**铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定**

**火焰原子吸收光谱法**

**(送审稿)**

**编制说明**

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**

**2022年11月**

1. 工作简况

（一）任务来源

2020年11月有色金属标委会在浙江桐乡召开年会，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 575.7《铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订建议，申请立项。2021年4月，全国有色金属标准化技术委员会在贵州贵阳召开会议，对本项目进行了任务落实，确定由中铝郑州有色金属研究院为标准主编单位。2022年7月工业和信息化部工信厅科函[2022]158号下达计划，计划号2022-0810T-YS。

（二）主要参加单位和工作成员及其所作的工作

1主要参加单位情况

**中铝郑州有色金属研究院有限公司**（原中国铝业郑州研究院）是中国轻金属专业领域唯一的大型科研机构，是我国铝镁工业新技术、新工艺、新材料和新装备的重大、关键和前瞻技术的研发基地，基础研究及原创性技术成果的孵化与转化基地。主要研究领域包括铝土矿综合利用、氧化铝、电解铝、铝用炭素以及轻金属材料。建有世界上最大的氧化铝试验基地、具有世界先进水平的国家大型铝电解工业试验基地、世界上唯一的铝土矿综合利用试验基地，拥有国内唯一的国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业博士后科研工作站。建立了基础研究、技术开发、扩大试验、工业试验、工程化和产业化完整的铝工业科技创新体系。拥有铝土矿处理、氧化铝工艺、铝用炭素和电解铝工艺、镁冶炼工艺、化学品氧化铝和轻金属材料工艺、轻金属检测等技术领域的研究实验室，具有完善的铝、镁冶炼基础理论研究技术平台，包括TEM、SEM、EDS、XRD、XRF、IC等在内的大型仪器设备80余套。2004年通过了中国质量认证中心(CQC)质量、健康安全、环境三大体系认证。依托研究院设立的国家轻金属质量监督检验中心（郑州轻金属研究院检测实验室）主要负责我国铝镁及其合金12类77种产品的质量监督检验、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长单位。

参与调研有如下单位：

**中铝矿业有限公司**具有年供矿400万吨，年产氧化铝200万吨、碳素制品12万吨、金属镓40吨，年自发电15亿千瓦时的生产能力。拥有铝土矿资源保有储量1.5亿吨。生产指挥保障中心专职从事科技管理、技术开发、分析检测、高纯镓和超细氢氧化铝系列产品开发及生产。主要任务是围绕公司生产经营和科技发展，研究开发新工艺、新技术、新产品，组织科技计划项目的实施，承担进厂原燃料、出厂产品和部分过程样品的质量检测，承担公司大型窑炉的热工测定，负责金属镓深加工及其衍生产品的开发及生产。

**广西产品质量检验研究院**现有职工123人，技术人员占84%，其中有高级工程师以上职称人员28人，工程师61人。固定资产2233万元，其中仪器设备1000多台(套)、价值1200多万元，实验室面积10000多平方米，已具备食品、农副产品、生物、化工、电器、机械、建材与建筑、轻工、首饰制品、消防、计算机、烟花爆竹、纤维及制品、热学与温度、光学和辐射等1800多种产品(项目)的综合检验能力。

**广西田东锦鑫化工有限公司**是杭州锦江集团新兴组建的专业研发生产 4A 沸石、聚合氯化铝、高纯氢氧化铝、高温氧化铝等多品种氧化铝的铝产业化科技性企业。

**湖南有色金属研究院有限公司**创建于1958年，是一家以矿冶科学和工程建设咨询设计为主的综合性研究设计单位。主要从事有色金属选矿、冶金、环境保护与资源综合利用，新型合金、材料的技术研究、工程设计和新产品开发。形成了集科、工、贸于一体的综合技术开发研究院。现有职工439人，拥有各类科技人员310人，其中高级工程师 66人(含教授级高工14人)，工程师 152人，另有7人是享受国务院特殊津贴专家，6人入选湖南省"121人才工程"，2人入选国家级"新世纪百千万人才工程"。 已形成了专业配套齐全、知识结构合理、充满活力、具备承担重大科研项目的研究与开发队伍 。

**长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心**成立于1956年，是原国家冶金工业辅料矿质量监督检测中心。中心设有化学物相分析实验室、大型仪器分析实验室、综合办公室。现有职工35人，其中管理人员6名，技术人员29名，包括教授级高工4人、高级工程师10人，工程师13名，研究生学历13人，本科学历21人。现有实验室1500平方米，仪器设备122台套，包括矿物参数自动分析仪（MLA）、X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜（SEM）、电感耦合等离子体发射光谱质谱联用仪（ICP-MS）、电感耦合等离子体发射光谱（ICP-AES）等先进大型精密分析仪器设备。中心自成立60年来，提交分析检验报告和技术研究报告数百万份，承担国家科研项目、国家和行业标准的起草、验收任务近百项，涉及铁矿石、锰矿石、黑铜、高纯锡、铟等多方面。

**岛津企业管理（中国）股份有限公司**株式会社岛津制作所成立于1875年。一百多年来，“以科学技术为社会做贡献”为宗旨，以光技术、X射线技术、图像处理技术为基础，在分析测试仪器、医疗仪器、航空产业机械、生命科学等领域取得了卓著的发展，并赢得了社会各界的高度评价。岛津企业管理（中国）有限公司是株式会社岛津制作所在海外设立的第21个附属机构岛津（香港）有限公司的全资子公司。公司现有13个分公司，5个分析中心，多个技术维修站

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 | 工作职责 |
| 彭展 | 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。 |
| 马慧侠、刘静、白万里 | 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。 |

（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（国家轻金属质量监督检验中心）长期从事铝土矿石的分析检测工作，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 575.7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，深入一线企业进行调研，了解铝土矿石中氧化钙的分析方法应用情况，先后与多家企业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，提出标准修订计划。

2 立项阶段

2020年11月有色金属标委会在浙江桐乡召开年会，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 575.7《铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订建议，申请立项。

3 起草阶段

3.1召开任务落实会议

2021年4月在贵阳召开有色标委会任务落实会议，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 575.7《铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准修订工作；会议明确由中铝矿业有限公司、广西产品质量检验研究院、广西田东锦鑫化工有限公司、湖南有色金属研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心、岛津企业管理（中国）股份有限公司等6单位参与标准修订工作。贵阳会议后主编单位将标准草案提交给各参编单位（6家），各单位针对标准内容提出修改意见，主编单位进行汇总整理，形成了征求意见稿Ⅰ。

