**铝及铝合金化学分析方法**

**第21部分：钙含量的测定**

**方法一：火焰原子吸收光谱法**

编制说明

(审定稿)

《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》编制组

主编单位：国标（北京）检验认证有限公司

2019年7月

铝及铝合金化学分析方法

第21部分：钙含量的测定

方法一：火焰原子吸收光谱法

预审稿编制说明

一工作简况（包括任务来源协作单位主要工作过程）

1 任务来源

2015年全国有色金属标准化技术委员会年会会议精神（2015年11月）和2016年8月在河北省邯郸市召开的全国有色金属标准化技术委员会会议精神，确定将GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》和YS/T 807《铝中间合金化学分析方法》等标准进行整合，补充完善GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系。2016年11月全国有色金属标准化技术委员会会议精神，明确了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》标准体系中涵盖的测定元素及制修订项目原则。

根据全国有色金属标准化技术委员会于2018年3月在云南省昆明市召开了《铝及铝合金化学分析方法》国家标准任务落实会，来自云南冶金研究院广东省工业分析测试中心贵州测试院东北轻合金有限公司等30余家的50名代表对GB/T20975.21—201X《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定》进行了讨论，并进行了制修订任务落实，会上确定了《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定》的起草基本思路。根据会议讨论安排，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定》方法一 火焰原子吸收光谱法，由北京有色金属与稀土应用研究所贵州省分析测试研究院昆明冶金研究院有限公司北矿检测技术有限公司西安汉唐分析检测有限公司中铝洛阳铜加工有限公司广东韶关市质量计量监督检测所等单位负责复验复核工作。

全国有色金属标准化技术委员会2017年下达标准制（修）定计划（国标委综合〔2017〕128号），本标准项目计划编号为20173496-T-610，项目完成时间为2019年12月。

2 项目编制工作组单位简介

**2.1 国标（北京）检验认证有限公司**

国标（北京）检验认证有限公司作为国合通用测试评价认证股份公司的全资子公司，前身是北京有色金属研究总院分析测试技术研究所，是国家有色金属行业最知名的第三方检验机构。国标（北京）检验认证有限公司运营管理着国家有色金属及电子材料分析测试中心和国家有色金属质量监督检验中心，拥有一支基础理论扎实实践经验丰富的研究和服务队伍，自2004年至今共承担了国家科技支撑计划国家863计划国家自然科学基金军工配套等省部级科技项目40余项；曾获国家科技进步奖6项，国家发明奖3项，省部级科技进步一等奖10项，二三等奖107项；近5年获得国家发明专利20余项；负责和参加起草制订分析方法国家标准行业标准300余项；国家标准物质/标准样品120个，在国内外科技期刊上发表论文800余篇，撰写论著22部。

**2.2有色金属技术经济研究院**

有色金属技术经济研究院是我国有色金属行业的标准研究权威单位。馆藏有齐全的镁材国际、国外先进标准和先进工艺资料，有齐全的镁合金国际国外锻件的先进标准与我国镁合金锻件标准的对比资料。本单位积极参加各项编制工作，积极配合主编单位分配各项标准任务，协调各成员单位之间的关系，指导编制组正确采用国际、国外先进标准，为本标准的科学性、先进性把关和提供了充分的标准依据和相关资料，在编制组中贡献巨大。

**2.3 北京有色金属与稀土应用研究所**

北京有色金属与稀土应用研究所始建于1963年，2000年转制为全民所有制企业。研究所坚持自主创新，形成了稀贵金属功能材料与焊接材料铝合金功能材料与焊接材料其他有色金属材料研发生产体系。产品广泛应用于航空航天电子信息电力机械兵器环保交通等国民经济主要行业和国家重点项目。为我国国防工业的发展做出了重要贡献，尤其在神舟系列飞船嫦娥一期嫦娥二期等发射任务中，作为运载火箭和卫星的重要基础材料供应单位，为国家的航天事业作出了突出贡献。研究所建立了理化检测分析平台拥有先进分析检测仪器，如质谱仪原子吸收光谱仪电感耦合等离子发射光谱仪水浸超声扫描探伤仪扫描电镜显微硬度仪热导率仪热膨胀仪热重天平等高端检测仪器50余台套。依托研究所建立了北京有色金属与稀土应用研究所理化中心（北京市冶金产品质量监督检验站）通过了中国合格评定国家认可委员会实验室认可和北京市检验检测机构资质认定，主要从事铝合金铜合金贵金属钢铁锡合金等6大类110种产品的检验检测和相关检测的技术支持服务。

**2.4 贵州省分析测试研究院**

贵州省分析测试研究院是依法设立的为社会提供公正科学数据的第三方检测机构，是政府财政全额拨款的公益型科研事业单位。创建于1935年9月，是由一批留学德日等国从海外归国的爱国知识分子在贵州省自然科学领域最早建立的工科研究机构。在1990年通过省级《计量资格认证》（CMA）2700余项省级计量认证，2009年通过了《国家实验室认可》（CNAS资格认可）400多项。拥有HPLCHPLC-MSGCGC-MSICP-AESGPCTOCDOCFTIR等各类仪器设备共计400余台（件），价值近8000万元，实验室面积达20000余平方米。承担并完成国家支撑计划863课题国家自然基金等多项国家级省级科研项目。现有分析测试新方法和新技术研究成果80多项，在国内外重要期刊发表相关研究论文300余篇，参与起草和修订国家标准十余项，获得发明专利15项，出版专著500多篇（部）。

