

中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.19—2008
代替 GB/T 6987.19—2001

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

2008-03-31 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国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》是对 GB/T 6987—2001《铝及铝合金化学分析方法》的修订,本次修订将原标准号 GB/T 6987 改为 GB/T 20975。

GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为 25 个部分:

- 第 1 部分:汞含量的测定 冷原子吸收光谱法
- 第 2 部分:砷含量的测定 钼蓝分光光度法
- 第 3 部分:铜含量的测定
- 第 4 部分:铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法
- 第 5 部分:硅含量的测定
- 第 6 部分:镉含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 7 部分:锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法
- 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 火焰原子吸收光谱法
- 第 12 部分:钛含量的测定
- 第 13 部分:钒含量的测定 苯甲酰苯胺分光光度法
- 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:铈含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- 第 18 部分:铬含量的测定
- 第 19 部分:锆含量的测定
- 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 火焰原子吸收光谱法
- 第 22 部分:铍含量的测定 依莱铬氰兰 R 分光光度法
- 第 23 部分:铈含量的测定 碘化钾分光光度法
- 第 24 部分:稀土总含量的测定
- 第 25 部分:电感耦合等离子体原子发射光谱法

本部分为第 19 部分,对应于 ASTM E34—2002《铝及铝合金化学分析方法》中锆含量测定的部分。本部分与 ASTM E34—2002 的一致性程度为修改采用。

本部分代替 GB/T 6987.19—2001《铝及铝合金化学分析方法 二甲酚橙光度法测定锆量》。

本部分与 GB/T 6987.19—2001 相比主要变化如下:

- 增加了“8.1 重复性”条款;
- 增加了“9 质量保证与控制”条款;
- 增加了“方法二:偶氮胂Ⅲ分光光度法”。

本部分的“方法一:二甲酚橙光度法”为锆含量在 0.04%~0.50%(含 0.04%)范围内的铝及铝合金仲裁方法;“方法二:偶氮胂Ⅲ分光光度法”为锆含量在 0.01%~0.04%(不含 0.04%)范围内的铝及铝合金仲裁方法。

GB/T 20975.19—2008

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归口。

本部分由东北轻合金有限责任公司、中国有色金属工业标准计量质量研究所负责起草。

本部分起草单位：中国铝业股份有限公司郑州研究院。

本部分方法一主要起草人：张元克、路培乾、郭永恒、路霞、席欢、葛立新、朱玉华。

本部分方法二主要起草人：石磊、张洁、赵广开、李瑾、席欢、马存真、范顺科。

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。

铝及铝合金化学分析方法

第 19 部分：锆含量的测定

方法一：二甲酚橙分光光度法

1 范围

本部分规定了铝及铝合金中锆含量的测定方法。

本部分适用于铝及铝合金中锆含量的测定。测定范围：0.040%~0.50%。

2 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 nm 处，测量其吸光度。

3 试剂

3.1 铝(≥99.80%，不含锆)。

3.2 盐酸(ρ1.19 g/mL)。

3.3 过氧化氢(ρ1.10 g/mL)。

3.4 盐酸(1+1)。

3.5 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)。

3.6 二甲酚橙溶液(1 g/L)，贮于棕色瓶中，必要时过滤。

3.7 苦杏仁酸溶液(150 g/L)，过滤后使用。

3.8 洗涤液：1 000 mL 水溶液中含有 20 mL 盐酸(3.2)及 50 g 苦杏仁酸。过滤后使用。

3.9 锆标准贮存溶液。

3.9.1 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(3.4)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 1.0 mg 锆。

3.9.2 标定：移取 50.00 mL 锆标准贮存溶液(3.9.1)于 300 mL 烧杯中，加入 30 mL 盐酸(3.2)，加热至近沸，加入 50 mL 苦杏仁酸溶液(3.7)，充分搅拌，置于 80℃ 的恒温水浴锅中，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℃ 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。

按公式(1)计算锆的浓度：

$$c = \frac{m \times 0.7403}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

c ——锆标准贮存溶液中锆的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

m ——灼烧后的二氧化锆量，单位为毫克(mg)；

V ——移取的锆标准贮存溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.7403——二氧化锆换算为锆的系数。

3.10 锆标准溶液：移取适量已标定好的锆标准贮存溶液(3.9.1) (25.00 mL 左右)于 250 mL 容量瓶中，加入 75 mL 盐酸(3.4)，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 0.1 mg 锆。