3.2标准起草和复验

贵州会议后主编单位积极准备样品进行标准复验工作， 2021年6月主编单位将铝土矿样品分别邮寄到各单位进行复验工作，各复验单位认真负责氧化钙测定的工作，积极反馈并对复验中出现的问题进行积极反馈沟通。

3.3 召开预审会议

2022年1月，各参编单位反馈数据和试验报告，主编单位将各个单位的数据汇总处理，计算并提出实验室内的重复性限和实验室间的再现性数据，编辑文本形成了征求意见稿Ⅱ和预审稿编制说明；主编单位将相关文本再次反馈给各个参编单位，就相关文本内容、操作细节、格式等展开细致检查和纠错，完善征求意见稿Ⅱ和预审稿编制说明。

4 征求意见阶段

2022年3月9日—11日，全国有色金属标准工作网络会议召开，来自中铝郑州有色金属研究院有限公司、中铝矿业有限公司、广西产品质量检验研究院、广西田东锦鑫化工有限公司、湖南有色金属研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司分析检测中心、岛津企业管理（中国）股份有限公司、广东省工业分析检测中心、昆明冶金研究院、中铝山东等15个单位的30名代表参加网络会议，会议对标准文本进行细致的预审工作。会后标准主编单位对YS/T 575.7 《铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准进行了广泛征求意见，除编制组单位外，共发送单位20家，回函单位18个，回函并有建议的单位15个。根据各单位专家老师的回函意见，经编制组讨论研究，提出具体的意见和采纳情况，编写形成了《标准征求意见稿的征求意见汇总表》，经过文本编辑于2022年8月形成了《铝土矿石化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准送审稿。

5 审查阶段

6 报批阶段

**二、** 标准编制原则

1）根据国内外客户的检测要需求，以满足我国铝土矿石在有色金属行业使用需要为原则，不断提高标准的适用性；

2）根据铝土矿石氧化钙分析检测的现状，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；

3）完全按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

修订后的标准在技术路线方面将更加完善，检测应用范围更广，能够更好的适应当前铝工业的生产和使用需要，为我国铝工业的良好发展打下基础

三、标准主要内容的确定及主要试验和验证情况分析

1标准内容的修订思路

依托于作为国家轻金属质量监督检验中心的优势，在长期的工作中发现原标准在使用过程中存在着一些缺点，如在试样碱熔融后提取熔融物操作困难；碱熔过程中引入了大量钠，测定时对钙的影响很大，但工作曲线的绘制中未考虑钠对钙的影响；锶在钙浓度较低时的灵敏度不够；在分取测试溶液时，稀释比选取不适合等问题。在此基础上设计了试验过程，并做了相应的试验报告，对原标准进行了一定的改进，在保证准确度的基础上，使分析人员操作过程更加方便，测量结果更加准确，增强了标准的实用性和广泛适用性。

2标准的主要内容

见标准文本。

3试验过程

3.1仪器

火焰原子吸收光谱仪，附钙空心阴极灯；电子天平：精确到0.1mg。

3.2 主要试剂或材料

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。

3.2.1 氢氧化钠（优级纯）。

3.2.2 盐酸（ρ=1.19g/mL）。

3.2.3 盐酸（1+1）。

3.2.4 盐酸（1+3）。

3.2.5 铝基体溶液：

3.2.5.1铝基体溶液Ⅰ：称取1.3235 g铝[ω（Al）≥99.99%，预先用少量硝酸（1+3）浸洗，用水洗除硝酸后，以无水乙醇冲洗两次，晾干]，加入30 mL盐酸（3.2.3），微热至完全溶解后，移入500 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液相当于1 mL含5 mg氧化铝。

3.2.5.2铝基体溶液Ⅱ：称取2.3650 g 氯化铝（AlCl3·6H2O，优级纯）置于150 mL烧杯中，加水溶解后，将溶液移入500 mL容量瓶内，加水稀释至刻度，混匀。此溶液相当于1 mL含1 mg氧化铝。

3.2.6 铁基体溶液：

称取0.25 g 氧化铁[ω（Fe2O3）≥99.99%]置于150 mL烧杯中，加入10 mL盐酸（3.2.3）后，低温溶解完全再浓缩至5 mL，将溶液移入200 mL容量瓶内，加水稀释至刻度，混匀。此溶液相当于1 mL含1.25 mg氧化铁。

3.2.7 钠基体溶液：

称取7.3050 g 氯化钠（基准试剂）置于250 mL烧杯中，加水溶解后，将溶液移入250 mL容量瓶内，加水稀释至刻度，混匀。此溶液相当于1 mL含11.5 mg钠。

3.2.8 硅基体溶液：

称取0.25 g 二氧化硅[ω（SiO2 ）≥99.99%，光谱纯]置于30 mL铂坩埚中，覆盖1 g无水碳酸钠(优级纯)，在1000 ℃高温炉中熔融10 min，冷却，置于聚四氟乙烯烧杯中，用沸水浸出，冷却至室温，移入200mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液相当于1 mL含1.25 mg二氧化硅。

3.2.9 碳酸钠溶液：

称取1.0 g无水碳酸钠溶于100 mL水中，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含2.2 mg钠。

3.2.10 氯化锶溶液（150 g/L）：

称取30 g氯化锶（SrCl2•6H2O），置于250 mL烧杯中，加水至溶解完全，稀释至200 mL，混匀。

3.2.11 氧化镧溶液（50g/L）：

氧化镧溶液（50 g/L）：称取15 g氧化镧（La2O3，高纯），置于500 mL烧杯中，滴加入少量水湿润，加入45 mL盐酸（3.2.3），加热5 min后再加10 mL盐酸（3.2.3），继续加热至溶液清亮，冷却，用水稀释至300 mL，混匀。

3.2.12 氧化钙标准贮存溶液：

称取1.7857 g碳酸钙（基准试剂，预先在烘箱中于110 ℃烘1 h，并置于干燥器中冷却至室温）于250 mL烧杯中。加20 mL水，滴加盐酸（3.2.3）至完全溶解，过量10 mL。煮沸3 min，冷却至室温，移入1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.0 mg氧化钙。

