



中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.19—2020
代替 GB/T 20975.19—2008

铝及铝合金化学分析方法 第 19 部分：锆含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—
Part 19: Determination of zirconium content

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为 37 部分：

- 第 1 部分：汞含量的测定；
- 第 2 部分：砷含量的测定；
- 第 3 部分：铜含量的测定；
- 第 4 部分：铁含量的测定；
- 第 5 部分：硅含量的测定；
- 第 6 部分：镉含量的测定；
- 第 7 部分：锰含量的测定；
- 第 8 部分：锌含量的测定；
- 第 9 部分：锂含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 10 部分：锡含量的测定；
- 第 11 部分：铅含量的测定；
- 第 12 部分：钛含量的测定；
- 第 13 部分：钒含量的测定；
- 第 14 部分：镍含量的测定；
- 第 15 部分：硼含量的测定；
- 第 16 部分：镁含量的测定；
- 第 17 部分：锶含量的测定；
- 第 18 部分：铬含量的测定；
- 第 19 部分：钴含量的测定；
- 第 20 部分：镓含量的测定 丁基罗丹明 B 分光光度法；
- 第 21 部分：钙含量的测定；
- 第 22 部分：铍含量的测定；
- 第 23 部分：铈含量的测定；
- 第 24 部分：稀土总含量的测定；
- 第 25 部分：元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 26 部分：碳含量的测定 红外吸收法；
- 第 27 部分：铈、镧、钕含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 28 部分：钴含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 29 部分：钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第 30 部分：氢含量的测定 加热提取热导法；
- 第 31 部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 32 部分：铋含量的测定；
- 第 33 部分：钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 34 部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 35 部分：钨含量的测定 硫氰酸盐分光光度法；
- 第 36 部分：银含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 37 部分：铌含量的测定。

本部分为 GB/T 20975 的第 19 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 20975.19—2008《铝及铝合金化学分析方法 第 19 部分：锆含量的测定》。与 GB/T 20975.19—2008 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 增加了标准使用安全警示；
- 修改了二甲酚橙分光光度法的测定范围，由 0.040%~0.50% 修改为 0.010%~1.00%（见第 1 章，2008 年版的第 1 章）；
- 增加了“规范性引用文件”（见第 2 章）；
- 增加了“术语和定义”（见第 3 章）；
- 增加了分析使用试剂和水的要求（见 4.2 和 5.2）；
- 修改了二甲酚橙分光光度法的精密度（见 4.7，2008 年版的第 8 章）；
- 删除了“偶氮肿Ⅲ分光光度法”（见 2008 年版的方法二 偶氮肿Ⅲ分光光度法）；
- 增加了“Na₂EDTA 滴定法”（见第 5 章）；
- 增加了“试验报告”（见第 6 章）。

本部分由中国有色金属工业协会提出。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分起草单位：中铝郑州有色金属研究院有限公司、广东省工业分析测试中心、有色金属技术经济研究院、东北轻合金有限责任公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、中铝矿业有限公司、辽宁忠旺集团有限公司、河北四通新型金属材料股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、山东兖矿轻合金有限公司、有研亿金新材料有限公司。

本部分主要起草人：彭展、赵淋、张永进、黄葡英、席欢、周兵、喻星、袁霄、艾蓁、曲凤娇、匡玉云、刘艳花、刘朝方、曹艳伟、王韧、李伟、贺文秀。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6987.19—1986、GB/T 6987.19—2001；
- GB/T 20975.19—2008。

铝及铝合金化学分析方法

第 19 部分：锆含量的测定

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

GB/T 20975 的本部分规定了二甲酚橙分光光度法和 Na_2EDTA 滴定法测定铝及铝合金中锆含量。

本部分适用于铝及铝合金中锆含量的仲裁测定。二甲酚橙分光光度法测定范围:0.010%~1.00%; Na_2EDTA 滴定法测定范围:2.50%~18.00%。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 8005.2 铝及铝合金术语 第 2 部分:化学分析

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

GB/T 8005.2 界定的术语和定义适用于本文件。

4 二甲酚橙分光光度法



4.1 方法提要

试料用盐酸和过氧化氢溶解,在高氯酸介质中,加入二甲酚橙显色后,于分光光度计波长 535.0 nm 处,测量其吸光度,以此测定锆含量。

4.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室二级水。

4.2.1 纯铝($w_{\text{Al}} \geq 99.99\%$, $w_{\text{Zr}} \leq 0.001\%$)。

4.2.2 盐酸($\rho = 1.19 \text{ g/mL}$)。

4.2.3 过氧化氢($\rho = 1.10 \text{ g/mL}$)。

4.2.4 盐酸(1+1)。

4.2.5 高氯酸 [$c(\text{HClO}_4) = 6.5 \text{ mol/L}$]:移取 275 mL 高氯酸(70.0%~72.0%),以水稀释至 500 mL,混匀(必要时标定)。

