**铝及铝合金化学分析方法**

 **第19部分：锆含量的测定**

送审稿编制说明

《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》编制组

主编单位：中铝郑州有色金属研究院有限公司

2019年9月

铝及铝合金化学分析方法

第19部分：锆含量的测定

送审稿编制说明

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/T20975.19—201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》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19部分：锆含量的测定》的起草基本思路。根据会议讨论安排，由中国铝业郑州有色金属研究院有限公司负责起草GB/T 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》，将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》和YS/T 807.5-2012《铝中间合金化学分析方法 第5部分：锆含量的测定　EDTA络合滴定法》进行整合，将GB/T 20975.19-2008中“方法一：二甲酚橙分光光度法”作为新起草标准中“方法一：二甲酚橙分光光度法”，锆的测定范围为0.01%～1.0%，由中国铝业郑州有色金属研究院有限公司主起草；YS/T 807.5-2012作为新起草标准中“方法二：EDTA络合滴定法”，钒的测定范围为2.5%～18.0%，由广东省工业分析检测中心主起草。

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20173494-T-610，项目完成时间为2019年12月。

2019年6月24日～26日在山东省青岛市召开的GB/T 20975系列标准预审会上，为了与其他部分名称保持一致，会议建议将本部分名称修改为：GB/T 20975.19《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》。

项目承担单位“中国铝业郑州有色金属研究院有限公司”名称于2019年6月10日变更为“中铝郑州有色金属研究院有限公司”，因此本部分负责单位变更为：中铝郑州有色金属研究院有限公司。

2 项目编制工作组单位简介

根据在云南省昆明市召开的任务落实会议确定情况，本部分方法一：二甲酚橙分光光度法，由中铝郑州有色金属研究院有限公司负责起草，由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等五家单位共同编制。

根据在云南省昆明市召开的任务落实会议确定情况，本部分方法二：EDTA滴定法由广东省工业分析检测中心负责起草，由长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、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、中铝郑州有色金属研究院有限公司、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等九家单位共同编制。

**2.1 中铝郑州有色金属研究院有限公司**

中铝郑州有色金属研究院有限公司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。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。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。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。

**2.2 广东省工业分析检测中心**

广东省工业分析检测中心是我国南方从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立事业法人单位。中心是一个检测设备配套齐全、检测技术完备、人员结构合理、管理科学的检测机构。近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件，其中授权发明专利5件、授权实用新型专利2件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准300余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

**2.3长沙矿冶研究院有限责任公司**

 长沙矿冶研究院有限责任公司2003年通过湖南省质量技术监督局计量认证，2011年通过国家实验室认可。为国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心、深海矿产资源开发利用技术国家重点实验室、工信部工业（黑色金属矿冶）产品质量控制与技术评价实验室、国家中小企业公共服务示范平台、铁锰矿产资源高效清洁加工与综合利用国家地方联合工程实验室等国家级实验研发平台提供技术服务支撑；是湖南省金属矿产资源开发利用工程实验室、动力电池材料湖南省工程实验室、贵州省锰业工程技术研究中心等省级实验研发平台重要组成单元，是五矿矿产资源评价实验室的重要组成部分。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、X-射线衍射仪、扫描电子显微镜、电感耦合等离子体发射光谱质谱联用仪、电感耦合等离子体发射光谱等先进大型精密分析仪器设备。

**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HPLC、HPLC-MS、GC、GC-MS、ICP-AES、GPC、TOC、DOC、FTIR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 山东南山铝业股份有限公司**

山东南山铝业股份有限公司形成了从能源-热电-氧化铝-电解铝-铝型材、熔铸-热轧-冷轧-箔轧的完整铝加工产业链，成为世界唯一一家短距离内拥有完整产业链的铝加工企业。 南山铝业中心实验室承担山东南山铝业股份有限公司氧化铝、氢氧化铝、铝及铝合金、高精度铝板带箔制品、铝型材、碳素制品、铝土矿、石灰石等产品、原材料的质量检测工作及水、大气、噪声等环境条件的监测。实验室作为氧化铝和铝锭生产控制过程及生产用原材料质量检测的专门机构。

