

氧化铝化学分析方法
和物理性能测定方法
第13部分：氧化钙含量的测定
火焰原子吸收光谱法

编制说明

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2025 年 8 月

氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法

第13部分：氧化钙含量的测定

火焰原子吸收光谱法

编制说明

一 工作简况

（一）任务来源

1.1 计划批准文件名称、文号及项目编号、项目名称、项目名称更改说明、原编制组成员（单位）

2023年2月15~16日，全国有色金属标准化技术委员会轻金属标委会在腾讯网络会议室召开《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第5部分：氧化钠、氧化钾含量的测定》等轻金属标准工作会议，会议对GB/T 6609《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》进行了讨论，由于GB/T 24487-2022《氧化铝》对氧化铝主要化学成分进行了规定，其中氧化钙含量作为氧化铝产品必检的分析元素。因此，该项标准不与其他原子吸收法标准合并。会议落实了项目编制组成员由中铝郑州有色金属研究院有限公司、中铝矿业有限公司、贵州省分析测试研究院，昆明冶金研究院有限公司、中铝中州铝业有限公司、内蒙古锦联铝材有限公司、山东南山铝业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心组成。

2024年9月29日，国标委发2024年44号文件下达了《国家标准化管理委员会关于下达2024年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，GB/T 6609.13《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第13部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》修订计划由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目编号为20242973-T-610，项目周期为16个月。

1.2 项目编制组单位变化情况 编制组单位变更情况及原因（包括增加、删减及单位更名）、最终编制组单位（与报批稿一致）

标准编制过程中，编制组单位变化情况如下：新增加中铝山西新材料有限公司为二验单位，中铝矿业有限公司更名为中铝（郑州）铝业有限公司，内蒙古锦联铝材有限公司、山东南山铝业股份有限公司、广东省科学院工业分析检测中心因仪器设备或人员等其他原因退出编制组。因此，最终编制组成员为：中铝郑州有色金属研究院有限公司、贵州省分析测试研究院，昆明冶金研究院有限公司、中铝（郑州）铝业有限公司、中铝中州铝业有限公司、中

铝山西新材料有限公司。

(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为本标准主编单位，在标准编制过程中，能积极主动收集当前关于我国氧化铝生产及客户对氧化铝产品要求等现状，依据多年分析检测数据的积累以及在分析工作中实际应用情况，对 GB/T 6609.13《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法测定》的主要技术条件进行了试验研究。标准制订过程中，完成编写试验报告、编制文本、征求意见汇总处理等多项工作。最终带领编制组完成标准的编制工作。

贵州省分析测试研究院、昆明冶金研究院有限公司作为本标准的一验单位，积极参与标准各项实验条件的验证工作，对试验样品进行了精密度与正确度验证，对标准文本等提出了修改意见。

中铝（郑州）铝业有限公司、中铝中州铝业有限公司、中铝山西新材料有限公司作为本标准的二验单位，对本标准的试验样品进行了精密度验证。

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 主要工作成员及职责

参加单位	工作成员	工作职责
中铝郑州有色金属研究院有限公司	薛宁	主编人员，负责标准的试验方案的确定、标准编写及组织协调。
	孙改华、张洁	主编人员，负责条件实验的实施以及验证样品分发。
贵州省分析测试研究院	李家华、周元敬	负责方法验证和精密度试验。
昆明冶金研究院有限公司	王劲蓉	负责方法验证和精密度试验。
中铝（郑州）铝业有限公司	杜晨霞、王攀	负责精密度试验。
中铝中州铝业有限公司	贾音	负责精密度试验。
中铝山西新材料有限公司	赵亚斐	负责精密度试验。

(三) 主要工作过程

1、预研阶段

2022 年，GB/T 24487-2022《氧化铝》发布，其中明确规定了氧化钙含量为氧化铝产品

必检的元素之一。当前标准中采用聚四氟乙烯密闭溶样器进行样品溶解，该方法虽然经典，但是在操作中存在如下问题：1、溶样时间较长；2、样品溶解后在取出的过程中，由于高温高压导致密闭溶样器难以打开，中间过程出现液体撒漏等情况；3、样品移取过程中易出现污染（溶样器外壳一般为不锈钢材质）。2、原标准中采用一氧化二氮-乙炔火焰进行原子吸收的测定，其中一氧化二氮为有毒气体，目前基本没有实验室采用该气体。3、原标准中采用氯化锶作为测定钙的释放剂，由于当前氯化锶产品纯度问题，导致空白偏高，仪器检测限受到限制。因此针对原版标准存在的问题，对该标准进行如下修订：1、增加一种新的溶样方法——微波消解法，满足不同客户的需求；2、将一氧化二氮-乙炔火焰修改为大家常用的空气-乙炔火焰；3、增加了氯化镧作为释放剂；4、对原标准中操作不符合环保要求的条款如铝基体的配制，删除了汞的加入等进行了修改。针对上述问题，主编单位开展了相关研究，并广泛征求相关单位意见，形成了标准讨论稿 1。

2、立项阶段

2024 年 9 月 29 日，国标委发 2024 年 44 号文件下达了《国家标准化管理委员会关于下达 2024 年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，GB/T 6609.13《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》修订计划由全国有色金属标准化技术委员会归口，项目编号为 20242973-T-610，项目周期为 16 个月。

3、起草阶段

3.1 第一次工作会议

2023 年 2 月 15 日～16 日，由全国有色金属标准化技术委员会组织召开了任务落实会，会议形式为网络会议，对 GB/T 6609.13《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准讨论稿 1 进行了审查，并进行了标准复验与复核工作的任务落实。根据此次会议精神，主编单位成立了标准编制组，该标准项目正式启动。

3.2 第二次工作会议

2024 年 3 月 18 日～2024 年 3 月 21 日，全国有色金属标准化技术委员会在温州市召开 GB/T 6609《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》系列标准讨论会，与会代表对标准讨论稿 2 进行了讨论，在会上吸纳了新的参编单位，对复验与复核试验进度进行了安排。