3.11 锆标准溶液:移取 50.00 mL 锆标准溶液(3.10)于 250 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸(3.4),用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.02 mg 锆。

4 仪器

4.1 高温炉(1 000℃±20℃)。

4.2 电热恒温水浴锅。

4.3 分光光度计。

5 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6 分析步骤

6.1 试料

称取 0.50 g 试样(5),精确至 0.000 1 g。

6.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

6.3 空白试验

称取 0.50 g 铝(3.1)代替试料(6.1),随同试料做空白试验。

6.4 测定

6.4.1 将试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,分次加入总量为 25 mL 盐酸(3.4),待剧烈反应停止后,加入 1 mL 过氧化氢(3.3),缓慢加热至试样完全溶解,煮沸分解过量的过氧化氢,冷却。移入 100 mL 容量瓶中,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 6.4.1 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(3.3),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(3.4),摇匀后,加热至溶液清亮,取下冷却,移入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀,用中速滤纸干过滤。

6.4.2 移取 5.00 mL 滤液(6.4.1)于 100 mL 容量瓶中,加入 10.0 mL 高氯酸(3.5),混匀。加入 5.00 mL 二甲酚橙溶液(3.6),以水稀释至刻度,混匀。在室温下放置 30 min。

6.4.3 将部分试液(6.4.2)移入 1 cm 吸收池中,以随同试料所做的空白试验溶液(6.3)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锆量。

6.5 工作曲线的绘制

6.5.1 称取 0.50 g 铝(3.1),按 6.4.1 制备铝基体溶液。

6.5.2 移取 5.00 mL 铝基体溶液于一组 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 锆标准溶液(3.11),加入 10.0 mL 高氯酸(3.5),混匀。加入 5.00 mL 二甲酚橙溶液(3.6),以水稀释至刻度,混匀。放置 30 min。将部分系列标准溶液移入 1 cm 吸收池中,以试剂空白溶液为参比,于分光光度计波长 535 nm 处,测量其吸光度。以锆量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

7 分析结果的计算

按式(2)计算锆的质量分数(%):

$$w(Zr) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m_0 \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的铅量，单位为毫克(mg)；

m_0 ——试样的质量，单位为克(g)；

V_1 ——移取试液体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升(mL)。

8 精密度

8.1 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)按以下数据采用线性内插法求得。

铅的质量分数/%：	0.048 7	0.107	0.456
重复性限 r /%：	0.002 9	0.004 0	0.011

8.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 1 所列允许差。

表 1

铅的质量分数/%	允许差/%
0.040~0.075	0.007
>0.075~0.100	0.010
>0.100~0.250	0.015
>0.250~0.500	0.020

9 质量控制与保证

分析时，用标准样品或控制样品进行校核，或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时，应找出原因。纠正错误后，重新进行校核。

方法二：偶氮胂Ⅲ分光光度法

10 范围

本部分规定了铝及铝合金中铅含量的测定方法。

本部分适用于铝及铝合金中铅含量的测定。测定范围：0.01%~0.30%。

11 方法提要

试样用盐酸溶解，在盐酸介质中，铅与偶氮胂Ⅲ反应生成络合物，于分光光度计波长 665 nm 处，测量其吸光度。

强氧化剂、还原性、硫酸盐及氟化物均有干扰。

12 试剂

12.1 盐酸(ρ 1.19 g/mL)。

12.2 盐酸(1+1)。

12.3 硝酸铵洗液(50 g/L)：称取 25 g 硝酸铵(优级纯)溶解于约 400 mL 水中，用水稀释至 500 mL。

12.4 磷酸氢二铵溶液(120 g/L)：称取 60 g 磷酸氢二铵(优级纯)溶解于约 400 mL 水中，用水稀释至

GB/T 20975.19—2008

500 mL。

12.5 偶氮胂Ⅲ溶液(2.5 g/L):称取 0.250 g 偶氮胂Ⅲ[2,2'-(1,8-二羟基-3,6-二磺基萘撑-2,7-二偶氮二苯)胂酸]于含有 0.3 g 碳酸钠的 90 mL 水中,稍加热。用 pH 酸度计以盐酸(12.2)调节 pH 为 4.0 ± 0.1 ,冷却,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液至少可稳定六个月。

