将试料（8.2.1）置于30 mL镍坩埚中，加入2 g氢氧化钠，2 g过氧化钠，置于中温电热板上烤至流动，取下，置于已升温至700 ℃的高温炉中，并在此温度保温熔融至试料熔融完全，取出，冷却。

8.2.4.2将坩埚及熔融物置于200 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入约50 mL温水浸取熔融物，并于电炉板上低温加热浸取熔融物至完全。用少量水洗净坩埚，洗液并入烧杯中，冷却。将试液移入100 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.2.4.3用中速滤纸干过滤上述试液于原烧杯中，弃去最初10 mL滤液。按表1移取部分滤液于200 mL聚四氟乙烯烧杯中，煮沸，趁热加入15 mL硅酸钠溶液，搅拌2 min，加入5 mL碳酸铵溶液, 搅拌2 min，加水至约50 mL，电热板上加热至沸，保持2 min。取下，冷却，移入100 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.2.4.4 继续用中速滤纸干过滤上述试液于原烧杯中，弃去最初10 mL滤液。再按表1移取部分滤液于50 mL容量瓶中，加入15 mL柠檬酸钠--硝酸钾溶液，混匀，加入1滴酚红溶液，用硝酸调至溶液刚变黄色。加入5 mL三乙醇胺缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀。

8.2.4.5将上述试液倒入干燥的预先放入搅拌子的100 mL塑料烧杯中。插入氟离子选择电极（使用前在10-3 mol/L的氟化钠溶液中浸泡1 h，使之活化，然后用水洗涤至洗涤液电位值不大于氟离子浓度为10-6 mol/L的电位值）和饱和甘汞电极，在电磁搅拌下，于电位测量仪上测量平衡电位值（搅拌状态下，电极电位每分钟的变化不大于0.2 mV）。

8.2.5 工作曲线绘制

8.2.5.1 移取1.00 mL，2.00 mL，3.00 mL，4.00 mL，5.00 mL，10.00 mL氟离子标准溶液B（5.11），分别置于50 mL容量瓶中，按8.2.4.4~8.2.4.5操作。

8.2.5.2 以氟离子浓度的对数为横坐标，电位值为纵坐标绘制工作曲线。

9 试验数据处理

9.1 筛下试样中可溶氟含量以体积分数*w*F1 计，数值以mg/L表示，按公式（1）计算 ：

 ...........................................................................(1)

式中：

*C0*——自工作曲线上查得的氟离子浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）;

*V1*——测试时的定容体积，单位为毫升（mL）；

*V0*——移取的试液体积，单位为毫升（mL）；

*K*——氟离子浓度过高时的稀释倍数，。

计算结果表示至小数点后一位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.2 试样中可溶氟含量以体积分数*w*F2 计，数值以mg/L表示，按公式（2）计算 ：

 ................................................................................. (2)

式中：

*w*F1——筛下试样中可溶氟含量，单位为毫克每升（mg/L）;

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后一位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.3 筛下试样中总氟含量以氟的质量分数*w*F3 计，数值以%表示，按公式（3）计算 ：

........................................................................(3)

式中：

*c1*——自工作曲线上查得的氟离子浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）;

*V2*——第一次定容体积，单位为毫升（mL）；

*V4*——第二次定容体积，单位为毫升（mL）；

*V6*——测试时定容体积，单位为毫升（mL）；

*V3*——第一次分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*V5*——第二次分取试液体积，单位为毫升（mL）；

*m0*——试料的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.4 试样中总氟含量以质量分数*w*F4 计，数值以%表示，按公式（4）计算 ：

...........................................................................(4)

式中：

*w*F3——筛下试样中总氟含量，数值以%表示;

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

9.5 计算试样中铝豆的质量百分比*w*，数值以%表示，按公式（5）计算：

………………………………………….(5)

式中：

*M1*——铝豆的质量，单位为克（g）；

*M2*——筛下试样的质量，单位为克（g）；

计算结果表示至小数点后两位，数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的相对误差不超过重复性限(*r*)，超过重复性限(*r*)的情况不超过5%，重复性限(*r*)按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 可溶氟重复性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wF*/ mg/L | 6.05 | 30.4 | 61.2 | 115 | 182 |
| *r* / mg/L | 0.28 | 4.0 | 4.3 | 6 | 15 |

表3 总氟重复性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wF*/ % | 0.20 | 0.73 | 0.72 | 1.17 | 3.75 | 5.49 | 9.96 |
| *r* / % | 0.03 | 0.13 | 0.08 | 0.10 | 0.24 | 0.33 | 0.53 |

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的相对误差不大于再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表3数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 可溶氟再现性

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wF*/ mg/L | 6.05 | 30.4 | 61.2 | 115 | 182 |
| *R*/ mg/L | 0.26 | 4.6 | 4.0 | 5 | 14 |

表4 总氟再现性

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *wF*/ % | 0.20 | 0.73 | 0.72 | 1.17 | 3.75 | 5.49 | 9.96  |
| *r* / % | 0.04 | 0.19 | 0.12 | 0.24 | 0.39 | 0.57 | 0.62 |

11试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

1. 试验对象；
2. 本文件编号；
3. 使用的方法；
4. 分析结果及其表示；
5. 与基本试验步骤的差异；
6. 观察到的异常现象；
7. 试验日期。

附录A

（规范性）

试样制备

A.1 方法概述

对粒度大于0.25 mm的铝灰渣采用振动磨进行破碎后，过筛，得到铝豆和筛下试样。

A.2 仪器与设备

A.2.1 振动磨，碳化钨磨盘。

A.2.2 天平，感量为0.01 g。

A.2.3 标准筛，孔径为0.25 mm。

A.3 制样

A.3.1 当样品量低于500 g时，取全部铝灰渣作为试样。

A.3.2 当样品量高于500 g时，采用四分法将铝灰渣缩分至400 g~500 g作为试样。

A.3.3 试样全部过标准筛。将筛上物放入震动磨，磨制15 s后，使用标准筛进行筛分，分离出铝豆，用天平称量其质量*M*1（精确至0.01 g）。将两次筛下物合并，作为筛下试样，用天平称量其质量*M*2（精确至0.01 g）。