**2.5 昆明冶金研究院**

昆明冶金研究院是云南冶金集团股份有限公司技术中心的核心研发机构，是云南省选冶新技术重点实验室国家博士后科研工作站国家科技部国际合作基地的依托单位，同时也是云南省湿法冶金工程技术研究中心云南省铝电解节能减排工程技术研究中心云南省铅冶金工程技术研究中心云南省锰系列产品工程技术研究中心及云南省多晶硅产业化关键技术工程研究中心的主要依托单位，拥有云南省锗铜系列高新技术产品的技术开发创新团队云南省铝电解冶金新技术创新团队云南省加压湿法冶金技术应用研究创新团队昆明市低成本多晶硅技术创新团队和昆明市铜及铜产品开发科技创新团队。分析测试研究部研究开发的分析方法汇编成方法集共23部，具有优良的科研传统和较强的研究能力；配备了目前世界上最为高端的诸多精密分析仪器，拥有ICCU-AESICCU-MSGD-MS（辉光放电质谱）X射线荧光光谱仪X射线衍射仪MLA（矿物解离度定量测定仪）电子探针光电直读光谱原子荧光原子吸收分光光度计高频红外碳硫分析仪等多套设备。

**2.6 北矿检测技术有限公司**

北矿检测技术有限公司2016年10月31日注册成立，由北京矿冶研究总院测试研究所转换而来，源于1956年建立的北京矿冶研究总院分析研究室，同时为国家重有色金属质量监督检验中心国家进出口商品检验有色金属认可实验室中国有色金属工业重金属质检中心科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位，在国际上享有一定声誉。依托测试研究所的国家重有色金属质量监督检验中心成立于1985年，国家进出口商品检验有色金属认可实验室成立于1988年，是我国首批获得授权的国家级质检中心及国家商检实验室之一。1995年国家科技部和原国家技术监督局授权国家重有色金属质量监督检验中心为科技成果检测鉴定国家级检测机构。2000年通过中国合格评定国家认可委员会实验室认可，实验室管理与国际接轨，检测结果得到国际互认，具有ISO/IEC17025实验室认可国家级实验室资质认定国家质检中心授权“三合一”资质。2007年国家重有色金属质量监督检验中心成为北京材料分析测试服务联盟成员单位；2009年成为中关村开放实验室。业务涵盖矿石及矿产品分析冶炼产品分析环境样品分析再生资源分析先进材料成分及性能测试选冶药剂分析资源评价与物理检测测试技术研发及标准化测试技术推广等领域。

**2.7 西安汉唐分析检测有限公司**

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积10000余平方米，设备200余台（套），设备资产上亿元。现有员工124名，其中技术人员70余名（教授8名，高级工程师32名，注册计量师10名）。公司是国内最大的钛合金检测机构国内最全面的金属复合材料检测机构国内唯一核电堆芯材料的检测机构金属材料全领域检测机构。公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心陕西省有色金属产品质量监督检验站陕西省有色金属材料分析检测与评价中心陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台稀有金属检测信息化管理及共享平台稀有金属材料安全评估与失效分析中心工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品铜及铜合金管材和铝及铝合金生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督委员会(CMA)中国合格评定国家认可委员会(CNAS)和国防科技工业实验室认可委员会(DILAC)认证，是由政府部门授权具有法定第三方公正地位的产品质量检验机构。

**2.8 中铝洛阳铜业有限公司**

中铝洛阳铜业有限公司是我国综合实力最强的有色金属加工企业，是国家特大型骨干企业和有色金属材料出口基地，建有国家级的技术中心。中铝洛阳铜业有限公司检测中心是承担理化检测计量检定和环境监测业务的专业检测机构，是国内较早通过国家认可的实验室。中国有色金属工业重金属加工材质检站是国内唯一一家从事重有色金属加工材检测的第三方实验室 ，挂靠在中铝洛阳铜业有限公司检测中心。主要从事有色金属材料及矿冶产品的化学成分组织结构力学性能物理性能无损探伤等检测和试验研究。实验室设有生产技术科商质检办公室设备科综合办公室化学分析室光谱分析室金属物理室力学性能室和试样制备室。实验室主持或参与了《铜及铜合金化学分析方法》《铜及铜合金室温拉伸试验方法》等多项国家标准检验方法的起草和验证工作，是国家工业与信息化产业部认可的有色金属标准样品研制单位。出版发行了《铜及铜合金金相图谱》等多本专著。

**2.9 广东韶关市质量计量监督检测所**

广东省韶关市质量计量监督检测所成立于1979年，初期以矿产品、煤炭类、有色金属产品、黑色金属产品、黑色金属材料的检验业务为主，逐渐发展成为具有地方特色的监督检验和委托检验专业机构。

2002年，韶关质计所通过了中国计量认证（CMA）和国家实验室认可（CNAS），成为粤北地区首屈一指的产品质量检验机构；2012年，在国家相关政策调整后，韶关市计量检测所与韶关市产品质量检测所合并，成立了韶关市质量计量监督检测所，成为集质量检验、计量检定于一体的综合性第三方检测机构。