注:有些批号试剂发现是不符合要求的,因此试剂在使用前应采用锆标准溶液进行检验,为了避免试剂质量的差异对结果造成影响,工作曲线的绘制最好应采用同一瓶试剂进行。

12.6 铝溶液(25 g/L):称取 45 g 六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、优级纯)溶解于约 150 mL 盐酸(12.2)中,移入 200 mL 容量瓶中,用盐酸(12.2)稀释至刻度,混匀。

12.7 锆标准贮存溶液(0.100 mg/mL),按照 12.7.1 或 12.7.2 配制,保存于聚乙烯瓶中。

12.7.1 称取 0.100 0 g 锆(>99.5%)于 250 mL 烧杯中,加入 30 mL 甲醇(分析纯),边冷却边加入 5 mL 溴(分析纯),待反应停止后,缓慢加热使反应完全。加入 20 mL 盐酸(12.1)并蒸发至湿盐状,但不要焙干,加入 75 mL 盐酸(1+3),稍加热至盐类完全溶解,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+3)稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.100 mg 锆。

12.7.2 称取 0.354 g 氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)置于 250 mL 烧杯中,加入 100 mL 盐酸(1+3)溶解,煮沸 5 min,冷却后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸(1+3)稀释至刻度,混匀。如下法规定:移取 200 mL 溶液于 400 mL 烧杯中,加入 2 mL 过氧化氢($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)及 25 mL 磷酸氢二铵溶液(12.4),过氧化氢($\rho 1.10 \text{ g/mL}$)始终必须保持过量。用中速定量滤纸过滤,用冷的硝酸铵洗液(12.3)充分洗涤,将滤纸移入铂坩埚中,烘干,小心灼烧使滤纸炭化(不要着火),滤纸炭化后,逐渐升温至炭全部烧掉,最后在 $1 050^\circ\text{C}$ 灼烧 15 min,在干燥器中冷却至室温,称取焦磷酸锆(ZrP_2O_7)质量。此溶液 1 mL 含 0.100 mg 锆。

12.8 锆标准溶液(0.005 mg/mL):移取 5.00 mL 锆标准贮存溶液(12.7)于 100 mL 容量瓶中,加入 2.5 mL 盐酸(12.1),冷却,用盐酸(12.2)稀释至刻度,混匀。

注:锆标准溶液放置超过 8 h 以上的不要使用。

13 仪器

分光光度计。

14 试样

将试样加工成厚度不大于 1 mm 的碎屑。

15 分析步骤

15.1 试料

称取 0.20 g 试样,精确至 0.000 5 g。

15.2 测定次数

独立地进行两次测定,取其平均值。

15.3 空白试验

移取 2.00 mL 铝溶液(12.6)于含有 10 mL 盐酸(12.2)的 50 mL 容量瓶中,以下按 15.4.4 进行操作。

15.4 测定

15.4.1 将试料(6.1)置于 250 mL 烧杯中,盖上表皿,加入 20 mL 盐酸(12.2),待剧烈反应停止后,加热至试样完全溶解,小心蒸发至湿盐状,冷却。加入 180 mL 盐酸(12.2),缓慢加热使盐类溶解。

15.4.2 冷却,将溶液移入 200 mL 容量瓶中,用盐酸(12.2)稀释至刻度,混匀。

注:对于溶液中的任何残渣均可以不考虑,静置容量瓶足够时间使残渣沉淀。

15.4.3 根据锆的质量分数分别按下述操作。

锆的质量分数在 0.01%~0.1% 时,移取 20.00 mL 试液(15.4.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 2.00 mL 铝溶液(12.6),混匀。

锆的质量分数在 >0.1%~0.2% 时,移取 10.00 mL 试液(15.4.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 2.00 mL 铝溶液(12.6),混匀。

锆的质量分数在 >0.2%~0.3% 时,移取 5.00 mL 试液(15.4.2)于 50 mL 容量瓶中,加入 2.00 mL 铝溶液(12.6),混匀。

15.4.4 加入 1.00 mL 偶氮胂 III 溶液(12.5),以盐酸(12.2)稀释至刻度,混匀。在室温下放置 10 min。

15.4.5 将部分试液(15.4.4)移入 1 cm 吸收池中,以随同试料所做的空白试验溶液(15.3)为参比,在分光光度计波长 665 nm 处,测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的锆量。