也可购买有证标准溶液，直接使用。

3.2.13 氧化钙标准溶液A：移取10.00 mL氧化钙标准贮存溶液(3.2.12)于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含10 μg氧化钙。

3.2.14 氧化钙标准溶液B：移取50.00 mL氧化钙标准贮存溶液(3.2.12)于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含50μg氧化钙。

3.2.15 基体溶液Ⅰ：

称取12 g氢氧化钠（3.2.1）于250 mL烧杯中，用水溶解，冷却后小心加入160 mL盐酸（3.2.3），用水稀释至1000 mL，混匀。

3.2.16 基体溶液Ⅱ：

称取12 g氢氧化钠（3.2.1）于250mL烧杯中，用水溶解，冷却后小心加入160 mL盐酸（3.2.3）和100 mL铝基体溶液Ⅰ（3.2.5.1），用水稀释至1000 mL，混匀。

3.3释放剂氧化镧加入量试验

在使用火焰原子吸收光谱法测定Ca时，需要加入释放剂以消除其它离子对Ca元素的干扰，其中锶盐和镧盐都可以作为释放剂。原标准YS/T 575.7-2007中使用氯化锶作为释放剂。本试验选取了铝土矿样品通过加入不同体积的氧化镧作为释放剂，考察镧对钙测定吸光度的影响。

选取铝土矿样品（编号：GBW07178），按照分析步骤（参见标准文本）制备试液。

移取25.00 mL试液置于一组50mL容量瓶中，分别加入0 mL、2 mL、5 mL、6 mL、8 mL、10 mL氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4 nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定钙吸光度，结果见表2。

表2 氧化镧用量对钙吸光度的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 样品编号 | 氧化镧溶液加入体积/mL | 钙吸光度/Abs |
| 郑研院 | 湖南有色 | 中铝矿业 | 广西质检 |
| GBW07178 | 0 | 0.0068 | 0.0024 | 0.0083 | 0.0072 |
| 2 | 0.1714 | 0.4017 | 0.2357 | 0.1836 |
| 5 | 0.1720 | 0.4024 | 0.2365 | 0.1847 |
| 6 | 0.1677 | 0.3982 | 0.2321 | 0.1766 |
| 8 | 0.1632 | 0.3936 | 0.2309 | 0.1751 |
| 10 | 0.1621 | 0.3924 | 0.2298 | 0.1739 |

结论：加入氧化镧后，钙吸光度也有了较大的提高，说明镧可以作为释放剂增加钙的吸光度；但是随着释放剂体积的增加，钙吸光度呈现缓慢下降的趋势。加入2 mL～5 mL氧化镧，钙吸光度变化不大。根据多家单位验证，试验最终确定氧化镧加入量为5 mL。

3.4 元素干扰试验

在使用火焰原子吸收光谱法分析铝土矿中氧化钙时，由于使用的是氢氧化钠高温熔融法，测试溶液中包含的主要元素有Na、Al、Si、Fe，而这些元素都可能对钙的测定产生干扰，虽然加入释放剂可以消除部分干扰，但是对于含量较高的离子干扰的影响可能无法消除。试验考察了在释放剂存在的条件下，这四种共存元素分别对钙测定的影响。

3.4.1钠对钙测定的干扰试验

分别移取7.00 mL氧化钙标准溶液B(3.2.14)、1mL盐酸（3.2.3）和5mL氯化锶溶液（3.2.10）或氧化镧溶液（3.2.11）于两组50mL容量瓶中，向部分容量瓶中加入15mL钠基体溶液（3.2.7），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定钙吸光度，重复两次结果见表3。

表3 Na量对钙吸光度的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯化锶溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | / | / | / |
| 氧化镧溶液加入体积/mL | / | / | / | 5 | 5 | 5 |
| 钠基体溶液加入体积/mL | 0 | 15 | 15 | 0 | 15 | 15 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.0954 | 0.0816 | 0.0817 | 0.2814 | 0.2063 | 0.2081 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -14.47 | -14.36 | 0 | -26.68 | -26.04 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.0931 | 0.0813 | 0.0814 | 0.3079 | 0.2289 | 0.2291 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -12.67 | -12.57 | 0 | -25.66 | -25.59 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.1268 | 0.1098 | 0.1095 | 0.3098 | 0.2605 | 0.2610 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -13.41 | -13.64 | 0 | -15.91 | -15.75 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.1437 | 0.1242 | 0.1239 | 0.2366 | 0.1819 | 0.1823 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -13.57 | -13.78 | 0 | -23.12 | -22.95 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.0988 | 0.0834 | 0.0829 | 0.2944 | 0.2269 | 0.2259 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -15.59 | -16.09 | 0 | -22.93 | -23.27 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.1246 | 0.1118 | 0.1113 | 0.2737 | 0.1906 | 0.1907 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -10.27 | -10.67 | 0 | -30.36 | -30.33 |

结论：当加入与测试溶液等量的钠时，在释放剂存在的情况下，钙的吸光度仍然下降的比较明显，最高下降超过14%，而使用镧盐作为释放剂时下降达到了25%以上，因此大量Na的存在对钙元素吸光度的影响很大。根据多家单位验证，由于采用氢氧化钠熔样过程中会引入大量的Na，因此在配制工作曲线时要匹配相应的钠基体。

3.3.4.2 铝对钙测定的干扰试验

铝土矿中氧化铝的占比大概在50%～80%，试验分别移取0mL、5mL、10mL、15mL、20mL、25mL铝基体溶液Ⅱ（3.2.5.2）于6个50mL容量瓶中，向每个容量瓶中加入7.00mL氧化钙标准溶液B(3.2.14)、1mL盐酸（3.2.3）和5mL氯化锶溶液（3.2.10）或氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定钙吸光度，结果见表4和表5。

表4 Al量对钙吸光度的影响（使用锶盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯化锶溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 铝基体溶液加入体积/mL | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.0957 | 0.0936 | 0.0918 | 0.0910 | 0.0906 | 0.0900 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.19 | -4.08 | -4.91 | -5.33 | -5.96 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.0921 | 0.0908 | 0.0891 | 0.0882 | 0.0874 | 0.0854 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.41 | -3.26 | -4.23 | -5.10 | -7.28 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.1265 | 0.1236 | 0.1212 | 0.1203 | 0.1196 | 0.1185 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.29 | -4.19 | -4.90 | -5.45 | -6.32 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.1403 | 0.1346 | 0.1331 | 0.1326 | 0.1310 | 0.1303 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -4.06 | -5.13 | -5.49 | -6.63 | -7.13 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.0988 | 0.0978 | 0.0966 | 0.0945 | 0.0931 | 0.0926 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.01 | -2.23 | -4.35 | -5.77 | -6.28 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.1448 | 0.1416 | 0.1396 | 0.1374 | 0.1365 | 0.1355 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.21 | -3.59 | -5.11 | -5.73 | -6.42 |