**2.6 山东兖矿轻合金有限公司**

山东兖矿轻合金有限公司配置熔铸生产线4条、挤压生产线14条，具有最先进的模具加工设备，尤其是进口的150MN双动正向油压挤压机，为目前世界上吨位最大的同类挤压设备，属世界首台，配有目前国内最高的立式淬火炉（30m），最长的时效退火炉（30m）。可生产最大直径为φ800mm铸棒，最大宽度达1100mm的型材，最大外径达700mm的无缝管材，最大直径达450mm的挤压棒材等各种铝合金工业用管、棒、型材，满足不同客户对各类工业铝挤压材的需求。与国内外知名科研院所和公司企业合作，研发新型铝合金制品、探索研究新型工艺技术，不断开发铝合金挤压材的新工艺、新技术、新市场。主编过多项国家标准和行业标准，具有起草本国家标准的基础和条件。

**2.7 辽宁忠旺集团有限公司**

辽宁忠旺集团有限公司始创于1993年，为全球领先的铝加工产品研发制造商，主要从事于多元化的优质工业铝加工产品的研发、生产及销售，形成了以工业铝挤压、深加工以及铝压延三大核心业务并举的发展格局，并获得挪威船级社认证、欧洲铁路行业协会的IRIS认证、汽车行业质量管理体系认证（TS16949）、航空航天质量管理体系认证（AS9100）、欧盟的CE认证等一系列国际权威认证。目前，集团拥有国家级企业技术中心、国家地方联合工程研究中心、国家级博士后工作站、省级工程技术研究中心及重点实验室等机构，先后投入资金1.5亿元，建筑面积16378m2，包括8个专业研究室、22个分析实验室，配有来自德、日、美、瑞士等国际先进科研设备和仪器200多台/套配备。先后承担了省部级以上科技计划项目40余项，获得科技成果40项，获得国家及省市各级科技奖励50余项，参与制修订标准60余项，获得国家专利467项，为“国家高新技术企业”。

**2.8 有研亿金新材料有限公司**

 有研亿金新材料有限公司现为北京有研科技集团有限公司控股公司有研新材料股份有限公司全资子公司。有研亿金主要研发、生产、销售微电子光电子用薄膜新材料、贵金属材料及制品，并开展稀有及贵金属材料信息咨询、技术服务和套期保值等业务。有研亿金是国内规模最大、门类最全、技术能力最强的高纯金属溅射靶材制造企业，也是国内唯一具备从超高纯原材料到溅射靶材、蒸发膜材垂直一体化研发和生产的产业化平台。有研亿金历年承担国家级、省部级科技开发项目近百项，获部级奖56项，国家专利81项，国家科技进步奖3项，国家发明奖9项，全国科学大会奖2项，国家科技进步奖特等奖子项奖1项。公司承担了国家02专项、国家国际重点合作项目、国家高技术产业化项目以及国家科技支撑项目，863项目等36项国家重点项目。测试中心通过CNAS认可，拥有各类检测设备18台套，涉及金属材料化学分析、金属材料机械性能及物理性能检测，认可涉及的检测能力包含17个检测对象，37个检测项目，可以开展金属材料的杂质含量、气体含量、微观组织形貌、金相组织分析、硬度及材料取向方面的检测业务，检测设备齐全，具备了按照国际认可准则开展检测服务的技术能力。

**2.9 中铝矿业有限公司**

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。

**2.10 河北四通新型金属材料股份有限公司**

河北四通新型金属材料股份有限公司专业从事功能性中间合金新材料的研发、制造和销售，是国内最大的中间合金生产企业之一；是国家火炬计划重点高新技术企业、河北省高新技术企业、河北省创新型企业、科技型中小企业和河北省首批“专精特新”企业；通过了ISO9001质量管理体系认证、ISO/TS 16949汽车行业质量管理体系认证、ISO14001环境管理体系认证和CNAS 实验室认证；是中国有色金属工业协会理事单位、钛工业进展常务理事单位、中国材料进展常务理事单位；拥有国家国际科技合作基地、河北省企业技术中心、省级航空航天金属材料工程技术研究中心和省级院士工作站；是“十二五”国家高技术发展计划（863计划）新材料技术领域“新型轻质与高强韧耐蚀合金及其构件精密制备技术”主题项目的牵头单位；国家国际科技合作项目“航空航天用新型铝合金晶粒细化剂制备技术联合研发”的承担单位；国家标准《铝中间合金》（GB/T 27677-XXXX）的起草单位。共拥有6项国家发明专利，15项实用新型专利，14项非专利技术，多项储备和研发产品项目。