3.3 试验及验证情况

2024 年 4 月，主编单位完成试验报告、标准征求意见稿 1 和编制说明。与此同时，向

各参与单位进行了试验样品的分发。2024 年 9 月，复验与复核单位陆续完成复验复核报告，主编单位根据返回的试验数据进行了数据汇总、处理，完成了重复性限与再现性限的计算。

3.4 第三次工作会议

2024 年 10 月 29 日～2024 年 11 月 1 日，全国有色金属标准化技术委员会在南京市召开年会并对 GB/T 6609《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》系列标准进行了讨论。与会代表对 GB/T 6609.13-202X《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》的标准征求意见稿和编制说明进行了审查。与会代表一致认为：该标准试验条件合理、试验数据完整。建议在编制说明中补充近年来氧化铝中氧化钙含量统计结果。

3.5 第四次工作会议

2025 年 4 月 17 日～2025 年 4 月 19 日，全国有色金属标准化技术委员会在昆明市召开有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，对 GB/T 6609.13-202X《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：氧化钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法》进行了标准征求意见会议（预审会），与会代表对该标准文本和标准编制说明进行了细致认真的讨论，形成会议意见如下：

- 1) 标准文本“引言”部分的格式和文字描述按最新要求进行；
- 2) “6.3 原子吸收光谱仪”的特征浓度的确认写在编制说明中；
- 3) “7 样品”统一修改为“样品研磨混匀后通过 125 μm 标准筛，预先在 $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 2h，置于干燥器中，冷却至室温，备用”。
- 4) “9 试验数据处理”中公式重新编辑；
- 5) 附录 A 聚四氟乙烯密闭溶样器重新绘制，确保图案清晰。

4、征求意见阶段

标准制修订过程中，编制组采用挂网、会议及电话等方式进行意见征集，共发送《征求意见稿》的单位有 18 个，其中使用单位 18 个，占比 100%，科研院所和第三方检测机构 2 个，占比 11%，其他单位 16 个，占比 89%。根据反馈的意见情况，经编制组讨论研究，提出了具体的修改意见和采纳情况，编写了《征求意见稿的征求意见汇总表》。

5、审查阶段

6、报批阶段

二 标准编制原则

1) 规范性原则

标准格式严格按照 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》等文件的要求编写，并按照 GB/T 6379.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测试方法重复性与再现性的基本方法》的要求进行试验数据的统计及计算。

2) 先进性原则

本文件是根据氧化铝产品标准及分析检测的现状，对 GB/T 6609.13-2004 在使用过程中出现的问题进行技术方案优化的修订。在修订过程中充分考虑了当前氧化铝产品生产、科研以及在各应用领域中的实际需求，在标准分析范围的全面性、技术可靠性、精密度数据充分性等方面体现了化学成分分析的技术水平，具有先进性、前瞻性和引领性。

3) 适用性原则

本文件在修订过程，充分调研国内外氧化铝产品分析检测实际需求：增加了微波消解溶样方法，将一氧化氮-乙炔火焰修改为空气-乙炔火焰，重新确定方法的重复性限和允许差。对方法进行了准确度和精密度实验。进一步规范了氧化铝中氧化钙含量的分析方法，具有可操作性和广泛的适用性。

4) 合规性原则

本文件在修订过程中，充分考虑了国家法律、安全、卫生、环保法规的要求，符合相关规定。

三 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

本标准是对 GB/T 6609.13-2004《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第13部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化钙含量》的修订，除了结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

（一）修订的主要内容如下：

- 1) 将方法中“一氧化氮-乙炔火焰”修改为“空气-乙炔火焰”；
- 2) 增加了氯化镧溶液的配制方法；
- 3) 修改了铝基体的配制方法，将“丙酮”修改为“无水乙醇”，删除“加入1滴汞助溶”。；
- 4) 增加了仪器“微波消解仪”；
- 5) 修改了样品称样量，由“0.5g”修改为“0.25g”；
- 6) 增加了溶样方法Ⅱ——微波消解溶样方法；

- 7) 增加了溶样方法Ⅱ工作曲线的绘制；
- 8) 更改了“分析结果的计算”为“数据处理”，增加了数值修约执行 GB/T 8170。；
- 9) 将允许差修改为再现性限；
- 10) 删除“质量保证与控制”，增加“试验报告”；
- 11) 增加“聚四氟乙烯密闭溶样器”装置图。

(二) 主要内容确定依据

1、分析范围的确定

根据近 7 年来对全国氧化铝中氧化钙含量的数据分析统计汇总，可知：氧化铝中氧化钙最低含量约 0.0050%，最高含量可达 0.12%，见图 1 所示。结合 GB/T 24487-2022《氧化铝》产品标准的要求，这次修订的氧化铝的检出下限以各参与单位所做的检出限实验为依据，详见后面检出限试验部分，定为 0.0050%。检出上限依据现有氧化铝中氧化钙最大含量，在此基础上，适当放大了方法的检出上限，保持了原标准中检出上限 0.15%不变。因此，本文件适用于氧化铝中氧化钙含量的测定。测定范围（质量分数）：0.0050%~0.15%。