经过多年的建设和发展，韶关质计所建立了无机化学、有机精细化工、物理、煤炭、水泥、食品等领域的检验专业室，全部具备CMA检验资质，均获得CNAS国家实验室认可。

实验室配备了气相色谱仪、液相色谱仪、连续光谱原子吸收光谱仪、等离子体发射光谱仪、等离子体质谱仪、双道原子荧光光度计、激光粒度分析仪、X荧光光谱仪、X荧光衍射仪、石材放射性检测仪等一批先进的检测设备。

韶关质计所拥有一只专业技术水平较高的人才队伍。其中，教授级高级工程师2人，高级工程师8人，工程师28人，助理工程师9人，全部具有本科、硕士或博士学历、学位，人员素质和装备水平达到了国内先进实验室水平。

2017年10月，铅锌及建筑钢材产品国家质量监督检验中心（广东）通过广东省质监局专家评审组验收，标志着韶关质计所的检验能力又跨上了一个新台阶。

**2.10 东北轻合金有限责任公司**

东北轻合金有限责任公司隶属于中国铝业公司，始建于1956年，是新中国第一个铝镁合金加工企业，是我国飞机、火箭、导弹、卫星、宇宙飞船等航空航天铝材保障基地，舰船、装甲车辆等军工产品保障基地，中国铝材出口加工基地之一。拥有各类铝及铝合金加工设备5700多台（套），生产的品种有：铝及铝合金管材、板材、带材、铝箔、型材、棒材、线材、粉材、锻件和深加工制品等。

东轻公司在标准起草方面有着非常丰富的经验，累计主起草或修订标准150余项，标准涵盖了国家标准、国家军用标准及行业标准等，起草的标准覆盖了整个铝加工行业。东轻公司积极参加各项编制工作，积极配合主编单位分配各项标准任务，协调各成员单位之间的关系，在编制组中起到重要作用。

3 主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

3.1 征求意见

从铝合金的生产企业和用户两个方面进行调研工作的，标准编制小组征集关于铝及铝合金中钙含量的测定要求和测定范围，通过调研得知，原标准GB/T 20975.21-2008《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定》中含量范围为0.01%-0.3%，采用原子吸收分光光度法进行检测，此范围已经不满足现有产品的要求，需进行修订，扩大范围。

3.2 征求意见

2016年11月7日，国标公司召开铝及铝合金化学分析方法任务安排会，落实11月3日南昌年会关于GB/T20975《铝及铝合金化学分析方法》研制讨论会会议精神。从项目申报开始，国标（北京）检验认证有限公司（国家有色金属及电子材料分析测试中心）就组建了GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的专家负责，高级工程师工程师参与，确保项目的顺利完成。2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在昆明市召开了任务落实会，根据会上的讨论，形成征求意见稿，之后广泛征求相关单位意见，再根据各单位意见形成预审稿。

3.2 讨论会

2016年11月7日成立对《铝及铝合金化学分析方法》修订工作专组，进行资料整合，任务分配，项目建议书的攥写等工作。

2017年12月，专组进行了第一次具体实验方案的讨论，根据任务书进行了称样量溶样方法仪器条件的初步讨论，形成第一稿《方案设计1》。

2018年1月，经专家组审核，对《方案设计》进行了答疑和修改，形成第二版《方案设计2》。

2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在昆明市召开了任务落实会，正式启动实验工作，对本标准测定范围方法提要测定步骤精密度等部分进行了详细的论证，并基本达到统一意见。

2018年7月全国有色金属标准化技术委员会在内蒙古自治区省霍林郭勒市召开了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中GB/T 20975.28GB/T 20975.29GB/T 20975.3020975.31等4个部分的审定会议，同时对其余部分进行了讨论。

2019年1月，全国有色金属标准化技术委员会在黑龙江省哈尔滨市召开了GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》讨论会议，对各个部分的测定范围。适用范围及制修订过程进行了再次讨论，根据国家标准制修订要求再次确定了制修订原则。

2019年6月，全国有色金属标准化技术委员会在青岛召开，对GB/T 20975.5GB/T 20975.8等14个部分的审定会议，同时形成标准文本的及编制说明模板，并对后续工作进行了统一安排。

2019年7月进行方法的预审，讨论实验内容，并增加实际样品的精密度实验，并要求增加氧化镧纯度，因为4.2中已经说明“除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂”因此不对氧化镧纯度再做要求，但增加对氧化镧中钙含量的要求“*w*ca≤0.001%”。并根据专家组意见补充一个水平的样品，在报告中体现为水平2，补充数据在本说明附录中体现。

2019年9月，国标组织专家组进行审定稿讨论会，对文本内容进行修改如下：

数字与单位之间增加一空格；

2 规范性引用文件，增加标准的年代号；

4.5.5标准曲线的绘制 统一格式。

3.3 主要工作过程

从该标准起草项目申报开始，国标（北京）检验认证有限公司（国家有色金属及电子材料分析测试中心）就组建了GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》起草项目组。项目组主要由长期负责标准制修订专家主持，多位高级工程师，工程师参与。