二、主要工作过程（征求意见过程，讨论会情况）和工作内容

2.1 征求意见过程

从项目申报开始，中国铝业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）就组建了GB/T 20975.19-201X《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起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的教授级高工担任组长，高级工程师、工程师及硕士担任组员。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。

2.2 讨论会情况

2017年12月郑州研究院在河南省郑州市组织召开专题会议，对郑州研究院负责制修订的GB/T 20975.19、GB/T 20975.25、GB/T 20975.33等10个部分进行了讨论，对各个标准测定范围、方法提要、测定步骤、精密度等部分进行了详细的论证，基本达成了统一。

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 20975.28、GB/T 20975.29、GB/T 20975.30、20975.31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。

2.3 预审会议情况

2019年6月25日～26日，全国有色金属标准化委员会在青岛召开标准预审会，来自东北轻合金有限责任公司、广州省工业分析检测中心、贵州省分析测试研究院、国标（北京）检验认证有限公司、中铝材料应用研究院有限公司、长沙矿冶研究院有限责任公司、昆明冶金研究院、河北四通新材料有限公司、中铝矿业有限公司等二十多家单位对GB/T 20975.19《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》等标准进行了预审，经过与会专家认真仔细的讨论，针对标准名称一致性、标准文本格式、计算公式表达、重复性限与再现性限数据处理等内容提出了意见和建议。项目组根据意见和建议，结合国家标准委及全国有色金属标准化委员会对标准制修订的最新要求，编制了《送审稿》和《送审稿编制说明》。

2.4 主要工作内容

从该标准起草项目申报开始，中国铝业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）就组建了GB/T 20975.19-201X《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起草项目组。项目组由长期负责标准制修订的教授级高工担任组长，高级工程师、工程师及硕士担任组员。

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 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》起草第一次工作会议，会上确定了GB/T 20975.19-201X的起草思路，中国铝业郑州有色金属研究院有限公司负责起草GB/T 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》，将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》和YS/T 807.5-2012《铝中间合金化学分析方法 第5部分：锆含量的测定　EDTA络合滴定法》进行整合，将GB/T 20975.19-2008中“方法一：二甲酚橙分光光度法”作为新起草标准中“方法一：二甲酚橙分光光度法”，锆的测定范围为0.01%～1.0%，由中国铝业郑州有色金属研究院有限公司继续负责；YS/T 807.5-2012作为新起草标准中“方法二：EDTA络合滴定法”，钒的测定范围为2.5%～18.0%，由广东省工业分析检测中心负责。

编制组对铝企业、用户进行了调研，征求对《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》的意见，广泛收集国内外关于铝及铝合金中锆的测定技术资料，进行汇总整理，经过认真分析、研究和讨论，于2018年9月形成标准草案稿。