表5 Al量对钙吸光度的影响（使用镧盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化镧溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 铝基体溶液加入体积/mL | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.2810 | 0.2780 | 0.2768 | 0.2747 | 0.2732 | 0.2717 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.07 | -1.50 | -2.24 | -2.78 | -3.31 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.3214 | 0.3179 | 0.3164 | 0.3143 | 0.3124 | 0.3106 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.10 | -1.56 | -2.22 | -2.81 | -3.37 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.3094 | 0.3062 | 0.3049 | 0.3027 | 0.3014 | 0.3001 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.03 | -1.45 | -2.17 | -2.59 | -3.01 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.2303 | 0.2246 | 0.2243 | 0.2226 | 0.2219 | 0.2212 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.48 | -2.61 | -3.34 | -3.65 | -3.95 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.2884 | 0.2879 | 0.2849 | 0.2786 | 0.2778 | 0.2753 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.17 | -1.21 | -3.40 | -3.68 | -4.54 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.2272 | 0.2250 | 0.2266 | 0.2261 | 0.2249 | 0.2239 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.97 | -0.26 | -0.48 | -1.01 | -1.45 |

结论：在相同氧化钙浓度溶液中，钙吸光度随着Al量的增加有下降的趋势，说明Al对Ca吸光度产生负影响。但是对比不同的释放剂可以发现，加入释放剂锶盐时，高含量的Al对钙的影响下降达到了5.96%；而使用镧盐时，高含量的Al对钙的影响在4%以下，根据多家单位验证，在使用锶盐时，配制工作曲线时需要匹配铝基体，一般选择氧化铝含量50%的铝基体加入量，而使用镧盐时可以选择不匹配铝基体。

3.3.4.3 硅对钙测定的干扰试验

铝土矿中二氧化硅的占比一般在1%～40%，试验分别移取0mL、2mL、4mL、6mL、8mL、10mL硅基体溶液（3.2.8）于5个50mL容量瓶中，并补加相应的碳酸钠溶液（3.2.9），保持每个容量瓶中的钠量相等。向每个容量瓶中加入7.00mL氧化钙标准溶液B(3.2.14)、2mL盐酸（3.2.3）和5mL氯化锶溶液（3.2.10）或氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定钙吸光度，结果见表6和表7。

表6 Si量对钙吸光度的影响（使用锶盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯化锶溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 硅基体溶液加入体积/mL | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 碳酸钠溶液加入体积/mL | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.1115 | 0.1105 | 0.1101 | 0.1087 | 0.1077 | 0.1060 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.90 | -1.26 | -2.51 | -3.41 | -4.93 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.1116 | 0.1111 | 0.1102 | 0.1091 | 0.1080 | 0.1069 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.42 | -1.23 | -2.21 | -3.20 | -4.18 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.1154 | 0.1145 | 0.1139 | 0.1126 | 0.1115 | 0.1101 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.78 | -1.30 | -2.43 | -3.38 | -4.59 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.1466 | 0.1432 | 0.1429 | 0.1425 | 0.1421 | 0.1417 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.32 | -2.52 | -2.8 | -3.07 | -3.34 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.1198 | 0.1194 | 0.1185 | 0.1174 | 0.1156 | 0.1157 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.33 | -1.09 | -2.00 | -3.51 | -3.42 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.1384 | 0.1366 | 0.1355 | 0.1346 | 0.1333 | 0.1320 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.30 | -2.10 | -2.75 | -3.68 | -4.62 |

表7 Si量对钙吸光度的影响（使用镧盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化镧溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 硅基体溶液加入体积/mL | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 碳酸钠溶液加入体积/mL | 10 | 8 | 6 | 4 | 2 | 0 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.2374 | 0.2377 | 0.236 | 0.2351 | 0.2350 | 0.2344 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | 0.13 | -0.59 | -0.97 | -1.01 | -1.26 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.3019 | 0.3018 | 0.3006 | 0.2995 | 0.2986 | 0.2982 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.02 | -0.42 | -0.78 | -1.08 | -1.21 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.2795 | 0.2791 | 0.2782 | 0.2771 | 0.2766 | 0.2762 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.14 | -0.47 | -0.86 | -1.04 | -1.18 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.2420 | 0.2408 | 0.2399 | 0.2396 | 0.2394 | 0.2388 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.5 | -0.87 | -0.99 | -1.07 | -1.32 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.2401 | 0.2398 | 0.2416 | 0.2408 | 0.2387 | 0.2349 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.12 | 0.62 | 0.29 | -0.58 | -2.17 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.2969 | 0.2979 | 0.2968 | 0.2953 | 0.2937 | 0.2921 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | 0.34 | -0.03 | -0.54 | -1.08 | -1.62 |

结论：在使用锶盐和镧盐作为释放剂的条件下，根据多家单位验证，Si量对钙吸光度的影响均小于5%，因此认为配制工作曲线溶液时可以不匹配硅基体。

3.3.4.4 铁对钙测定的干扰试验

铝土矿中氧化铁含量一般占比1%～40%，试验分别移取0mL、2mL、4mL、6mL、8mL铁基体溶液（3.2.6）于一组50mL容量瓶中，向每个容量瓶中7.00mL氧化钙标准溶液B(3.2.14)、1mL盐酸（3.2.3）和5mL氯化锶溶液（3.2.10）或氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定钙吸光度，结果见表8和表9。

表8 Fe量对钙吸光度的影响（使用锶盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氯化锶溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 铁基体溶液加入体积/mL | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.0956 | 0.0934 | 0.0937 | 0.094 | 0.0926 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -2.3 | -1.99 | -1.67 | -3.14 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.0887 | 0.0874 | 0.0889 | 0.0868 | 0.0869 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.47 | 0.23 | -2.14 | -2.03 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.1266 | 0.1244 | 0.1237 | 0.1261 | 0.1226 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.74 | -2.29 | -0.39 | -3.16 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.1432 | 0.1421 | 0.1411 | 0.1409 | 0.1418 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.77 | -1.47 | -1.61 | -0.98 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.0987 | 0.0968 | 0.0972 | 0.0958 | 0.0977 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.93 | -1.52 | -2.94 | -1.01 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.1441 | 0.1444 | 0.1440 | 0.1435 | 0.1434 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | 0.21 | -0.07 | -0.42 | -0.49 |