2018年3月全国有色金属标准化技术委员会在云南省昆明市召开了GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》起草第一次工作会议，会上确定了GB/T 20975.21-201X的起草思路。方法一是火焰原子吸收光谱法，此次修订主要有两方面：第一，扩大了方法测定范围，按产品技术要求，由0.01%～0.30%，将测定上限扩大至1.0%；第二，溶氧方法由氢氧化钠碱溶改为盐酸-过氧化氢酸溶。

我们在总结过去工作经验的基础上，认真地进行了条件试验，对共存离子进行了干扰试验，对方法进行了样品分析，在此基础上我们编制完成了《实验报告》，并进行了充实完善。

2019年4月，项目组编制了GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》征求意见稿，通过会议发函征求了数七家单位对征求意见稿的意见和建议，单位包括北京有色金属与稀土应用研究所贵州省分析测试研究院昆明冶金研究院有限公司北矿检测技术有限公司西安汉唐分析检测有限公司中铝洛阳铜加工有限公司广东韶关市质量计量监督检测所。

在工作中，项目组将征求意见稿发送给尽可能多的分析实验室，收集对征求意见稿的反馈信息，汇总分析意见和建议，与提出建议和意见的实验室充分沟通，完善补充修改征求意见稿。

2019年6月标准编制小组与各验证单位联系，对标准进行复验和复核验证。参与单位对征求意见稿和试验报告提出了一些中肯的意见和建议。截止2019年7月，起草项目组汇总上述意见和建议，对征求意见稿进行了修改，形成了预审稿。

二 标准编制原则

从该标准起草项目申报开始，国标（北京）检验认证有限公司就组建了GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》起草项目组，撰写开题报告，落实项目组长及参与组员的起草任务，确定标准编审原则如下：

1）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）充分考虑国家法律安全卫生环保法规的要求。

4）GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》和有色加工产品标准和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

三确定标准主要内容的依据

查阅了相关资料，拟定了试验方案，通过大量的条件试验确定了《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》中测定范围的选择称样量的选择共存离子的影响等内容，通过铝合金标准样品验证及精密度试验确定了方法的重复性限和再现性限。本标准具有操作简便准确度较好等优点。具体工作内容如下：

1 测定范围的选择

GB/T 20975.21-2008《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定火焰原子吸收光谱法》中规定钙的测定范围为0.01%～0.30%，能够满足标准颁布实施当时铝及铝合金中钙含量分析测定的需求。然而，近些年来随着材料科学的不断发展，一些新型的Ca含量较高（wCa＞0.30%～1.0%）的铝及其合金材料被广泛开发和应用，如铝钙合金等。因此，为了满足行业对Ca含量较高的铝及铝合金的检测需求，有必要对原有的国家标准GB/T 20975-2008《铝及铝合金化学分析方法》的第21部分进行修订，扩展Ca元素的测定范围上限至1.0%。

2 称样量的选择

由于方法中钙含量的测定范围由0.01%～0.30%扩大为0.01%～1.0%，因此需要减少样品称取量或者增大稀释倍数，以避免测试试液中钙离子浓度过高，在采用原子吸收光谱仪测定时由于自吸效应造成分析结果出现错误。

原标准GB/T 20975.21-2008《铝及铝合金化学分析方法 第21部分：钙含量的测定火焰原子吸收光谱法》中范围在<0.1时，称样量为0.2g，范围在0.10%～0.30%时，称样量为0.1g，由于之前用一氧化二氮-乙炔富燃火焰进行测定，精密度较高。经过实验论证和实际考虑，方法改为乙炔-空气富燃火焰，因此需要增大称样量来保证分析的精密度和准确性。经过标准起草小组综合考虑和计算，称取试样量和稀释体积按表1进行。

表1

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 质量分数  % | 试料量  g | 试液总体积  mL | 移取试液体积  mL | 稀释体积  mL | 补加盐酸（4.2.7）体积  mL | 稀释倍数  T |
| 0.01~0.10 | 0.50 | 100 | —— | —— | —— | 1 |
| >0.10~1.0 | 100 | 10 | 100 | 4 | 10 |

3 共存离子的影响

标准起草项目组通过对GB/T 8733－2016《铸造铝合金锭》GB/T 3190－201X《变形铝及铝合金化学成分》GB/T 1196－2017《重熔用铝锭》GB/T 27677－2017《铝中间合金》YS/T 282－2008《铝中间合金锭》YS/T 665－2009《重熔用精铝锭》等相关铝及铝合金产品标准中分析钙含量的牌号进行查对，铝及铝合金中钙量的测定主要存在干扰元素为：Al，Cu，Mg，P，Si，Sr，Ti；及少量存在的元素：B，Ba，Cr，Fe，Mn，Ni，Pb，Sn，V，Zn。各元素可能存在的最大量为Al99.9%，Cu10.5%，Mg2%，P5%，Si60%，Sr11%，Ti1.2%，B0.25%，Ba0.10%，Cr0.05%，Fe0.8%，Hf0.20%，Mn0.05%，Na0.005%，Ni0.05%，Pb0.02%，Sn0.02%，V0.5%，Zn0.04%（见附表1）。

按照GB/T 20975.21-2008《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》中“方法一：火焰原子吸收光谱法”进行单元素干扰试验，结果见表2。