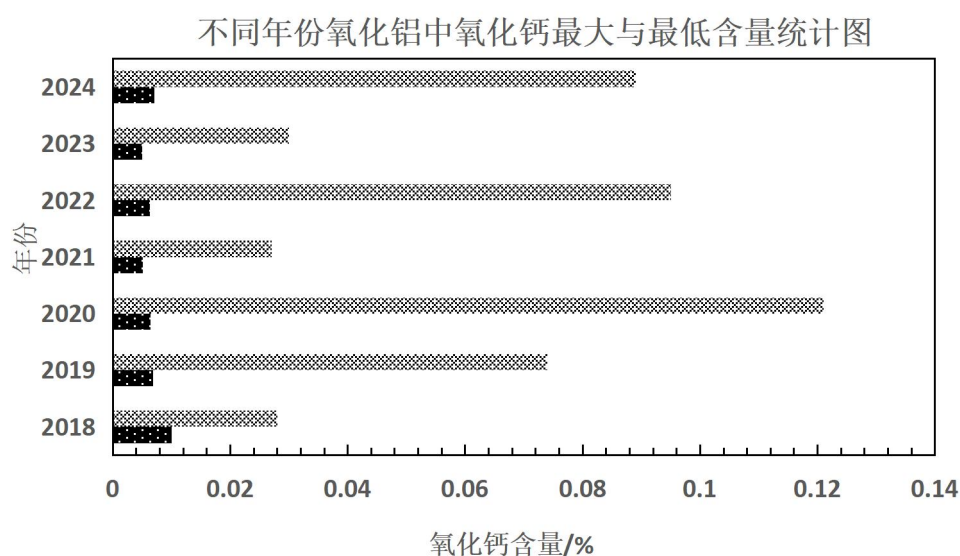


图 1 不同年份氧化铝中氧化钙含量统计图

2、溶样方法的确定

氧化铝的结构致密，在常温常压下，一般很难溶解。采用微波消解仪进行样品溶解，根据仪器推荐，一般采用硫酸（1+2），设定微波消解仪主要参数的确定如下：两步升温。程序第一步：220℃、450W、20min；第二步：235℃、520W、35min。经功率、温度、溶解时间多次试验，该条件下的溶解样品可实现溶解完全。

原标准采用聚四氟乙烯密闭溶样器进行溶解，该方法保留。

3、 酸介质及其浓度选择

采用密闭溶样器进行溶解，酸介质为盐酸。采用微波消解法进行氧化铝的溶解后，酸介质为硫酸。试验了不同浓度的盐酸和硫酸介质对钙吸光度的影响。在两组 50mL 容量瓶中分别加入 12.5mL 的铝基体溶液（20mg/mL）用于基体匹配，然后再加入 1.00mL 的钙标准溶液（50μg/mL），加入 5mL 的铜盐溶液（50g/L）和不同体积的硫酸，定容，使系列溶液摇匀后上机测试，考察不同酸度大小对 1μg/mL 钙吸光度的影响，结果如下：

表 2 不同酸介质及酸度对测钙的影响

介质	介质体积浓度	1μg/mL 钙吸光度	介质	介质体积浓度	1μg/mL 钙吸光度
盐酸	0%	0.0402	硫酸	0%	0.0401
	1%	0.0521		1%	0.0498
	2%	0.0518		2%	0.0476
	3%	0.0508		3%	0.0468
	5%	0.0498		5%	0.0466

由表 2 可知，不论是盐酸还是硫酸介质，溶液酸度在 1%时，钙的吸光度最大，随着介质酸度的增大，钙的吸光度呈现逐步下降的趋势。因此实验选择 1%的酸度为最佳测试条件。

贵州省分析测试研究院和昆明冶金研究院分别对酸介质及浓度进行了条件试验，结果见表 3 和表 4。

表 3 不同酸介质及酸度对测钙的影响（贵州院验证结果）

介质	介质体积浓度	1 μg/mL 钙吸光度	介质	介质体积浓度	1 μg/mL 钙吸光度
盐酸	0%	0.0390	硫酸	0%	0.0249
	1%	0.0507		1%	0.0366
	2%	0.0498		2%	0.0351
	3%	0.0491		3%	0.0348
	5%	0.0486		5%	0.0344

表 4 不同酸介质及酸度对测钙的影响（昆明冶金验证结果）

介质	介质体积浓度	1 μ g/mL 钙吸光度	介质	介质体积浓度	1 μ g/mL 钙吸光度
盐酸	0%	0.0422	硫酸	0%	0.0403
	1%	0.0531		1%	0.0488
	2%	0.0511		2%	0.0461
	3%	0.0502		3%	0.0448
	5%	0.0492		5%	0.0445

由表 3 和表 4 验证结果可知，不论是盐酸还是硫酸介质，随着介质酸度的增大，盐酸介

质中钙的吸光度呈现逐步下降的趋势，因此，实验中既要考虑样品溶解所需要一定的酸度，也需要考虑酸度增加对钙吸光度的影响，因此工作曲线溶液中加入与分析试液基本一致的酸。

4、 镧盐（铈盐）溶液加入量的选择

在两组 50mL 容量瓶中分别加入 12.5 mL 的铝基体溶液（20mg/mL）用于基体匹配，然后再加入 1.00mL 的钙标准溶液（50μg/mL），分别加入 8mL 盐酸和 10mL 硫酸，分别加入不同体积的镧盐溶液（50g/L）或铈盐溶液（100g/L），定容，使系列溶液摇匀后上机测试，考察镧盐或铈盐对 1μg/mL 钙吸光度的影响，结果如下：