表9 Fe量对钙吸光度的影响（使用镧盐作为释放剂）

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化镧溶液加入体积/mL | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 铁基体溶液加入体积/mL | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 郑研院 | 钙吸光度Abs | 0.2812 | 0.2811 | 0.2781 | 0.2745 | 0.2717 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.04 | -1.1 | -2.38 | -3.38 |
| 长沙院 | 钙吸光度Abs | 0.3018 | 0.3016 | 0.2984 | 0.2954 | 0.2913 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.06 | -1.12 | -2.11 | -3.47 |
| 湖南有色 | 钙吸光度Abs | 0.3096 | 0.3091 | 0.3072 | 0.3045 | 0.3017 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -0.16 | -0.78 | -1.65 | -2.55 |
| 中铝矿业 | 钙吸光度Abs | 0.2455 | 0.2418 | 0.2391 | 0.2389 | 0.2391 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.51 | -2.61 | -2.69 | -2.61 |
| 广西质检 | 钙吸光度Abs | 0.2849 | 0.2852 | 0.2838 | 0.2846 | 0.2856 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | 0.11 | -0.39 | -0.11 | 0.25 |
| 岛津 | 钙吸光度Abs | 0.3287 | 0.3246 | 0.3209 | 0.3159 | 0.3128 |
| 吸光度下降比例/% | 0 | -1.25 | -2.37 | -3.89 | -4.84 |

结论：在使用锶盐和镧盐作为释放剂的条件下，根据多家单位验证，Fe量对钙吸光度的影响均小于5%，因此认为配制工作曲线溶液时可以不匹配铁基体。

3.3.5 样品分析

3.3.5.1工作曲线的绘制

3.3.5.1.1 工作曲线一（镧盐作为释放剂，适用于CaO含量在0.060%～0.40%）

移取0.00mL、1.50mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化钙标准溶液A(3.2.13)分别置于一组50mL容量瓶中，分别加入25mL基体溶液Ⅰ（3.2.15）和5mL氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定Ca吸光度。以氧化钙质量浓度为横坐标，吸光度（减去零浓度的吸光度）为纵坐标，绘制校准曲线。测定吸光度见表10，选择序号1～7的数据绘制工作曲线及回归方程。

表10 氧化钙（镧盐）工作曲线一数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 标准溶液体积/mL | 0 | 1.50 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 标准曲线浓度/（μg/mL） | 0 | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.0 |
| 氧化钙的质量/mg | 0 | 0.015 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.10 |
| 郑研院 | 吸光度Abs | 0.0057 | 0.0112 | 0.0128 | 0.0207 | 0.0284 | 0.0358 | 0.0432 |
| R2 | 0.9999 |
| 线性方程 | Y=0.01889X+0.0055 |
| 特征浓度μg/mL | 0.2329 |
| 长沙院 | 吸光度Abs | 0.0061 | 0.0117 | 0.0132 | 0.0211 | 0.0289 | 0.0361 | 0.0441 |
| R2 | 0.9998 |
| 线性方程 | Y=0.019X+0.0059 |
| 特征浓度μg/mL | 0.2316 |
| 广西质检 | 吸光度Abs | 0.0046 | 0.0108 | 0.0139 | 0.0211 | 0.0291 | 0.0372 | 0.0455 |
| R2 | 0.9993 |
| 线性方程 | Y=0.0202X+0.0050 |
| 特征浓度μg/mL | 0.2178 |
| 岛津 | 吸光度Abs | 0.0021 | 0.0124 | 0.0157 | 0.0292 | 0.0413 | 0.0552 | 0.0668 |
| R2 | 0.9996 |
| 线性方程 | Y=0.032425X+0.0026314 |
| 特征浓度μg/mL | 0.1357 |

表11 湖南有色-氧化钙（镧盐）工作曲线一数据

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 标准溶液体积/mL | 0 | 1.00 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 标准曲线浓度/（μg/mL） | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.0 |
| 氧化钙的质量/mg | 0 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.10 |
| 湖南有色 | 吸光度Abs | 0.0024 | 0.0102 | 0.0187 | 0.0362 | 0.0536 | 0.0711 | 0.0885 |
| R2 | 0.9999 |
| 线性方程 | Y=0.0434X+0.0017 |
| 特征浓度μg/mL | 0.1014 |

3.3.5.1.2工作曲线二（锶盐作为释放剂，适用于CaO含量在0.40%～5.00%）

移取0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化钙标准溶液B (3.2.13)分别置于一组50mL容量瓶中，分别加入25mL 基体溶液Ⅱ（3.2.16）和5mL氯化锶溶液（3.2.10），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定Ca吸光度。以氧化钙质量浓度为横坐标，吸光度（减去零浓度的吸光度）为纵坐标，绘制校准曲线。测定吸光度见表12，选择序号1～6的数据绘制工作曲线及回归方程。

表12 氧化钙（锶盐）工作曲线二数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 标准溶液体积/mL | 0 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 标准曲线浓度/（μg/mL） | 0 | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
| 氧化钙的质量/mg | 0 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 郑研院 | 吸光度Abs | 0.0075 | 0.0275 | 0.0486 | 0.0689 | 0.0882 | 0.1081 |
| R2 | 0.9998 |
| 线性方程 | Y=0.01008X+0.0078 |
| 湖南有色 | 吸光度Abs | 0.0024 | 0.0394 | 0.0743 | 0.1092 | 0.1448 | 0.1782 |
| R2 | 0.9998 |
| 线性方程 | Y=0.0176X+0.0035 |
| 广西质检 | 吸光度Abs | 0.0068 | 0.0269 | 0.0501 | 0.0697 | 0.0901 | 0.1121 |
| R2 | 0.9996 |
| 线性方程 | Y=0.0105X+0.0067 |
| 广西田东 | 吸光度Abs | / | 0.0050 | 0.033 | 0.059 | 0.089 | 0.120 |
| R2 | 0.9999 |
| 线性方程 | Y=0.0144X-0.0241 |
| 岛津 | 吸光度Abs | 0.0165 | 0.0498 | 0.0814 | 0.1126 | 0.1449 | 0.1766 |
| R2 | 1.0000 |
| 线性方程 | Y=0.015957X+0.017181 |