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 共存元素 | 加入量  μg/mL | Ca，μg/mL | |
| 1.00 | 5.00 |
| Al | 0  200  500 | 1.03  0.98  1.03 | 4.99  5.05  5.02 |
| Cu | 0  60  120 | 1.01  1.04  0.97 | 4.98  4.98  5.02 |
| Mg | 0  10  20 | 1.00  1.02  1.02 | 5.05  4.98  4.96 |
| P | 0  20  50 | 0.98  0.98  1.00 | 5.00  4.98  4.98 |
| Si | 0  300  600 | 0.97  0.99  0.96 | 4.95  4.96  4.93 |
| Sr | 0  60  120 | 1.01  1.00  1.04 | 5.11  5.12  5.06 |
| Ti | 0  5  10  20 | 1.02  0.98  0.95  0.94 | 5.02  4.94  4.92  4.88 |
| B | 0  2  5 | 1.02  1.00  1.00 | 5.02  5.05  5.04 |
| Ba | 0  1  2 | 0.97  0.98  0.98 | 4.98  4.93  4.96 |
| Cr | 0  2  5 | 0.96  0.96  1.00 | 5.03  4.97  4.95 |
| Fe | 0  10  20 | 1.00  0.98  0.97 | 5.03  4.97  4.95 |
| Hf | 0  2  5 | 0.95  0.98  0.97 | 4.99  5.02  5.02 |
| Mn | 0  2  5 | 0.98  1.00  1.03 | 4.98  5.02  4.99 |
| Na | 0  0.1  0.5 | 0.98  1.04  1.03 | 4.99  5.03  4.96 |
| Ni | 0  2  5 | 1.04  1.02  0.98 | 5.02  5.02  5.03 |
| Pb | 0  0.5  1 | 1.04  0.98  1.00 | 5.00  5.03  5.00 |
| Sn | 0  0.5  1 | 0.97  0.98  1.00 | 5.02  4.98  5.02 |
| V | 0  5  10 | 1.01  1.05  1.00 | 5.02  5.03  5.02 |
| Zn | 0  2  5 | 1.04  1.00  1.03 | 5.02  4.99  5.02 |

为了考察共存元素对待测元素的影响，以1.00 μg/mL5.00 μg/mL的钙标准溶液为研究对象，依据样品实际测定时体系中各主要共存元素的含量，加入各元素进行共存元素的综合干扰试验，按实验方法及选定的仪器工作条件进行测定，测定结果见表3：

表3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 待测元素 | 加入量/μg/mL | 干扰元素及加入量  /μg/mL | 实测值/μg/mL |
| Ca | 1.00 | Al200，Si100，Cu P Sr20，Mg 5，Fe Hf V2，B BaCrMn Ni 0.2，Na Pb Sn Zn0.1 | 0.96 |
| 5.00 | 4.91 |
| Ca | 1.00 | Al500，Si200，Cu P Sr50，Mg 10，Fe HfV5，B BaCrMn Ni0.5，Na Pb Sn Zn0.2 | 0.95 |
| 5.00 | 4.94 |

结论：从表2表3中可以看出，铝及铝合金中各共存元素对钙测定不存在干扰。

4方法的加标回收试验

为了考察本方法的准确度，在空白试样中加入不同量的钙标准溶液，按照实验方法和选定的仪器工作条件进行回收率实验，测定结果见表4：

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 加入量/μg/mL | 实测值/μg/mLg | 回收率/% |
| Ca | 0.500 | 0.507  0.494 | 101.4  98.8 |
| 1.00 | 1.032  1.012 | 103.2  101.2 |
| 2.00 | 2.059  2.021 | 103.0  101.1 |
| 3.00 | 3.062  3.027 | 102.1  100.9 |
| 5.00 | 5.052  5.023 | 101.4  100.5 |

结论：由表7可以看出，该方法钙的回收率在98.8%～103.2%之间，说明该方法的准确度较好。

5 样品分析

钙的测定范围定为0.01%～1.0%，由于无法找到复合要求的统一样品，因此实际样品采取模拟样品进行分析。

5.1将试料置于250mL烧杯中，加入15mL盐酸（1+1），待剧烈反应停止后，加入3～5滴过氧化氢煮沸蒸至析出盐类，稍冷，以少量水吹洗杯壁，加入4.0mL盐酸（1+1）加热至盐类溶解，取下冷却。

5.2如有不溶物，将溶液以中速定性滤纸过滤，洗涤。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中，灰化。于550℃灼烧，冷却。加入2mL硫酸，5mL氢氟酸，并逐滴加入硝酸至溶液清亮(约l mL)。加热蒸发至干，在700 ℃灼烧数分钟，冷却。用尽量少的盐酸（1+1）溶解残渣(必要时过滤)。将此试液合并于原滤液中，再根据试料中钙含量按表1移入相应的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.3系列标准溶液的制备

根据试料中钙的质量分数，工作曲线绘制分为以下几种：

钙的质量分数为0.010%～0.10%时：移取00.501.002.00 3.004.005.00mL 钙标准溶液，分别置于100mL容量瓶中，各加入25.0mL铝溶液2.0 mL镧盐溶液及1.0 mL8-羟基喹啉溶液，以水稀释至刻度，混匀。