4.2.6 二甲酚橙溶液(1 g/L),贮于棕色瓶中,必要时过滤。

4.2.7 苦杏仁酸溶液(150 g/L),过滤后使用。

4.2.8 洗涤液:1 000 mL 水溶液中含有 20 mL 盐酸(4.2.2)及 50 g 苦杏仁酸,过滤后使用。

4.2.9 锆标准贮存溶液($\rho_1 \approx 1 \text{ mg/mL}$):

- 配制:称取 1.77 g 氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)置于 400 mL 烧杯中,加入 100 mL 水及 166 mL 盐酸(4.2.4)溶解,移入 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 约含 1 mg 锆。
- 标定:移取 50.00 mL 锆标准贮存溶液(V_1)于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(4.2.2),加热至近沸,加入 50 mL 苦杏仁酸溶液(4.2.7),充分搅拌,置于 80 °C 的电热恒温水浴锅中,保温 30 min 后,取出冷却。用中速滤纸过滤,用洗涤液洗净烧杯,将沉淀全部转移到滤纸上,用洗涤液洗涤沉淀 6 次~8 次,将滤纸及沉淀置于已恒重的铂坩埚中,烘干,灰化,再放入 1 000 °C 高温炉中灼烧 2 h~3 h,取出,放入干燥器中冷却 30 min 后称量(m_1)。
- 计算:按照式(1)计算锆标准贮存溶液的质量浓度 ρ_1 :

$$\rho_1 = \frac{0.740\ 3 \times m_1}{V_1}$$

.....(1)

式中:

- 0.740 3——二氧化锆换算为锆的系数;
- m_1 ——灼烧后的二氧化锆量,单位为毫克(mg);
- V_1 ——移取的锆标准贮存溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留三位有效数字。数值修约执行 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3。

4.2.10 锆标准溶液 A:移取适量已标定好的锆标准贮存溶液(4.2.9)(25.00 mL 左右)于 250 mL 容量瓶中,加入 75 mL 盐酸(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 锆。

4.2.11 锆标准溶液 B:移取 50.00 mL 锆标准溶液 A(4.2.10)于 250 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸(4.2.4),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.02 mg 锆。

4.3 设备和仪器

- 4.3.1 高温炉(1 000 °C ± 20 °C)。
- 4.3.2 电热恒温水浴锅。
- 4.3.3 分光光度计。

4.4 试样


将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

按表 1 称取质量(m_2)的试样(4.4),精确至 0.000 1 g。

表 1

 锆的质量分数 w_{Zr} %	试料质量 m_2 g
0.010~0.050	1.00
>0.050~0.50	0.50
>0.50~1.00	0.25

4.5.2 平行试验

平行做两份试验,取其平均值。

4.5.3 空白试验

按表 1 称取纯铝(4.2.1)代替试料(4.5.1),随同试料做空白试验。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入总量为 25 mL 盐酸(4.2.4),待剧烈反应停止后,加入 1 mL 过氧化氢(4.2.3),缓慢加热至试样完全溶解,煮沸分解过量的过氧化氢,冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶(V_2)中,用水稀释至刻度,混匀。用中速滤纸干过滤。

注:对于试样中硅的质量分数大于 1% 的铝合金试样,用以下方法代替 4.5.4.1 进行:将试样置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中,盖上表皿,加入 10 mL 氢氧化钠溶液(400 g/L),待剧烈反应停止后,滴加 1 mL 过氧化氢(4.2.3),用少量水洗表皿和杯壁,加热蒸至浆状,取下冷却,用约 30 mL 温水冲洗杯壁,缓慢加热使盐类溶解,取下稍冷。加入 40 mL 盐酸(4.2.4),摇匀后,加热至溶液清亮,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶(V_2)中,以水稀释至刻度,混匀,用中速滤纸干过滤。

4.5.4.2 移取 5.00 mL 滤液(V_3)于 100 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 高氯酸(4.2.5),混匀。加入 5.00 mL 二甲酚橙溶液(4.2.6),以水稀释至刻度,混匀。在室温下放置 30 min。