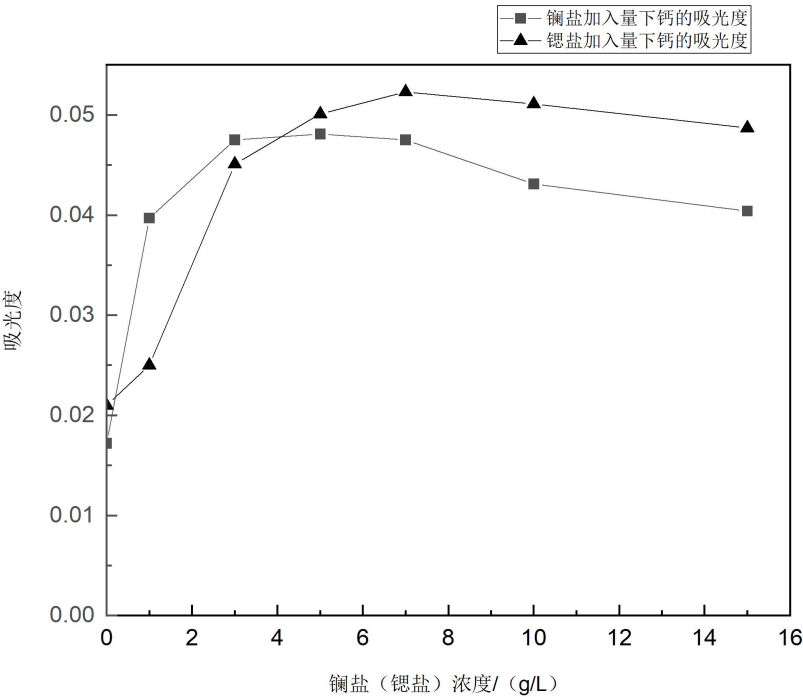


图 2 溶液中镧盐（铈盐）浓度对钙吸光度的影响

从图 2 可以看出：在 Al 基体存在下，当不加入镧盐溶液时，1μg/mL 钙的吸光度明显很低，这是由于溶液中存在大量铝基体所造成的，随着加入镧盐（铈盐）溶液浓度的增大，1μg/mL 钙的吸光度逐渐上升并在镧盐溶液浓度为 3~5g/L 时基本平稳，1μg/mL 钙的吸光度逐渐上升并在铈盐溶液浓度为 5~10g/L 时基本平稳。随着镧盐（铈盐）溶液加入量继续增大，钙的吸光度又急剧下降。因此，在实验中镧盐（铈盐）溶液的加入量不是越大越好。因此，在实验溶液中加入 5 mL 镧盐溶液即可保持镧盐溶液为 5 g/L，加入 5mL 铈盐溶液可保持铈盐溶液为 10g/L。

贵州省分析测试院分别对镧盐、铈盐加入量进行了验证，结果见图 3 和图 4 所示。

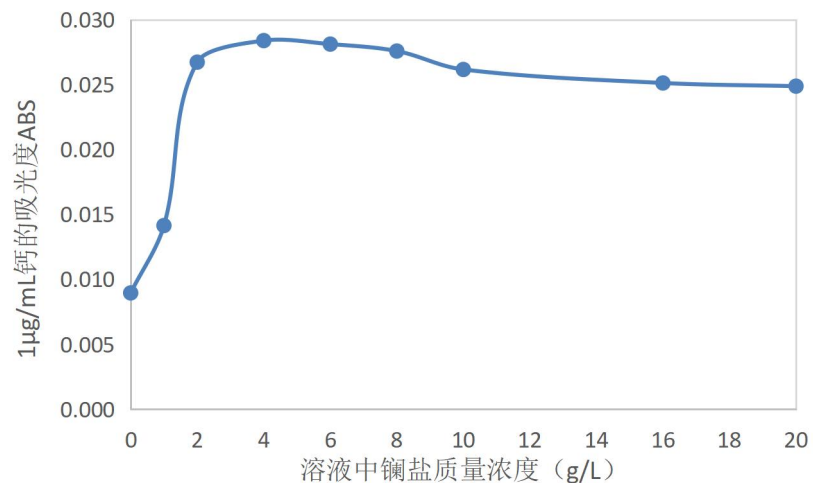


图3 溶液中铈盐浓度对钙吸光度的影响（贵州院验证结果）

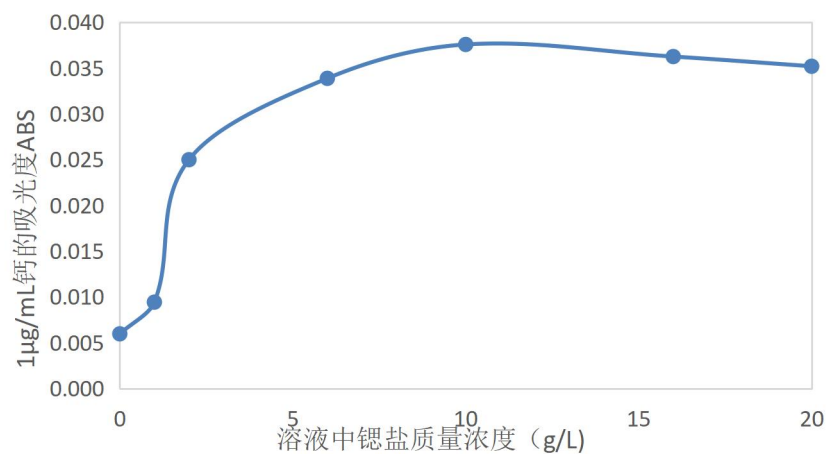


图4 溶液中铈盐浓度对钙吸光度的影响（贵州院验证结果）

昆明冶金研究院对铈盐溶液加入量进行了验证，结果见图5。

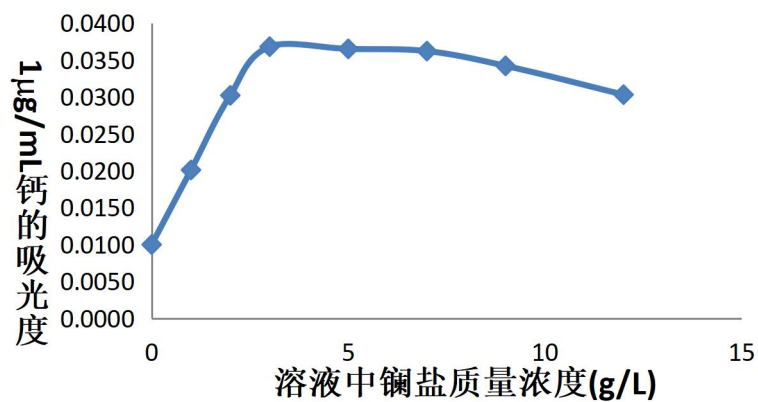


图5 溶液中铈盐浓度对钙吸光度的影响（昆明冶金验证结果）

5、铝基体的影响

氧化铝溶解后，以大量的铝离子形式存在溶液中。本实验考察了铝基体的变化对钙吸光度的影响。结果见表 5 所示。由表 5 可知：铝基体的存在对吸光度的影响还是很大的，因此在实验中应该基体匹配消除铝基体的影响。

表 5 铝基体对 1μg/mL 钙吸光度的影响

氧化钙的浓度 μ g/mL	铝基体浓度 μ g/mL	铝基体加入量 mL	吸光度 Abs
1.00	1000	2.5	0.0531
	2000	5.0	0.0522
	3000	7.5	0.0511
	4000	10	0.0495
	5000	12.5	0.0492