15.5 工作曲线的绘制

15.5.1 移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 锆标准溶液(12.8)于一组 50 mL 容量瓶中,分别加入 2.00 mL 铝溶液(12.6),加入 1.00 mL 偶氮胂 III 溶液(12.5),以盐酸(12.2)稀释至刻度,混匀。在室温下放置 10 min。

15.5.2 将部分系列标准溶液移入 1 cm 吸收池中,以试剂空白溶液(“零浓度”溶液)为参比,于分光光度计波长 665 nm 处,测量其吸光度。以锆量为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

16 分析结果的计算

按式(3)计算锆的质量分数(%):

$$w(\text{Zr}) = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m_0 \times \frac{V_1}{V_0}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的锆量,单位为毫克(mg);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

V_1 ——移取试液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——试液总体积,单位为毫升(mL)。

17 精密度

七家实验室按照该部分进行分析,获得八组分析结果,经过数理统计,结果见表 2。

表 2

试样名称	锆的质量分数/%	重复性	再现性
6151 合金	0.023	0.002 7	0.003 3
2219 合金	0.152	0.009 7	0.019
7046 合金	0.282	0.027 8	0.060

18 质量控制与保证

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因。纠正错误后,重新进行校核。

中华人民共和国
国家标准
铝及铝合金化学分析方法
第19部分：锆含量的测定
GB/T 20975.19—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

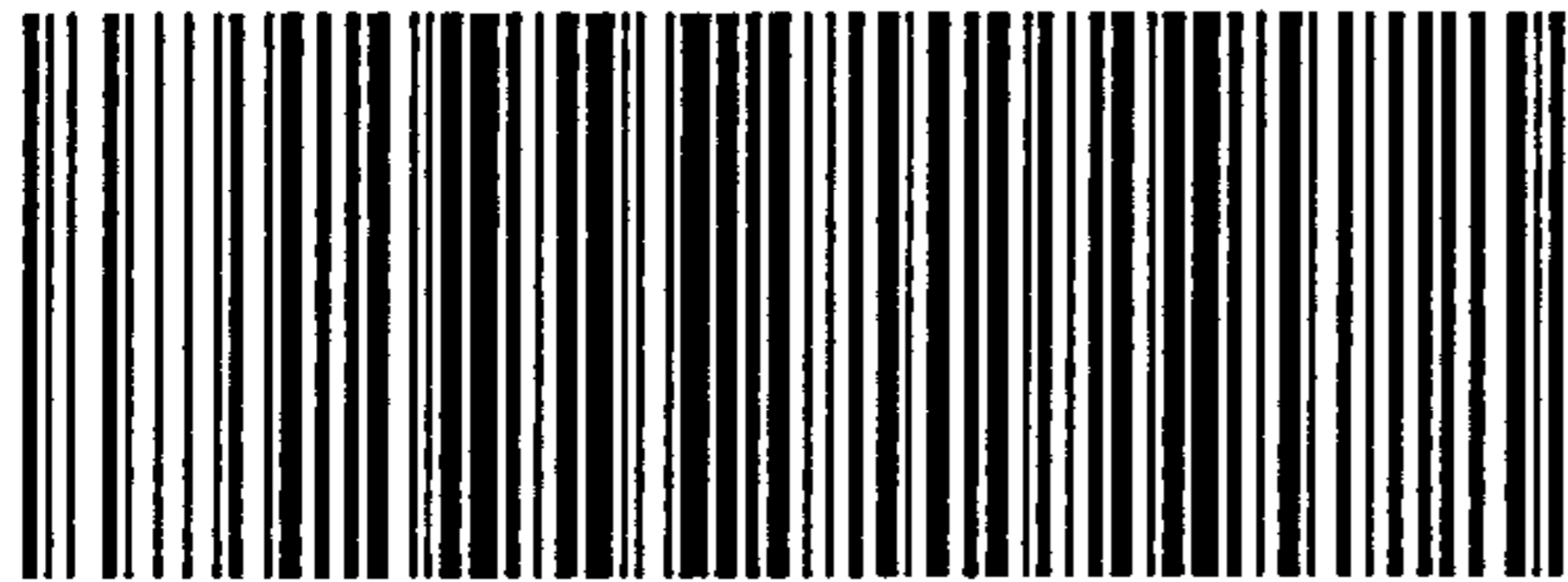
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2008年6月第一版 2008年6月第一次印刷

*

书号：155066·1-31670

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 20975.19-2008