4.5.4.3 将部分试液移入 1 cm 吸收池中,以空白试验溶液为参比,在分光光度计波长 535 nm 处,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的铅量(m_3)。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 按表 1 称取纯铝(4.2.1),按 4.5.4.1 制备铝基体溶液。

4.5.5.2 移取 5.00 mL 铝基体溶液(4.5.5.1)于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL 铅标准溶液 B(4.2.11),加入 10.0 mL 高氯酸(4.2.5),混匀。加入 5.00 mL 二甲酚橙溶液(4.2.6),以水稀释至刻度,混匀。放置 30 min。

4.5.5.3 将部分系列标准溶液移入 1 cm 吸收池中,以工作曲线的“零”浓度溶液为参比,于分光光度计波长 535 nm 处,测量其吸光度。以铅量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4.6 试验数据处理

铅含量以铅质量分数 w_{Zr} 计,按式(2)计算:

$$w_{Zr} = \frac{m_3 V_2 \times 10^{-3}}{V_3 m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_3 ——从工作曲线上查得试液的铅量,单位为毫克(mg);

V_2 ——试液总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——移取试液体积,单位为毫升(mL);

m_2 ——试料的质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。数值修约执行 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两个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

的绝对差值不超过重复性限 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

$w_{Zr}/\%$	0.014	0.040	0.20	0.42	0.94
$r/\%$	0.001	0.003	0.01	0.02	0.03

4.7.2 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, 这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限 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者外延法求得。

表 3

$w_{Zr}/\%$	0.014	0.040	0.20	0.42	0.94
$R/\%$	0.002	0.004	0.02	0.03	0.04

5 Na₂EDTA 滴定法

5.1 方法提要

试料用盐酸和过氧化氢溶解, 在强酸介质中, 锆与 EDTA 作用生成稳定的络合物。用甲基百里酚蓝作指示剂, 在 0.8 mol/L~1.5 mol/L 盐酸浓度并在煮沸状态下, 用 Na₂EDTA 标准滴定溶液趁热滴定锆, 以此测定锆含量。

铅定量干扰测定结果, 样品中含有铅从滴定结果中扣除。

5.2 试剂

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和实验室三级水。

5.2.1 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)。

5.2.2 盐酸($\rho=1.19$ g/mL)。

5.2.3 盐酸(1+1)。

5.2.4 氯化亚锡溶液(100 g/L): 称取 5 g 氯化亚锡于 250 mL 烧杯中, 加入 15 mL 盐酸(5.2.2), 微热溶解, 冷却, 用水稀释至 50 mL, 现用现配。

5.2.5 苦杏仁酸溶液(150 g/L), 过滤后使用。

5.2.6 苦杏仁酸洗涤液: 1 000 mL 水溶液中含有 20 mL 盐酸(5.2.2)及 50 g 苦杏仁酸。过滤后使用。

5.2.7 锆标准溶液($\rho_0 \approx 2$ mg/mL):

——配制: 称取 3.53 g 氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)置于 400 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水及 50 mL 盐酸(5.2.3)溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 约含 2 mg 锆。

——标定: 移取 25.00 mL 锆标准溶液(V_0)于 300 mL 烧杯中, 加入 30 mL 盐酸(5.2.2), 加热至近沸, 加入 50 mL 苦杏仁酸溶液(5.2.5), 充分搅拌, 置于 80 °C 的恒温水浴锅中, 保温 30 min 后; 取出冷却。用中速滤纸过滤, 用苦杏仁酸洗涤液(5.2.6)洗净烧杯, 将沉淀全部转移到滤纸上, 用苦杏仁酸洗涤液(5.2.6)洗涤沉淀 6 次~8 次, 将滤纸及沉淀置于已恒重的铂坩埚中, 烘干,

灰化,再放入 1 000 ℃高温炉中灼烧 2 h~3 h,取出,放入干燥器中冷却 30 min 后称量(m_0)。

——计算:按照式(3)计算锆标准溶液的实际质量浓度 ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{m_0 \times 0.740\ 3}{V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——灼烧后的二氧化锆量,单位为毫克(mg);

V_0 ——移取锆标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留三位有效数字。数值修约执行 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3。

5.2.8 乙二胺四乙酸二钠(Na_2EDTA)标准滴定溶液($c_1 \approx 0.01\text{ mol/L}$):