钙的质量分数为>0.10%～1.0%时：移取00.501.002.003.004.005.00mL钙标准溶液，分别置于100mL容量瓶中，各加入2.5mL铝溶液2.0 mL镧盐溶液及1.0 mL8-羟基喹啉溶液，以水稀释至刻度，混匀。

将系列标准溶液于原子吸收光谱仪波422.7 nm处，用空气-乙炔富燃火焰，以水调零，测量试液和零浓度溶液（不加钙标准溶液）的吸光度。以钙量为横坐标，以对应的吸光度（减去零浓度溶液的吸光度）为纵坐标，绘制工作曲线。

5.4 样品分析结果

按照分析步骤（4.1），对不同含钙量的4个铝及铝合金样品进行独立分析，各得到11个数据，具体数据及验证数据见表4。

表4

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差 | 相对标准偏差（RSD）/% |
| Ca | 1# | 0.01100.00980.01010.01060.01040.00980.01040.00970.01070.01090.0107 | 0.0104 | 0.00046 | 4.4 |
| 2# | 0.1000.1110.1030.0960.1010.1050.1030.1020.1060.1020.097 | 0.102 | 0.0042 | 4.1 |
| 3# | 0.3930.4290.3890.3950.3960.3970.3960.4010.4100.4100.404 | 0.402 | 0.0111 | 2.8 |
| 4# | 0.9920.9901.0481.0681.0100.9931.0260.9981.0481.0091.029 | 1.019 | 0.0266 | 2.6 |

四标准的水平分析

1采用国际标准和国外先进标准的程度（IDTMOD或NEQ）

GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》中方法一是火焰原子吸收光谱法，修改参考ISO 2069:1976原铝生产用氧化铝-钙含量的测定-火焰原子吸收法ISO 7627-2:1983硬质合金-0.001％～0.02％的钙钾镁和钠量的测定-火焰原子吸收光谱法等。钙的测定范围由0.01%～0.30%扩大为0.01%～1.0%。

2国际国外同类标准水平的对比分析

GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》中方法y一是火焰原子吸收光谱法，修改参考ISO 2069:1976原铝生产用氧化铝-钙含量的测定-火焰原子吸收法ISO 7627-2:1983硬质合金-0.001％～0.02％的钙钾镁和钠量的测定-火焰原子吸收光谱法等。钙的测定范围由0.01%～0.30%扩大为0.01%～1.0%。本标准涉及内容全面条款详细，在制定过程中吸纳了国内外最新相关技术，达到了国际先进水平。

3与现有标准及制定中标准协调配套的情况

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，与GB/T 1196-2017《重熔用铝锭》GB/T 8733-2016《铸造铝合金锭》GB/T 3190-2008《变形铝及铝合金化学成分》GB/T 27677－2017《铝中间合金》YS/T 282－2008《铝中间合金锭》等标准相配套，主要应用于分析铝及铝合金产品中钙含量；同时又与GB/T 20975.25《铝及铝合金化学分析方法 第25部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法》互相配合，互为补充衔接配套。

五与有关的现行法律法规和强制性国家标准的关系

1本标准与现行标准属于协调一致标准，钙含量的检测是满足现有产品标准的发展需求而制定，是属于为现有标准服务配套标准。

2本标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，标准的制定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，其相互关系非常协调。

六标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及任何专利或知识产权。

七重大分歧意见的处理经过和依据

无。

八标准作为强制性或推荐性的建议

本标准是GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》系列国家标准中的一部分，建议本标准为推荐性国家标准。

九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，采取有效措施向铝及铝合金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。

十废止现行有关标准的建议

本标准颁布实施后，建议废止GB/T 20975.21-2008《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》。

十一其他应予说明的事项

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1-2009 标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语 14

GB/T 11792 测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定

GB/T 3101 有关量单位和符合的一般原则

GB/T 3102.8 物理化学和分子物理学的量和单位

GB/T 1467 冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

十二预期效果

近些年来，我国有色金属的发展日新月异，产量和质量都得到了极大的提高，其中铝作为主要的有色金属占有及其重要的地位，电解铝的产量已突破4000万吨，牢牢占据世界首位。随着我国经济的快速发展，各种牌号的铝合金产品不断涌现，铝合金的用途也日益广泛，广泛应用于建筑食品医药航空航天高铁轻轨等方方面面，其质量和分析检测方法也越来越受到多方面的关注。所以就必须有更加科学准确快速更加适用的分析检测方法标准进行技术支撑，以满足各种产品化学成分分析检测。

GB/T 20975-201X《铝及铝合金化学分析方法》是我国铝及铝合金化学成分分析测定的仲裁标准，是我国铝行业基础标准之一，也是目前世界上检测项目最全技术水平最高的分析方法标准。GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定》是我国铝及铝合金中钙含量测定的主要标准，是我国铝工业中分析检测的基础标准之一。随着我国铝工业的发展，新技术新工艺的应用，新产品的开发，必须有更加科学准确快速更加适用的分析检测方法的标准进行技术支撑，以满足各种产品的化学成分分析检测。