贵州省分析测试院和昆明冶金研究院分别做了铝基体对氧化钙吸光度的影响，结果见表 6 和表 7 所示。

表 6 铝基体对 1 μ g/mL 钙吸光度的影响（贵州院验证结果）

氧化钙的浓度 μ g/mL	铝基体浓度 μg/mL	铝基体加入量 mL	吸光度 Abs
1.00	1000	2.5	0.0398
	2000	5.0	0.0391
	3000	7.5	0.0386
	4000	10	0.0368
	5000	12.5	0.0362

表 7 铝基体对 1 μ g/mL 钙吸光度的影响（昆明冶金验证结果）

氧化钙的浓度 μ g/mL	铝基体浓度 μ g/mL	铝基体加入量 mL	吸光度 Abs
1.00	1000	2.5	0.0545
	2000	5.0	0.0532
	3000	7.5	0.0518

	4000	10	0.0502
	5000	12.5	0.0480

贵州省分析测试院和昆明冶金研究院做的铝基体对钙吸光度的影响与主编单位一致。随着铝基体浓度的增加，钙的吸光度逐渐减小。因此，在试验中，应进行铝基体匹配消除铝基体对钙吸光度的影响。

6、共存离子的影响

氧化铝溶解后，除了大量的铝离子形式存在溶液中，其中还有少量的硅、铁、钠、钾、锂等微量元素。本实验考察了共存离子对钙吸光度的影响。结果见表 8 所示。

表 8 共存离子对 1 $\mu\text{g/mL}$ 钙吸光度的影响

最大共存离子浓度 $\mu\text{g/mL}$	吸光度 Abs
1.00 $\mu\text{g/mL}$ SiO_2	0.0491
0.5 $\mu\text{g/mL}$ Fe_2O_3	0.0492
15.00 $\mu\text{g/mL}$ Na_2O	0.0488
5.00 $\mu\text{g/mL}$ CaO	0.0492
1.00 $\mu\text{g/mL}$ SiO_2 +0.5 $\mu\text{g/mL}$ Fe_2O_3 +15.00 $\mu\text{g/mL}$ Na_2O +5.00 $\mu\text{g/mL}$ CaO	0.0492

从表 8 的结果可以看出：共存离子的存在基本不影响钙吸光度，因此，实验过程中工作曲线绘制不再加入共存离子。

贵州省分析测试院和昆明冶金研究院分别对共存离子的影响进行了验证，结果见表 9 和表 10 所示。

表 9 共存离子对 1 $\mu\text{g/mL}$ 钙吸光度的影响（贵州院验证结果）

最大共存离子浓度 $\mu\text{g/mL}$	吸光度 Abs
1.00 $\mu\text{g/mL}$ SiO_2	0.0366
0.5 $\mu\text{g/mL}$ Fe_2O_3	0.0362
15.00 $\mu\text{g/mL}$ Na_2O	0.0365
5.00 $\mu\text{g/mL}$ CaO	0.0363
1.00 $\mu\text{g/mL}$ SiO_2 +0.5 $\mu\text{g/mL}$ Fe_2O_3 +15.00 $\mu\text{g/mL}$ Na_2O +5.00 $\mu\text{g/mL}$ CaO	0.0364

表 10 共存离子对 1 μ g/mL 钙吸光度的影响（昆明冶金验证结果）

最大共存离子浓度 μ g/mL	吸光度 Abs
1.00 μ g/mL SiO ₂	0.0538
0.5 μ g/mL Fe ₂ O ₃	0.0540
15.00 μ g/mL Na ₂ O	0.0555
5.00 μ g/mL CaO	0.0544
1.00 μ g/mL SiO ₂ +0.5 μ g/mL Fe ₂ O ₃ +15.00 μ g/mL Na ₂ O+5.00 μ g/mL CaO	0.0548

贵州省分析测试院和昆明冶金研究院对共存离子的影响验证结果与主编单位一致，共存离子存在对钙吸光度的影响基本可以忽略。

7、工作曲线与检出限

采用溶样方法 I 时，移取 0mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 钙标准溶液(50 μg/mL)置于一组 50mL 容量瓶中，加入 12.5 mL 铝基溶液(20mg/mL)，5mL 氯化锶溶液，用水稀释至刻度，混匀。

采用溶样方法 II 时，移取 0mL、0.25mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 钙标准溶液(50 μg/mL)置于一组 50mL 容量瓶中，加入 12.5 mL 铝基溶液(20mg/mL)，10mL 硫酸和 5mL 氧化镧溶液，用水稀释至刻度，混匀。

按照实验方法分别测试系列标准溶液吸光度，以钙标准溶液浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线，见图 6 和图 7 所示。在最佳仪器工作条件下，分别对空白溶液连续测试 11 次，将测定结果标准偏差的 3 倍作为方法的检出限，其氧化钙的检出限分别为：0.045μg/mL 和 0.052μg/mL。将测定结果标准偏差的 10 倍作为测量的检出限，其氧化钙检出下限分别为 0.135μg/mL 和 0.156 μg/mL。根据称样量和定容体积，换算为氧化钙质量分数分别为 0.0027%和 0.0032%。

贵州省分析测试院对溶样方法 I 和溶样方法 II 进行了检出限试验，其氧化钙的检出限分别为：0.042 μg/mL、0.058 μg/mL。将测定结果标准偏差的 10 倍作为测量的检出限，其氧化钙检出下限为 0.193 μg/mL、0.141μg/mL。根据称样量和定容体积，换算为氧化钙质量分数分别为 0.0039%和 0.0028%。

昆明冶金研究院对溶样方法 I 和溶样方法 II 进行了检出限试验，其氧化钙的检出限分

别为 0.058μg/mL 、0.062μg/mL。 将测定结果标准偏差的 10 倍作为测量的检出限，其氧化钙检出下限分别为 0.193μg/mL 和 0.208μg/mL。根据称样量和定容体积，换算为氧化钙质量分数分别为 0.0039%和 0.0041%。