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。

2018年10月，项目组编制了GB/T 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》征求意见稿，通过会议、发函征求了数十家单位对征求意见稿的意见和建议，单位包括长沙矿冶研究院有限责任公司、贵州省分析测试研究院、昆明冶金研究院等科研院所，还包括包头铝业有限公司、中铝矿业有限公司等企业，以及郑州大学、中南大学等高等院校，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。收集到对征求意见稿的反馈信息，汇总、分析意见和建议见下表。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 1 | 封面 | 标准封面格式（包括标准分类号、英文名称和发布单位字体及格式等）按GB/T 1.1-2009进行修改。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 2 | 前言 | GB/T 20975《铝及铝合金化学分析方法》分为37部分：每个部分的名称进行重新确认修改。 | 东北轻合金有限公司 | 采纳 |  |
| 3 | 前言 | 增加：——增加了标准使用安全警告；——增加了规范性引用文件（见2）；——增加了术语和定义（见3）； | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 4 | 1  | 修改为“GB/T 20975的本部分规定了采用二甲酚橙分光光度法和EDTA滴定法测定铝及铝合金中锆含量的方法。” | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 5 | 3 | 新增加：3 术语和定义 GB/T 20000.1界定的术语和定于适用于本文件。后面的章条号依次增加。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |
| 6 | 4.2.9和5.2.8 | 增加“计算结果保留四位有效数字，数值修约执行GB/T 8170。” | 北矿检测技术有限公司 | 采纳 |  |
| 7 | 4.5.2和5.4.2 | 平行试验修改为“平行做两份试验。” | 包头铝业有限公司 | 采纳 |  |
| 8 | 4.6.2 | 修改为“计算结果保留两位有效数字，数值修约执行GB/T 8170。” | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 9 | 4.6.3 | 新增： 4.6.3 取两次测试结果的平均值。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 10 | 4.5.1、4.7.1、4.7.2、5.4.3.1、5.6.1、5.6.2 | 表格均取消标题 | 东北轻合金有限公司 | 采纳 |  |
| 11 | 4.5.1和5.4.3.1 | 表中“≥”修改为“＞” | 中国铝业连城分公司 | 采纳 |  |
| 12 | 5.5.2 | 修改为“计算结果保留小数点后两位，数值修约执行GB/T 8170。” | 焦作万方铝业有限公司 | 采纳 |  |
| 13 | 5.5.3 | 新增：5.5.3 取两次测试结果的平均值。 | 焦作万方铝业有限公司 | 采纳 |  |
| 14 | 5.6 | 完善精密度数据，补充试验数据。 | 中金岭南有色金属股份有限公司 | 采纳 |  |
| 15 | 文本格式 | 严格按照最新国家标准编写规范撰写。 | 中国有色金属工业标准计量质量研究所 | 采纳 |  |

2018年10月至2019年6月，标准编制小组与贵州省分析测试研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司等验证单位联系，对标准进行复验和复核验证，起草项目组汇总上述意见和建议，结合国家标准委及全国有色金属标准化委员会对标准制修订的最新要求，汇总统计了贵州省分析测试研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司等单位的复验、复核结果，以及征求意见并吸纳合理建议的基础上，形成了《预审稿》和《预审稿编制说明》。

三、标准的编制原则

1、符合性：该标准按照GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求对本部分进行了编写。

2、合理性：以满足我国铝及铝合金产品实际生产和使用的需要为原则，与实际相结合，提高标准的适用性。反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，提高了标准的可操作性。

3、先进性：该方法操作简便，系统稳定，工作效率高，精密度和准确度好，能很好地满足产品的需要。

# 四、确定标准主要内容的依据

方法一：二甲酚橙分光光度法研究过程

3.1 测定范围的选择

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》中“方法一：二甲酚橙分光光度法”规定锆的测定范围为0.040%～0.50%，能够满足标准颁布实施当时各种牌号铝及铝合金中锆含量分析需求。此次标准起草中，项目小组经过查询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》、YS/T 275－2008《高纯铝》、YS/T 665－2009《重熔用精铝锭》等相关铝及铝合金产品标准，发现在GB/T 3190－201X《变形铝及铝合金化学成分》中“8A07” 规定锆的质量分数要求为0.01%～0.50%、“2004”规定锆的质量分数要求为0.30%～0.50%、“211Z.1”规定锆的质量分数要求为0.05%～0.50%、“8077”规定锆的质量分数要求为0.02%～0.08%，为了满足上述牌号中测定锆含量的要求，将锆的测定范围定为0.01%～1.0%。