本次修订对原标准做了系统的修改补充和完善，无论是在分析方法准确性还是在方法的适用性前瞻性可操作性上都有了很大的提高和扩充，达到国际先进水平要求。新版标准全面反映了我国铝及铝合金化学检测技术水平，有利于促进国内铝生产企业进一步完善分析检测手段，进一步提升产品质量，提升我国在军工航空航天食品医药等领域的技术水平。能够满足中国铝工业的实际使用和未来发展的需求，为中国铝工业的发展提供了基础性的技术支撑。

GB/T 20975.21国家标准起草项目组

2019年9月

**附录1：**

**1.1方法一验证数据汇总**

根据7家单位4种样品的288个分析数据进行统计检验确定精密度数据，见表5所示；

表57家实验室数据统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  单位 | | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 北京有色金属与稀土应用研究所 | 结果 | 0.0113 0.0110 0.0109 0.0114 0.0112 0.0114 0.0106 0.0112 0.0114 0.0112 0.0116 | 0.102 0.100 0.103 0.105 0.104 0.107 0.105 0.103 0.104 0.106 0.104 | 0.401 0.405 0.410 0.398 0.399 0.406 0.404 0.401 0.405 0.401 0.403 | 1.01 1.00 1.02 1.03 1.05 1.08 1.00 0.97 0.96 0.98 1.02 |
| 平均值 | 0.0112 | 0.104 | 0.403 | 1.011 |
| SD | 0.00026 | 0.0018 | 0.0033 | 0.033 |
| RSD/% | 2.32 | 1.73 | 0.82 | 3.26 |
| 贵州省分析测试研究院 | 结果 | 0.0115 0.0098 0.0109 0.0105 0.0108 0.0108 0.0104 0.0102 0.0107 0.0112 0.0101 | 0.109 0.111 0.108 0.110 0.103 0.105 0.106 0.112 0.116 0.109 0.101 | 0.399 0.432 0.408 0.411 0.425 0.397 0.441 0.419 0.425 0.423 0.415 | 1.086 0.998 1.052 1.035 1.044 1.012 1.039 1.025 1.052 1.011 1.018 |
| 平均值 | 0.0106 | 0.108 | 0.417 | 1.034 |
| SD | 0.00049 | 0.0043 | 0.0134 | 0.0247 |
| RSD/% | 4.6 | 3.9 | 3.2 | 2.4 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 结果 | 0.0101 0.0109 0.0112 0.0110 0.0105 0.0104 0.0103 0.0100 0.0098 0.0097 0.0106 | 0.098 0.102 0.105 0.103 0.110 0.106 0.103 0.104 0.101 0.103 0.102 | 0.398 0.393 0.402 0.406 0.410 0.390 0.397 0.409 0.415 0.407 0.400 | 0.994 0.990 1.002 1.035 1.058 0.996 1.023 1.012 1.038 0.998 1.028 |
| 平均值 | 0.0106 | 0.103 | 0.402 | 1.016 |
| SD | 0.00049 | 0.003 | 0.0077 | 0.022 |
| RSD/% | 4.72 | 2.94 | 1.91 | 2.18 |
| 北矿检测技术有限公司 | 结果 | 0.0105 0.0109 0.0107 0.0106 0.0098 0.0100 0.0098 0.0109 0.0100 0.0102 0.0094 | 0.109 0.111 0.100 0.098 0.099 0.102 0.095 0.099 0.101 0.102 0.099 | 0.412 0.425 0.407 0.399 0.387 0.404 0.411 0.390 0.398 0.410 0.392 | 1.023 1.039 1.001 0.985 1.041 0.992 0.989 1.002 1.045 0.992 1.021 |
| 平均值 | 0.0102 | 0.101 | 0.403 | 1.012 |
| SD | 0.0005 | 0.0045 | 0.0114 | 0.0227 |
| RSD/% | 4.89 | 4.49 | 2.83 | 2.24 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 结果 | 0.0112 0.0105 0.0111 0.0113 0.0102 0.0108 0.0113 0.0101 0.0102 0.0109 0.0114 | 0.105 0.110 0.109 0.101 0.107 0.101 0.103 0.104 0.104 0.111 0.100 | 0.412 0.399 0.391 0.408 0.403 0.405 0.404 0.401 0.396 0.395 0.394 | 1.008 1.015 1.014 1.017 0.999 0.998 0.999 1.012 1.014 1.019 1.011 |
| 平均值 | 0.0114 | 0.1 | 0.394 | 1.011 |
| SD | 0.0108 | 0.105 | 0.401 | 1.01 |
| RSD/% | 0.00049 | 0.0038 | 0.0064 | 0.0076 |
| 中铝洛阳铜加工有限公司 | 结果 | 0.0104 0.0111 0.0102 0.0100 0.0098 0.0105 | 0.0987 0.101 0.0996 0.0984 0.104 0.106 | 0.392 0.399 0.406 0.388 0.410 0.404 | 1.044 1.063 1.015 1.037 0.986 1.004 |
| 平均值 | 0.0103 | 0.101 | 0.4 | 1.02 |
| SD | 0.00033 | 0.0025 | 0.0068 | 0.023 |
| RSD/% | 3.23 | 2.45 | 1.71 | 2.26 |
| 广东省韶关市质量计量监督检测所 | 结果 | 0.0105 0.0108 0.0100 0.0104 0.0106 0.0102 0.0098 0.0101 0.0097 0.0105 0.0104 | 0.108 0.102 0.104 0.106 0.099 0.104 0.101 0.107 0.105 0.101 0.102 | 0.411 0.418 0.403 0.410 0.398 0.402 0.397 0.405 0.398 0.401 0.406 | 1.052 1.006 1.020 1.015 1.010 1.025 0.996 1.014 1.028 1.015 0.998 |
| 平均值 | 0.0103 | 0.104 | 0.404 | 1.016 |
| SD | 0.00028 | 0.0024 | 0.0064 | 0.013 |
| RSD/% | 2.77 | 2.29 | 1.57 | 1.23 |