因此，在标准中将该方法的氧化钙测量下限定为 0.0050%。

8、特征浓度的确认

本标准采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法进行氧化铝中氧化钙含量的测定，与原标准采用一氧化二氮-乙炔火焰测定不同。因此，对原子吸收光谱仪的特征浓度进行了确认，即在与测量溶液基体相一致时，原子吸收光谱仪产生 1%吸收或 0.0044 吸光度所对应的浓度，主编单位和验证单位所得出的特征浓度结果见表 11。为了保证测试结果能达到上述检出限，考虑各实验室仪器能力，规定原子吸收光谱仪的特征浓度应不大于 0.50μg/mL。

表 11 特征浓度

测试单位	中铝检测	昆明冶金	贵州院
特征浓度（μg/mL）	0.10	0.10	0.30

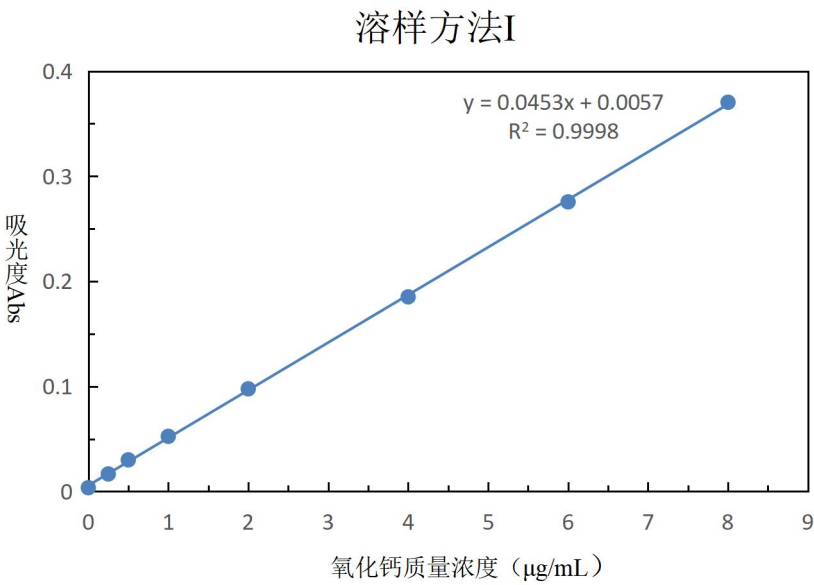


图 6 溶样方法 I 工作曲线

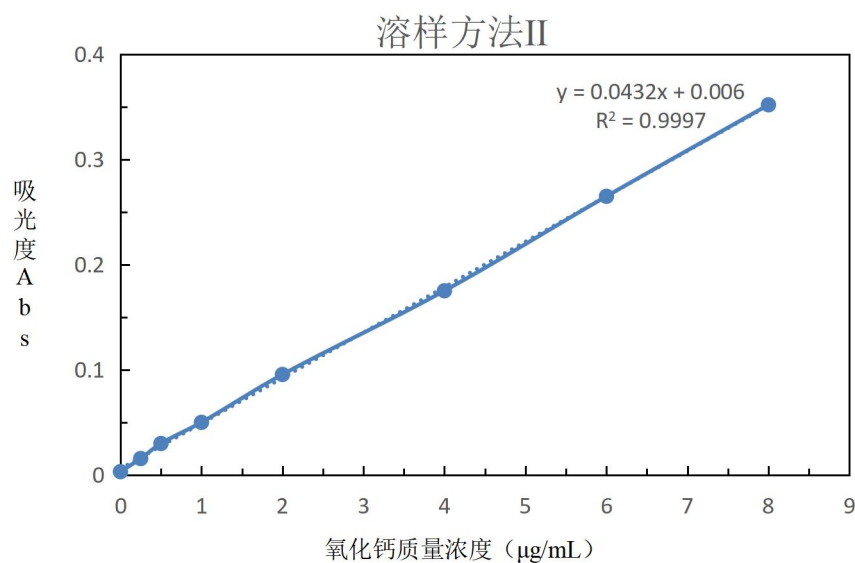


图 7 溶样方法Ⅱ工作曲线

8、精密度实验

根据氧化铝样品中氧化钙的不同含量，对 AO-1、AO-2、AO-3、AO-4、AO-5 试样进行精密度试验，分别测定 11 次，结果见表 12。

表 12-1 精密度试验（微波消解溶样法）

样品名称	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5
含量范围	0.0050~0.010	0.010~0.020	0.020~0.050	0.050~0.10	0.10~0.15
测定值 /%	0.0089	0.015	0.041	0.089	0.131
	0.0095	0.017	0.040	0.091	0.132
	0.0097	0.017	0.039	0.095	0.123
	0.0088	0.017	0.041	0.091	0.112
	0.0091	0.017	0.042	0.091	0.131
	0.010	0.016	0.039	0.088	0.123
	0.010	0.017	0.040	0.095	0.129
	0.0092	0.016	0.038	0.093	0.114
	0.0089	0.017	0.042	0.095	0.121
	0.0085	0.015	0.041	0.089	0.126
	0.0087	0.016	0.039	0.091	0.121
平均值 /%	0.0088	0.016	0.040	0.090	0.126
SD/%	0.0001	0.0007	0.0014	0.0014	0.0071
RSD/%	1.61	4.56	3.54	1.57	5.61

表 12-2 精密度试验（密闭溶样器溶解法）

样品名称	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5
含量范围	0.010~0.020	0.020~0.050	0.050~0.10	0.10~0.15	0.10~0.15
测定值 /%	0.0091	0.017	0.042	0.095	0.131
	0.0091	0.016	0.043	0.093	0.124
	0.0095	0.018	0.042	0.095	0.121
	0.0088	0.018	0.042	0.089	0.114
	0.0087	0.017	0.039	0.095	0.121
	0.0091	0.017	0.039	0.095	0.122
	0.0087	0.016	0.041	0.096	0.127
	0.0093	0.015	0.041	0.095	0.125
	0.0087	0.015	0.041	0.095	0.121
	0.0091	0.016	0.040	0.097	0.116
	0.0095	0.015	0.038	0.088	0.121
平均值 /%	0.0093	0.016	0.040	0.0915	0.126
SD/%	0.0003	0.0014	0.0028	0.0049	0.0071
RSD/%	3.04	8.84	7.07	5.41	5.61