3.2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》、YS/T 275－2008《高纯铝》、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检测锆含量的牌号进行查对，在不考虑高含量Si对锆元素的干扰时，方法需要考虑的铝及铝合金牌号为：16%Ti（AlTi15）对Zr（0.20%）的影响；11%Mg（520Z.1）对Zr（0.20%）的影响；8.4%Zn（7255）对Zr（0.10%）的影响；7.5%Cu（211Z.1）对Zr（0.05%）的影响；5.0%RE（907Z.1）对Zr（0.15%）的影响；4.2%Li（8024）对Zr（0.08%）的影响；1.8%Mn（3009）对Zr（0.05%）的影响；1.4%Ni（2618A）对Zr（0.05%）的影响；1.5%Bi（6065）对Zr（0.15%）的影响；0.7%Ag（2016）对Zr（0.10%）的影响；0.5%Cd（211Z.1）对Zr（0.05%）的影响等11种情况。按照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》中的规定，不同锆含量采取不同的称样量，见表1。按照表1计算的共存元素最大加入量见表2。

表1

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 试料量/g |
| 0.010～0.050 | 1.00 |
| ＞0.050～0.50 | 0.50 |
| ＞0.50～1.0 | 0.25 |

表2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 最大量共存元素合金牌号 | 锆的质量分数/% | 试料量/g | 共存元素最大量/mg |
| 16%Ti（AlTi15） | 0.20 | 0.50 | 80 |
| 11%Mg（520Z.1） | 0.20 | 0.50 | 55 |
| 8.4%Zn（7255） | 0.10 | 0.50 | 42 |
| 7.5%Cu（211Z.1） | 0.05 | 1.00 | 75 |
| 5.0%RE（907Z.1） | 0.15 | 0.50 | 25 |
| 4.2%Li（8024） | 0.08 | 0.50 | 21 |
| 1.8%Mn（3009） | 0.05 | 1.00 | 18 |
| 1.4%Ni（2618A） | 0.05 | 1.00 | 14 |
| 1.5%Bi（6065） | 0.15 | 0.50 | 7.5 |
| 0.7%Ag（2016） | 0.10 | 0.50 | 3.5 |
| 0.5%Cd（211Z.1） | 0.05 | 1.00 | 5 |

按照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》中“方法一：二甲酚橙分光光度法”进行单元素干扰试验，结果见表3。

表3 共存元素干扰试验（100μg锆）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 共存离子 | 共存离子加入量（mg） | 加入形式 | 测得锆量（μg） | 回收率（%） |
| Si4+ | 10 | Na2SiO3 | 100.2 | 100.2 |
| Cu2+ | 75 | CuSO4 | 99.5 | 99.5 |
| Mg2+ | 55 | MgSO4 | 99.8 | 99.8 |
| Mn2+ | 18 | MnSO4 | 100.0 | 100 |
| Zn2+ | 42 | ZnSO4 | 100.0 | 100 |
| Ni2+ | 14 | NiSO4 | 99.2 | 99.2 |
| Cd2+ | 5 | CdSO4 | 100.2 | 100.2 |
| Li+ | 21 | Li2CO3 | 100.0 | 100 |
| Ti4+ | 80 | TiOSO4 | 99.2 | 99.2 |
| Ag+ | 3.5 | AgNO3 | 100.0 | 100 |
| Bi2+ | 7.5 | Bi(NO3)2 | 100.0 | 100 |
| Re | 25 | Re(NO3)2 | 100.0 | 100 |

由表3可以看出：试液中10mg硅，75mg铜，18mg锰，21mg锂，80mg钛，55mg镁，14mg镍，5mg镉，3.5mg银，42mg锌，25mg稀土，7.5mg铋（以上非最大量），对100μg锆的测定无干扰。

合金中共存的其他元素含量很低，基本都在微克量级，不干扰测定。

3.3 样品分析

3.3.1 分析步骤

3.3.1.1 按表4称取试样置于250mL烧杯中，盖上表皿，分次加入总量为25mL盐酸(2.1.4)，待剧烈反应停止后，加入1mL过氧化氢(2.1.3)，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100mL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，用下述方法进行：将试样置于300mL聚四氟乙烯烧杯中，盖上表皿，加入lOmL氢氧化钠溶液(400g/L)，待剧烈反应停止后，滴加lmL过氧化氢(2.1.3)，用少量水洗表皿和杯壁，加热蒸至浆状，取下冷却，用约30mL温水冲洗杯壁，缓慢加热使盐类溶解，取下稍冷。加入40mL盐酸(2.1.4)，摇匀后，加热至溶液清亮，取下冷却，移入100mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，用中速滤纸干过滤。