3.3.5.1.3工作曲线三（镧盐作为释放剂，适用于CaO含量在0.40%～5.00%）

移取0.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL氧化钙标准溶液B(3.2.13)分别置于一组50mL容量瓶中，分别加入25mL基体溶液Ⅰ（3.2.15）和5mL氧化镧溶液（3.2.11），用水稀释至刻度，混匀。于原子吸收光谱仪上波长422.4nm处，以空气-乙炔火焰，以水调零，测定Ca吸光度。以氧化钙质量浓度为横坐标，吸光度（减去零浓度的吸光度）为纵坐标，绘制校准曲线。测定吸光度见表13，选择序号1～6的数据绘制工作曲线及回归方程。

表13 氧化钙（镧盐）工作曲线三数据

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 标准溶液体积/mL | 0 | 2.00 | 4.00 | 6.00 | 8.00 | 10.00 |
| 标准曲线浓度/（μg/mL） | 0 | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10.0 |
| 氧化钙的质量/mg | 0 | 0.10 | 0.20 | 0.30 | 0.40 | 0.50 |
| 郑研院 | 吸光度Abs | 0.0058 | 0.0400 | 0.0748 | 0.1117 | 0.1486 | 0.1862 |
| R2 | 0.9996 |
| 线性方程 | Y=0.01807X+0.0042 |
| 长沙院 | 吸光度Abs | 0.0061 | 0.0318 | 0.0623 | 0.0926 | 0.1214 | 0.1513 |
| R2 | 0.9995 |
| 线性方程 | Y=0.0146X+0.0044 |
| 湖南有色 | 吸光度Abs | 0.0026 | 0.0894 | 0.1786 | 0.2679 | 0.3504 | 0.4426 |
| R2 | 0.9999 |
| 线性方程 | Y=0.0439X+0.0025 |
| 广西质检 | 吸光度Abs | 0.0072 | 0.0412 | 0.0768 | 0.1148 | 0.1501 | 0.1892 |
| R2 | 0.9996 |
| 线性方程 | Y=0.0182X+0.0055 |
| 岛津 | 吸光度Abs | 0.0026 | 0.0674 | 0.1301 | 0.1930 | 0.2544 | 0.3100 |
| R2 | 0.9994 |
| 线性方程 | Y=0.030870X+0.0052333 |

3.3.5.2 准确度试验

 选取了三个铝土矿国家标准样品，编号分别为：GBW070036、GBW070025、GBW07178，按照标准方法进行准确度试验，氧化钙测定结果见表14。

表14 准确度试验结果（n=3）

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | GBW070036 | GBW070025 | GBW07178 |
| CaO标准值/% | 0.18 | 0.59 | 2.22 |
| CaO测定值/% | 郑研院 | 0.19 | 0.59 | 2.19 |
| 长沙院 | 0.17 | 0.59 | 2.23 |
| 湖南有色 | 0.18 | 0.61 | 2.24 |
| 中铝矿业 | 0.19 | 0.58 | 2.25 |
| 广西质检 | 0.18 | 0.60 | 2.21 |
| 广西田东 | 0.21 | 0.61 | 2.23 |
| 岛津 | 0.17 | 0.58 | 2.18 |

结论：由试验结果可知，标准样品的测定结果，满足允许差的要求，准确度较好。

3.3.5.3 精密度试验

根据氧化钙的测定范围分成合适的若干段，找到适合分段范围的五个样品，并对样品进行相应的样品处理，根据标准方法将每个样品重复测定11次，进行数据统计，结果见表15。

表15 郑研院-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化钙范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.087；0.078；0.076；0.080；0.078；0.088；0.075；0.081；0.072；0.072；0.076 | 0.078 | 0.0053 | 6.79 |
| 0.15～0.50 | Ca-0.4# | 0.449；0.457；0.454；0.441；0.443；0.444；0.441；0.439；0.445；0.444；0.443 | 0.445 | 0.0058 | 1.31 |
| 0.50～1.00 | Ca-0.7# | 0.769；0.783；0.773；0.773；0.759；0.769；0.769；0.778；0.762；0.774；0.770 | 0.771 | 0.0068 | 0.88 |
| 1.00～2.50 | Ca-1.1# | 1.166；1.164；1.169；1.151；1.149；1.172；1.170；1.164；1.149；1.163；1.163 | 1.162 | 0.0082 | 0.71 |
| 2.50～5.00 | Ca-4.2# | 4.279；4.325；4.325；4.279；4.271；4.297；4.282；4.274；4.269；4.297；4.294 | 4.290 | 0.020 | 0.46 |

表16 长沙院-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化钙范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.074；0.084；0.082；0.076；0.075；0.081；0.073；0.082；0.088；0.080；0.081 | 0.080 | 0.0046 | 5.75 |
| 0.10～0.50 | Ca0.4# | 0.446；0.445；0.432；0.438；0.446；0.435；0.433；0.444；0.442；0.436；0.445 | 0.440 | 0.0052 | 1.18 |
| 0.50～1.00 | Ca0.7# | 0.777；0.741；0.792；0.778；0.773；0.778；0.771；0.794；0.775；0.778；0.779 | 0.776 | 0.013 | 1.68 |
| 1.00～2.50 | Ca1.1# | 1.098；1.115；1. 040；1.086；1. 112；1.090；1.040；1.080；1.060；1.091；1.098 | 1.084 | 0.025 | 2.27 |
| 2.50～5.00 | Ca4.2# | 4.433；4.269；4.351；4.338；4.262；4.421；4.276；4.404；4.351；4.358；4.343 | 4.346 | 0.056 | 1.29 |