9、正确度实验

分别采用 AAS 法、ICP-AES 法和 XRF 法对氧化铝标准样品 GAO-2、GAO-4 和 GAO-8 进行准确度验证，验证结果如表 13 所示。

表 13 准确度实验与比对实验

样品名称	CaO 的质量分数			
	AAS 法	ICP-AES 法	XRF 法	标准值
GAO-2	0.011	0.012	0.013	0.012
GAO-4	0.045	0.043	0.045	0.044
GAO-8	0.080	0.080	0.081	0.081

根据对氧化铝测定范围的确定、样品溶解方法、介质酸及酸度的选择、镧盐溶液加入量等研究，确定了最佳分析条件，采用火焰原子吸收光谱法对氧化铝样品中不同含量的氧化钙样品测定，通过精密度实验和准确度实验可以看出：该方法的精密度好、准确度高。

4 家实验室对主编单位提供的 5 个样品，按照试验方法进行测定得到精密度数据具体结果见附录 B, 统计结果见表 14 如下：

表 14-1 5 家实验室精密度数据统计（微波消解法）

实验室名称	样品名称及含量范围				
	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5
	0.0050~ 0.010	0.010~ 0.020	0.020~ 0.050	0.050~ 0.10	0.10~ 0.15
1-郑研院	0.0088	0.0155	0.0400	0.0900	0.126
2-中铝（郑州）	0.0100	0.0180	0.0410	0.0920	0.120
3-贵州院	0.0089	0.0173	0.0386	0.0860	0.126
4-昆明冶金	0.0097	0.0163	0.0367	0.0951	0.110
5-中铝山西新材料	0.0090	0.0160	0.0390	0.0890	0.126
平均值	0.0089	0.0158	0.0395	0.0895	0.126
SD/%	0.0001	0.0004	0.0007	0.0007	0.000
标准偏差的平方	2.00E-08	1.25E-07	5.00E-07	5.00E-07	0.000

表 14-2 5 家实验室精密度数据统计（密闭溶样器法）

实验室名称	样品名称及含量范围				
	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5
	0.010~ 0.020	0.020~ 0.050	0.050~ 0.10	0.10~ 0.15	0.10~ 0.15
1-郑研院	0.0093	0.0160	0.040	0.0915	0.126
2-中铝（郑州）	0.0100	0.0190	0.043	0.0970	0.130
3-贵州院	0.0090	0.0165	0.038	0.0853	0.121
4-昆明冶金	0.0099	0.0165	0.037	0.0962	0.112
5-中铝中州	0.0090	0.0190	0.040	0.0890	0.117
6-中铝山西新材料	0.0090	0.0190	0.040	0.0890	0.117
平均值	0.0092	0.0175	0.040	0.0903	0.122
SD/%	2.12E-04	2.12E-03	0.00E+00	1.77E-03	6.36E-03
标准偏差的平方	4.50E-08	4.50E-06	0.00E+00	3.13E-06	4.05E-05

依据 GB/T 6379.2-2004 的要求对 5 家实验室在不同水平上的分析数据进行统计，对离群值（数值后以*表示）和歧离值（数值后以**表示）进行舍去后，对不同元素不同水平的数据计算重复性方差与实验室间方差和再现性方差，从而确定了方法的重复性限与再现性限。见表 15。

表 15-1 重复性限与再现性限确定（微波消解法）

实验室名称	样品名称及含量范围				
	AO-1	AO-2	AO-3	AO-4	AO-5
	0.0050~0.010	0.010~ 0.020	0.020~ 0.050	0.050~ 0.10	0.10~ 0.15
1-郑研院	0.0001	0.0007	0.0014	0.0014	0.0071

2-中铝（郑州）	0.001	0.001	0.002	0.003	0.01
3-贵州院	0.0004	0.00063	0.0006	0.0009	0.001
4-昆明冶金	0.00032	0.000519	0.000544	0.00333	0.00379
5-中铝山西新材料	0.0003	0.0008	0.0011	0.0009	0.0061
重复性方差的平方	9.98109E-08	2.04092E-07	5.72068E-07	1.72428E-06	1.47327E-05
重复性方差	0.000315929	0.000451765	0.000756352	0.00131312	0.003838315
重复性方差 Sr_j	1.37E-06	2.81E-06	7.87E-06	2.37E-05	2.03E-04
实验室间方差 SL_j 的平方	1.16E-07	2.37E-07	6.63E-07	2.00E-06	1.71E-05
再现性方差 SR_j 的平方	2.16E-07	4.41E-07	1.24E-06	3.72E-06	3.18E-05
再现性方差	4.64E-04	6.64E-04	1.11E-03	1.93E-03	5.64E-03
重复性限 (2.8* Sr_j)	0.0009	0.0013	0.0021	0.0037	0.011
再现性限 (2.8* SR_j)	0.0013	0.0019	0.0031	0.0054	0.016

表 15-2 重复性限与再现性限确定（密闭溶样器法）

实验室名称	样品名称及含量范围				
	A0-1	A0-2	A0-3	A0-4	A0-5
	0.010~0.020	0.020~0.050	0.050~0.10	0.10~0.15	0.10~0.15
1-郑研院	0.0003	0.0014	0.0028	0.0049	0.0071
2-中铝（郑州）	0.001	0.001	0.002	0.003	0.008
3-贵州院	0.0003	0.0005	0.0007	0.0013	0.0023
4-昆明冶金	0.0004	0.0006	0.0006	0.0029	0.0049
5-中铝中州	0.001	0.001	0.002	0.002	0.006
6-中铝山西新材料	0.0002	0.0008	0.0016	0.0037	0.005
重复性方差的平方	1.77E-07	4.14E-07	1.53E-06	4.35E-06	1.63E-05
重复性方差 Sr_j	4.21E-04	6.44E-04	1.24E-03	2.09E-03	4.04E-03
Sd_j 的平方	2.33E-06	5.70E-06	2.11E-05	5.98E-05	2.24E-04
实验室间方差 SL_j 的平方	1.96E-07	4.80E-07	1.78E-06	5.04E-06	1.89E-05
再现性方差 SR_j 的平方	3.73E-07	8.95E-07	3.31E-06	9.39E-06	3.52E-05