表4

|  |  |
| --- | --- |
| 锆的质量分数/% | 试料/g |
| 0.010～0.050 | 1.00 |
| ＞0.050～0.50 | 0.50 |
| ＞0.50～1.0 | 0.25 |

3.3.1.2 移取5.00mL滤液于100mL容量瓶中，加入10.OmL高氯酸(2.1.5)，混匀。加入5.00mL二甲酚橙溶液(2.1.6)，以水稀释至刻度，混匀。在室温下放置30min。将部分试液移入1cm吸收池中，以随同试料所做的空白试验溶液为参比，在分光光度计波长535nm处，测量其吸光度。从工作曲线上查出相应的锆量。

3.3.2 工作曲线的绘制

3.3.2.1 按表4称取铝(2.1.1)，按分析步骤制备铝基体溶液。

3.3.2.2 移取5.00mL铝基体溶液于一组100mL容量瓶中，分别加入0mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、7.00mL锆标准溶液(2.1.11)，加入10.OmL高氯酸(2.1.5)，混匀。加入5.00mL二甲酚橙溶液(2.1.6)，以水稀释至刻度，混匀。放置30min。将部分系列标准溶液移入lcm吸收池中，以试剂空白溶液为参比，于分光光度计波长535nm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。

 对不同含锆量的5个铝及铝合金样品进行独立的11次分析，分析结果见表5。

表5 样品分析及结果对照

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品编号 | 测定结果/%  | 平均值/% | SD | ICP-AES分析结果/% |
| 1 | E914 | 0.0140、0.0135、0.0140、0.0131、0.0137、0.0135、0.0135、0.0136、0.0135、0.0133、0.0132 | 0.0135 | 0.0003 | 0.0132、0.0135、0.0135 |
| 2 | KZ104 | 0.0400、0.0403、0.0408、0.0402、0.0398、0.0402、0.0402、0.0403、0.0403、0.0398、0.0402 | 0.0402 | 0.0013 | 0.0402、0.0402、0.0404 |
| 3 | 7964 | 0.191、0.195、0.197、0.199、0.195、0.194、0.192、0.198、0.205、0.196、0.197 | 0.196 | 0.0038 | 0.199、0.195、0.196 |
| 4 | 104-1 | 0.428、0.427、0.418、0.418、0.419、0.418、0.417、0.418、0.426、0.419、0.427 | 0.421 | 0.0045 | 0.421、0.425、0.421 |
| 5 | 模拟样 | 0.938、0.942、0.932、0.946、0.934、0.948、0.942、0.940、0.938、0.946、0.936 | 0.940 | 0.0052 | 0.935、0.941、0.941 |

 备注：模拟样是样品（104-1）+1.3mg锆。

方法二：EDTA滴定法研究过程

 EDTA滴定法具有测定结果准确度高、操作简便、无需昂贵的分析仪器等特点，目前仍被国内外实验室广泛采用。因此考虑采用EDTA滴定法测定锆。对铝及铝中间合金中锆的EDTA滴定法测定条件和测定方法进行系统研究，并确定方法的准确度及精密度，最终形成国家标准。主要内容：

1、测定范围的确定

随着铝工业的不断发展，产品质量的提高，用户需求的要求水平提高，出现了许多新增的铝合金广泛应用于航空航天、国防军事装备领域及汽车等民用产品中。铝锆合金做为重要的铝中间合金，广泛应用于熔炼含锆铝合金。在起草标准时，我们广泛调研了河北省、黑龙江、辽宁省、山东省、安徽省等企业，收集到的样品中锆含量均集中于5%，10%和15%左右，而其他含量的样品未能收集到。