表6再现性测定平均值统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品  单位 | | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 平均值 | 国标（北京）检验认证有限公司 | 0.0104 | 0.102 | 0.402 | 1.019 |
| 北京有色金属与稀土应用研究所 | 0.0112 | 0.104 | 0.403 | 1.011 |
| 贵州省分析测试研究院 | 0.0106 | 0.108 | 0.417 | 1.034 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 0.0106 | 0.103 | 0.402 | 1.016 |
| 北矿检测技术有限公司 | 0.0102 | 0.101 | 0.403 | 1.012 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 0.0114 | 0.100 | 0.394 | 1.011 |
| 中铝洛阳铜加工有限公司 | 0.0103 | 0.101 | 0.400 | 1.02 |
| 总平均值 | | 0.0105 | 0.104 | 0.404 | 1.017 |

表7 重复性限、再现性限计算结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 重复性标准差Sr | 0.00044 | 0.0036 | 0.0090 | 0.024 |
| 再现性标准差SR | 0.00054 | 0.0041 | 0.010 | 0.024 |
| 重复性限r | 0.0012 | 0.010 | 0.025 | 0.066 |
| 再现性限R | 0.0015 | 0.011 | 0.029 | 0.067 |

通过多家单位验证，结果表明：国标（北京）检验认证有限公司负责修订的GB/T 20975.21-201X《铝及铝合金化学分析方法第21部分：钙含量的测定第一部分 火焰原子吸收法光谱法》具有适用性和可操作性。本法操作简单快速结果准确精密度好，适合作为国家标准分析方法。

**1.2方法一补充数据汇总**

表8 8家实验室补充数据统计

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品  单位 | | 5# |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 结果 | 0.0165 0.0160 0.0157 0.0166 0.0153 0.0163 0.0169 0.0164 0.0170 0.0161 0.0162 |
| 平均值 | 0.0163 |
| SD | 0.00049 |
| RSD/% | 3.1 |
| 北京有色金属与稀土应用研究所 | 结果 | 0.0160 0.0158 0.0159 0.0163 0.0165 0.0161 0.0163 0.0163 0.0161 0.0161 0.0158 |
| 平均值 | 0.0161 |
| SD | 0.00021 |
| RSD/% | 1.3 |
| 贵州省分析测试研究院 | 结果 | 0.0158 0.0162 0.0155 0.0165 0.0162 0.0165 0.0154 0.0168 0.0165 0.0151 0.0157 |
| 平均值 | 0.0160 |
| SD | 0.00055 |
| RSD/% | 3.4 |
| 昆明冶金研究院有限公司 | 结果 |  |
| 平均值 |  |
| SD |  |
| RSD/% |  |
| 北矿检测技术有限公司 | 结果 | 0.0166 0.0170 0.0156 0.0163 0.0156 0.0171 0.0164 0.0162 0.0162 0.0149 0.0152 |
| 平均值 | 0.0161 |
| SD | 0.00072 |
| RSD/% | 4.5 |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 结果 | 0.0162 0.0155 0.0158 0.0154 0.0165 0.0166 0.0163 0.0161 0.0159 0.0166 0.0168 |
| 平均值 | 0.0160 |
| SD | 0.00046 |
| RSD/% | 2.9 |
| 中铝洛阳铜加工有限公司 | 结果 | 0.0172 0.0165 0.0174 0.0169 0.0167 0.0163 |
| 平均值 | 0.0168 |
| SD | 0.00042 |
| RSD/% | 2.5 |
| 广东省韶关市质量计量监督检测所 | 结果 | 0.0171 0.0161 0.0169 0.0159 0.0166 0.0169 0.0162 0.0164 0.0161 0.0158 0.0162 |
| 平均值 | 0.0160 |
| SD | 0.00040 |
| RSD/% | 2.5 |

表9再现性测定平均值统计

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品  单位 | | 5# |
| 平均值 | 国标（北京）检验认证有限公司 |  |
| 北京有色金属与稀土应用研究所 |  |
| 贵州省分析测试研究院 |  |
| 昆明冶金研究院有限公司 |  |
| 北矿检测技术有限公司 |  |
| 西安汉唐分析检测有限公司 |  |
| 中铝洛阳铜加工有限公司 |  |
| 总平均值 | |  |

表7 重复性限、再现性限计算结果

|  |  |
| --- | --- |
| 序号 | 5# |
| 重复性标准差Sr |  |
| 再现性标准差SR |  |
| 重复性限r |  |
| 再现性限R |  |