表16 湖南有色-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CaO浓度范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.076；0.083；0.075；0.084；0.081；0.074；0.082；0.078；0.080；0.086；0.074 | 0.079 | 0.00423 | 5.35 |
| 0.10～0.50 | Ca0.4# | 0.435；0.426；0.445；0.456；0.427；0.432；0.438；0.428；0.451；0.441；0.432 | 0.437 | 0.00996 | 2.28 |
| 0.50～1.00 | Ca0.7# | 0.747；0.774；0.749；0.781；0.762；0.758；0.773；0.765；0.756；0.767；0.762 | 0.763 | 0.01045 | 1.37 |
| 1.00～2.50 | Ca1.1# | 1.153；1.172；1.174；1.148；1.153；1.167；1.146；1.165；1.162；1.157；1.171 | 1.161 | 0.0099 | 0.85 |
| 2.50～5.00 | Ca4.2# | 4.331；4.271；4.297；4.285；4.304；4.318；4.329；4.343；4.307；4.311；4.325 | 4.311 | 0.02128 | 0.49 |

表17 中铝矿业-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CaO浓度范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.077；0.073；0.077；0.079；0.081；0.076；0.075；0.072；0.078；0.077；0.070 | 0.076 | 0.0031 | 4.08 |
| 0.10～0.50 | Ca0.4# | 0.450；0.449；0.447；0.448；0.453；0.452；0.447；0.448；0.453；0.454；0.456 | 0.451 | 0.0030 | 0.66 |
| 0.50～1.00 | Ca0.7# | 0.782；0.779；0.775；0.794；0.794；0.788；0.778；0.779；0.792；0.794；0.772 | 0.784 | 0.0079 | 1.01 |
| 1.00～2.50 | Ca1.1# | 1.141；1.145；1.147；1.143；1.149；1.146；1.145；1.145；1.146；1.149；1.148 | 1.146 | 0.0023 | 0.20 |
| 2.50～5.00 | Ca4.2# | 4.272；4.283；4.277；4.274；4.269；4.286；4.277；4.269；4.272；4.274；4.277 | 4.275 | 0.0051 | 0.12 |

表18 广西质检-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化钙范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.091；0.086；0.089；0.089；0.085；0.078；0.076；0.082；0.088；0.089；0.092 | 0.086 | 0.0050 | 5.81 |
| 0.15～0.50 | Ca-0.4# | 0.438；0.442；0.439；0.440；0.429；0.456；0.447；0.445；0.438；0.431；0.428 | 0.447 | 0.0044 | 0.98 |
| 0.50～1.00 | Ca-0.7# | 0.768；0.754；0.739；0.762；0.758；0.749；0.738；0.729；0.749；0.735；0.721 | 0.746 | 0.014 | 1.86 |
| 1.00～2.50 | Ca-1.1# | 1.123；1.145；1.135；1.129；1.138；1.126；1.141；1.152；1.137；1.144；1.158 | 1.139 | 0.010 | 0.89 |
| 2.50～5.00 | Ca-4.2# | 4.239；4.198；4.238；4.178；4.110 ；4.298；4.158；4.298；4.266；4.282；4.159 | 4.220 | 0.061 | 1.44 |

表18 广西田东-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化钙范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.092；0.089；0.091；0.095；0.092；0.093；0.095；0.092；0.096；0.093；0.091 | 0.093 | 0.0021 | 2.26 |
| 0.15～0.50 | Ca-0.4# | 0.456； 0.456；0.457；0.459；0.460；0.461；0.459； 0.456；0.460；0.461；0.457 | 0.458 | 0.0020 | 0.44 |
| 0.50～1.00 | Ca-0.7# | 0.783； 0.782；0.782；0.783； 0.784；0.784；0.780； 0.782；0.783；0.785；0.784 | 0.783 | 0.0014 | 0.18 |
| 1.00～2.50 | Ca-1.1# | 1.206； 1.199；1.200；1.201； 1.204；1.203；1.202； 1.203；1.203；1.203；1.203 | 1.202 | 0.0019 | 0.16 |
| 2.50～5.00 | Ca-4.2# | 4.267； 4.274；4.267；4.269； 4.275；4.265；4.270； 4.271；4.273；4.271；4.266 | 4.270 | 0.0033 | 0.078 |

表18 岛津-精密度试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 氧化钙范围% | 样品编号 | CaO测定值% | 平均值% | 标准偏差% | RSD% |
| 0.060～0.15 | Ca-0.1# | 0.074；0.075；0.076；0.075；0.079；0.071；0.076；0.079；0.071；0.079；0.079 | 0.076 | 0.0030 | 3.95 |
| 0.15～0.50 | Ca-0.4# | 0.443；0.451；0.449；0.438；0.448；0.449；0.444；0.448；0.451；0.444；0.453 | 0.447 | 0.0044 | 0.98 |
| 0.50～1.00 | Ca-0.7# | 0.754；0.779；0.779；0.775；0.772；0.758；0.757；0.763；0.763；0.763；0.762 | 0.766 | 0.0089 | 1.16 |
| 1.00～2.50 | Ca-1.1# | 1.159；1.153；1.160；1.156；1.148；1.157；1.157；1.154；1.150；1.155；1.158 | 1.155 | 0.0037 | 0.32 |
| 2.50～5.00 | Ca-4.2# | 4.321；4.316；4.224；4.240；4.216；4.243；4.253；4.185；4.301；4.318；4.211 | 4.257 | 0.0488 | 1.15 |

各参加调研的单位对上述提供的分析数据满意，数据精密度好。

3.3.5.4 重复性限和再现性限

根据各单位数据汇总算得的重复性限和再现性限数据见表19和表20。

表19 重复性限

|  |  |
| --- | --- |
| ω% | r% |
| 0.081 | 0.012 |
| 0.45 | 0.04 |
| 1.15 | 0.06 |
| 4.29 | 0.15 |

表20 再现性限

|  |  |
| --- | --- |
| ω% | R% |
| 0.081 | 0.030 |
| 0.45 | 0.06 |
| 1.15 | 0.13 |
| 4.29 | 0.20 |

3.3.6 测量下限的确定

在痕量分析中，测量结果的可靠性在很大程度上取决于空白值的大小及空白值的波动情况。根据试剂空白测定11次的标准偏差的十倍，算的得最低浓度为0.24mg/mL，最低点0.3mg/mL，由于工作曲线溶液最低点是0.06%，再根据对各个单位仪器特征浓度的考察，可满足工作曲线最低下限的测量要求。同时调查研究CaO小于0.06%，对铝土矿后续处理的影响不是很大，所以定的下限是0.06%。