——配制:称取 3.7 g EDTA 置于 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 热水溶解,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

——标定:移取 10.00 mL 锆标准溶液(V_4)于 300 mL 锥形瓶中,加入 9.5 mL 盐酸(5.2.2),加水使溶液体积约 100 mL,混匀,加热至沸,取下,加入约 0.2 g 甲基百里酚蓝指示剂(5.2.9),趁热用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(5.2.8)滴定至溶液从蓝色变为亮黄色,再将溶液加热至沸,如溶液出现蓝色则继续滴定至亮黄色,直至加热至沸后溶液亮黄色保持不变为终点,记录消耗的 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积(V_5)。

——计算:按式(4)计算 Na_2EDTA 标准滴定溶液的实际浓度 c_1 :

$$c_1 = \frac{\rho_0 V_4}{V_5 \times 91.22} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ_0 ——锆标准溶液的质量浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_4 ——移取锆标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——滴定锆标准溶液所消耗的 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

91.22——锆的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

计算结果保留四位有效数字。数值修约执行 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3。

5.2.9 甲基百里酚蓝指示剂:1 g 甲基百里酚蓝指示剂与 100 g 氯化钠混匀,并研磨成粉末,贮于棕色磨口瓶中。

5.3 试样

将样品加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

5.4 分析步骤

5.4.1 试料



称取质量(m)为 0.50 g 的试样(5.3),精确至 0.000 1 g。

5.4.2 平行试验

平行做两份试验,取其平均值。

5.4.3 测定

5.4.3.1 将试料(5.4.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入总量为 25 mL 盐酸(5.2.3),待剧烈反应停止后,滴加 1 mL 过氧化氢(5.2.1),低温加热至试料完全溶解,(若试料不易溶解,可重复滴加过氧化氢直至试料完全溶解,溶解过程适当补加水,保持溶液体积不小于 25 mL)煮沸分解过量的过氧化氢,冷却,按表 4 移入相应体积容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。按表 4 移取试液于 300 mL 锥形瓶中,补

加盐酸(5.2.2),加水至约 100 mL。

表 4

锆的质量分数 w_{Zr} %	试液总体积 V_6 mL	移取试液体积 V_7 mL	补加盐酸(5.2.2) mL
2.50~5.00	全量	全量	—
>5.00~10.00	100	50.00	5.0
>10.00~18.00	100	25.00	7.0

5.4.3.2 将溶液加热至沸,取下,滴加氯化亚锡溶液(5.2.4)至三价铁黄色褪去,再过量 2 滴。加入约 0.2 g 甲基百里酚蓝指示剂(5.2.9),趁热用 Na_2EDTA 标准滴定溶液(5.2.8)滴定至溶液从蓝色变为亮黄色,再将溶液加热至沸,如溶液出现蓝色则继续滴定至亮黄色,记录消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液(5.2.8)体积(V_8)。

5.5 试验数据处理

锆含量以锆质量分数 w_{Zr} 计,按式(5)计算:

$$w_{Zr} = \frac{c_1 V_8 V_6 \times 91.22 \times 10^{-3}}{V_7 m} \times 100\% - 0.51 \times w_{\text{HF}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- c_1 —— Na_2EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_8 —— 试料溶液消耗 Na_2EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_6 —— 试液总体积,单位为毫升(mL);
- 91.22 —— 锆摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- V_7 —— 移取试液体积,单位为毫升(mL);
- m —— 试料的质量,单位为克(g);
- 0.51 —— 锆质量分数换算为锆质量分数的系数;
- w_{HF} —— 锆质量分数,以质量分数(%)表示。

计算结果表示到小数点后两位。数值修约执行 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3。

5.6 精密度

5.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两个独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限 r ,超过重复性限 r 的情况不超过 5%,重复性限 r 按表 5 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5

$w_{Zr}/\%$	4.98	10.41	15.45
$r/\%$	0.09	0.42	0.78

5.6.2 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

的绝对差值不超过再现性限 R , 超过再现性限 R 的情况不超过 5%, 再现性限 R 按表 6 数据采用线性内插法或者外延法求得。

表 6

$w_{Zr}/\%$	4.98	10.41	15.45
$R/\%$	0.23	0.45	0.89

6 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本部分编号、名称及所用的方法；
- b) 关于识别样品、实验室、分析日期、报告日期等所有的必要的信息；
- c) 以适当的形式表达试验结果；
- d) 试验过程中出现的异常现象；
- e) 审核、批准等人员的签名。