再现性方差 SR _j	6.11E-04	9.46E-04	1.82E-03	3.06E-03	5.93E-03
重复性限 (2.8*SR _j)	0.0012	0.0018	0.0035	0.0058	0.011
再现性限 (2.8*SR _j)	0.0017	0.0026	0.0051	0.0086	0.017

四 标准中如涉及专利，应由明确的知识产权说明

无。

五 预期达到的社会效益等情况

（一）项目的必要性简述

铝是当今最为重要的有色金属之一，也是用量最大的有色金属，随着铝的应用领域不断扩展，国民经济各领域各行业对铝的需求将持续增长，氧化铝作为电解铝的原材料，近年来全球氧化铝产量也随着其应用需求快速增长，2021 年全球氧化铝产量达 138122 千吨，较 2020 年增加了 5044 千吨，同比增长 3.79%。我国氧化铝产业在“十一五”期间得到了快速发展，尽管在“十二五”期间氧化铝产能有所过剩，但是随着国家战略的调整，以及氧化铝在我国化工、陶瓷、医药、电子、机械等行业的广泛应用，市场对氧化铝需求量仍有较大的增长空间，我国氧化铝产量也处在不断增加的趋势，目前，我国已是全球最大的氧化铝生产国和消费国。

氧化铝中的杂质元素含量不仅对原铝质量、电解效率、能耗等产生重要影响，而且在电子、医药、化工等行业应用中对其产品质量也有严格要求。先后有 GB/T 24487-2022《氧化铝》、GB/T 15154-1994《电子陶瓷用氧化铝粉体材料》、GB/T 39201-2020《高铝粉煤灰提取氧化铝技术规范》、GB/T 26824-2011《纳米氧化铝》、YS/T 803-2012《冶金级氧化铝》、YS/T 89-2011《煅烧型 α 氧化铝》、SN/T 2044-2008《纳米氧化铝检验规程》等多项相关产品标准对其氧化铝产品质量提出了要求。

其中氧化钙含量的准确测定对氧化铝产品质量有重要的影响。在氧化铝产品标准 GB/T 24487-2022 中明确规定了氧化铝中主要杂质成分如二氧化硅、三氧化二铁、氧化钠、氧化钙的含量。该产品标准相比较于 2009 版，增加了氧化钙含量的要求。可见氧化钙含量对氧化铝产品质量控制具有重要的意义。

（二）项目的可行性简述

火焰原子吸收光谱法是测定氧化钙含量的一种经典方法，具有精密度好、准确度高的优点。同时微波消解溶样方法也已经在各大实验室中广泛应用，具有溶样速度快，易操作，样品不易污染等优点。本次修订将这 2 方面内容结合起来，确定空气-乙炔火焰测定氧化钙的

含量，试验证明，该方法具有很好的操作性和可行性。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

本次修订意义：（1）依据当今氧化铝产品质量要求和国家安全环保等要求，修改原标准中一氧化氮使用，使分析标准真正起到规范、引领的指导作用，为当今氧化铝产品服务；（2）修改了铝基体配制过程中一些对环境不友好的操作问题，在保证准确度的基础上，为一线操作人员减少操作难度；（3）原标准的编辑性文本修改也将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的情况

本标准是对 GB/T 6609.13-2004 《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 13 部分：火焰原子吸收光谱法测定氧化钙含量》的修订，原标准非等效采用的 ISO 2069:1976 《主要用于铝生产的氧化铝 钙含量的测定 火焰原子吸收法》已废止，未查到其他相关标准。该标准修订前后主要技术的变化见表 16。经过各项指标对比，修订后在所用助燃气体、溶样方法、精密度等方面具有更强的先进性、科学性、适用性和实用性，满足了当前国内外氧化铝中氧化钙含量测定的需求，整体达到国际先进水平。

表 16 主要技术指标对比

对比项目	GB/T 6609.13-2004	GB/T 6609.13-202X	对比分析
原子吸收火焰类型	一氧化二氮-乙炔火焰	空气-乙炔火焰	一氧化二氮属于危险化学品，购买和使用均需要办理危险化学品许可证，几乎所有实验室均无法满足；相对来说，空气-乙炔可满足大部分实验室需求。
溶样方法	聚四氟密闭溶样器	1、聚四氟密闭溶样器 2、微波消解法	增加了微波消解溶样法，增加了不同实验室需求，提高了分析效率。
精密度	1、给出的方法重复性	1、给出的方法重复性限	重复性限与再现性限

	限不能涵盖测定范围 2、以允许差表示实验 室间的差异	可以涵盖测定范围 2、以再现性限表示实验 室间的差异	给出更合理、实用性 更强。
--	----------------------------------	----------------------------------	------------------

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

本标准所规定的内容，完全满足国家法规要求。

八 重大分歧意见的处理经过和依据

无

九 标准性质的建议说明

本标准为 GB/T 6609《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》的一部分，建议本部分为推荐性国家标准。

十 贯彻标准的要求和措施建议

- 1.本标准属于推荐性国家标准，本标准起草单位后续会组织相关培训，对标准进行解读与培训；首先参编单位可获得相应的标准文本，随后可以在全行业进行宣传贯彻。
- 2.给相关的第三方质量检验、质量控制部门提供文本标准资料，使其充分了解并掌握标准中的检测方法，做好示范性和推荐工作，同时在检验实践中及时发现问题，提出相关意见，不断提高修改完善，更好为铝行业发展服务。
- 3.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 GB/T 6609.13-2004 。

十二 其他应予说明的事项

无

《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法》国家标准编制小组