3.4结论

1、镧盐和锶盐都可作为使用原子吸收光谱法测定Ca的释放剂，而在测定较低钙浓度的条件下，镧的优势比较明显，在CaO含量较低的时候选择使用释放剂镧盐，在CaO含量较高的时候可根据实际需要进行选择加入锶盐或镧盐。

2、熔样过程中引入大量的Na对Ca吸光度的影响比较大，在配制工作曲线溶液中需要匹配相应的Na量；试液中的Al，在使用锶盐作为释放剂时，需要匹配相应的铝基体，按照氧化铝含量50%进行添加，使用镧盐作为释放剂时铝的影响较小，可以选择不用匹配；试液中Si和Fe对测定Ca吸光度的影响较小，考虑仪器本身的不稳定性，可以忽略不计，因此不用匹配Si基体和Fe基体。

3、对三个铝土矿国家标准样品进行准确度试验，测定结果显示了该方法的测定结果满足允许差要求；对四个不同氧化钙含量的铝土矿试样进行精密度试验，测定的结果显示了该方法的精密度比较理想，方法准确可靠。

综上所述，该方法可以作为火焰原子吸收光谱法测定铝土矿中氧化钙含量的标准方法。

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

铝土矿石是氧化铝生产的重要原材料，而中国是氧化铝生产大国，全球超过一半以上的氧化铝均由国内生产，这使得国内每年的铝土矿消耗量十分巨大，因此建立一种能够准确测量铝土矿石中各种元素含量的化学分析方法是十分重要的。

近年来，随着国内铝土矿资源的匮乏，进口矿石逐渐占领国内铝土矿市场的半壁江山，在铝土矿石的大宗原材料贸易过程中，除了使用主量元素评价铝土矿石品质外，也需要考察矿石中的杂质元素含量情况。铝土矿石的常规化学分析项目为：Al2O3、SiO2、Fe2O3、TiO2、K2O、Na2O、CaO、MgO、烧失量等9个项目，CaO作为铝土矿中的杂质元素，虽含量不高，但也是评价铝土矿石品质的重要指标之一，在进行矿石全元素分析时，几乎所有的企业都会选择CaO作为必要的分析组分，因此十分有必要建立一种能够准确测量铝土矿中CaO含量的分析方法。

目前，ISO国际标准及发达国家标准中，均没有铝土矿石中CaO含量的测定方法，我国现行标准为YS/T 575.7-2007，然而，该标准实施距今已十年有余，十年间，中国的铝工业迅猛发展，国内铝土矿资源发生显著变化，一水型铝土矿石逐渐匮乏，国外三水型铝土矿石占据越来越多的市场，目前中国已成为世界上最大的铝土矿石进口国，市场上消耗的铝土矿石超过40%依赖进口，而进口的三水型铝土矿石中CaO含量普遍偏低，但原标准中CaO的测量范围是≤5%，标准中没有规定CaO的测量下限，实际上，由于钙元素的吸光度信号较弱，原标准中的方法并不能测量CaO含量较低的铝土矿石样品。在实际应用中，空白溶液中Ca的吸光度信号在0.004左右，而当CaO含量在0.50%时，Ca的吸光度信号仅为0.023，因此CaO含量小于0.50%时，仪器的精密度已经无法保证CaO含量测量的准确性；但是CaO含量小于0.50%的铝土矿石品种数量众多，尤其是国外进口铝土矿石中，有大量CaO含量小于0.50%的矿石存在，因此现行标准中的检测方法已不能满足现有的铝土矿石检测需求，有必要对原标准中的检测方法进行优化，优化后的方法可以将CaO的测量下限降至0.060%，能够更好的满足我国目前铝土矿石检测的需求。此外，原标准在技术路线上还存在以下几个方面的问题：

1、原标准在样品碱熔块提取时只定容到100mL，由于样品提取需要消耗大量的热水，在日常分析中定容到100mL比较困难；另外，在容量瓶中需要提前加入20mL浓盐酸，在提取过程中，酸碱反应过于剧烈，容易造成操作人员伤害。

2、在测定微量或者痕量钙时，由于钙的原子吸收信号比较弱，容易受到溶液酸度和其它元素的干扰，在熔样过程中引入了大量的钠原子，而原标准中并未在工作曲线溶液配制过程中考虑到钠基体对钙的吸收干扰。

3、原标准中分取20mL溶液稀释至50mL测试溶液，当样品氧化钙含量为3.50%～5.00%，此时测试溶液中Ca的含量为10.01μg/mL～14.29μg/mL，超出工作曲线Ca含量最大值10.00μg/mL，测量结果已经无法保证氧化钙含量的准确性。

综上所述，原标准已不能满足国内日趋复杂的铝土矿石检测需求，因此有必要对YS/T 575.7-2007《铝土矿化学分析方法 第7部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行修订。修订后的标准在技术路线上更加完善，测量结果更加准确，能够更好的满足目前我国铝土矿检测和质量控制的要求，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

目前，铝土矿石中氧化钙的分析方法主要有两种：一种是X射线荧光光谱分析方法；一种是火焰原子吸收分光光度法。X射线荧光光谱法虽然具有制样简单、分析速度快的优点，但是其准确测量必须建立在与待测样品含量相似、晶型相似的标准样品之上，铝土矿种类繁多，市场上流通的标准样品不能够含盖所有的铝土矿样品，火焰原子吸收分光光度法作为一种传统的化学分析方法，对标准样品的要求没有那么苛刻，有其不可取代的优点。

本次修订针对原标准中技术路线的缺陷进行了完善，规定了铝土矿中钙含量的测定范围，对低含量钙的稀释方法进行了改进，检测方案在技术路线上较为成熟，能有效提高铝土矿种氧化钙含量的检测速度及准确度，经试验证明切实可行。

（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

在国际上和发达国家中，均没有相应的分析方法标准来测量铝土矿中的钙含量。我国现行标准为YS/T575.7-2007，但该标准在技术路线方面存在一定的缺陷，急需修订。修订后的标准整体达到国际先进水平，为我国铝土矿石的成分评价提供准确、快速的检测方法，进一步推进我国铝土矿石进出口贸易的规范化，为我国铝工业的良好发展打下基础。

六、采用国际标准和国外先进标准情况

 本标准未采用国际标准和国外先进标准。

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传本标准。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 575.7-2007《铝土矿石化学分析方法 氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》。

十二、其他应予以说明的事项

 无。

 《铝土矿石化学分析方法》编制组

 2022年11月