2、试样溶解条件的确定

铝锆合金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，反应定量进行。用甲基百里酚蓝作指示剂、在0.8～1.5mol/L盐酸酸度并在煮沸溶液中趁热进行滴定。参考铝锆合金产品标准，考虑那些共存元素含量的情况，同时也考虑试验过程中可能引入的干扰元素以及那些与EDTA有较大络合常数的元素，铝锆合金产品中的共存元素和大量的基体铝均不干扰测定，铁（Ⅲ）在盐酸介质中呈黄色干扰测定，可采用加入10 mL盐酸羟胺（100g/L）或用氯化亚锡溶液（100g/L）滴至三价铁的黄色褪去，再过量2滴的方式将铁（Ⅲ）还原成铁（Ⅱ）而消除其干扰。

3、铝基体的干扰试验

分别称取一定量的纯铝于250mL烧杯中，用盐酸溶解后，低温蒸至近干呈湿盐状。加入10.00mL锆标准溶液和10mL浓盐酸，加水至100mL，以下按试验方法操作。结果见表6。

表6 铝基体的干扰试验

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 移取锆标准溶液的体积/mL | 称取纯铝的量/g | EDTA标准滴定溶液的滴定体积/mL | 滴定终点 |
| 10.00（约20 mg） | 0.0 | 21.16 | 终点明显 |
| 0.5 | 21.14 | 终点明显 |
| 1.0 | 21.18 | 终点明显 |
| 2.0 | 21.16 | 终点明显 |

从表6以看出，大量的基体铝不干扰测定。

3、共存干扰离子的影响

参考铝锆合金产品标准，考虑那些共存元素含量的情况，同时也考虑试验过程中可能引入的干扰元素以及那些与EDTA有较大络合常数的元素，查阅了GB/T 3190（草案稿）；GB/T 8733-2016；GB/T 27677-2017；GB/T 1196-2017；YS/T 665-2008；YS/T 275-2009等7个成分标准，及部分产品标准，确定了干扰元素的种类和含量。主要的共存元素Fe、Ti、Ni、Cu、Mn、Mg、Cr、Zn、Ca、V、Ce、Pb、Sn等，本次修订主要对这些共存元素进行了干扰实验。按试验方法，移取10.00mL锆标准溶液，比较加入以下量的共存离子前后锆测定值的变化情况，试验结果见表7。

表7：共存元素干扰试验

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 共存元素 | 共存元素加入量（mg） | 滴定体积（mL） |
| \ | \ | 21.16 |
| Cu | 50 | 21.14 |
| Cr | 50 | 21.12 |
| Pb | 50 | 21.16 |
| Sn | 100 | 21.14 |
| Zn | 100 | 21.16 |
| Mg | 50 | 21.16 |
| Mn | 50 | 21.14 |
| Ti | 100 | 21.18 |
| V | 50 | 21.16 |
| Ni | 50 | 21.14 |
| Fe | 50 | 21.18 |
| Ce | 50 | 21.16 |
| Ca | 50 | 21.18 |

　　由表7可知在测定溶液中含有表中浓度的共存元素不干扰锆的测定。

4、铪对锆测定影响试验

　　由于铪与锆化学性质相似，在试验方法条件下铪和锆都1：1与EDTA络合，铪定量参与锆的滴定，若样品中含有铪应采用ICP-AES测定铪后从滴定结果中扣除，根据锆与铪的原子量计算，应在滴定结果中扣除0.51倍铪的测定结果。

5、样品分析和精密度试验

按照样品分析方法，对二个不同含量的样品GBS007和GBS008进行了11次平行测定，GBS007和GBS008icp-AES测定铪的结果分别是0.23%和0.34%,所以锆的滴定测定结果要分别减去0.12%和0.17%。由于生产单位提供的GBS033样品中不含锆铪，用此样作铝基体加入25㎎锆标准模拟AlZr5牌号样品，分析结果见表8。

表8 分析结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测量值，% | 平均值，% | 标准偏差 | RSD，% |
| GBS033加25mg锆标液 |

|  |
| --- |
| 4.98，5.04，4.92，4.96，4.97，5.01，4.98，4.96，4.97，4.98，4.98 |

 | 4.98 | 0.031 | 0.62 |
| GBS007 |

|  |
| --- |
| 10.49，10.32，10.26，10.53，10.46，10.60，10.40，10.47，10.44，10.06，10.44 |

 | 10.41 | 0.15 | 1.44 |
| GBS008 |

|  |
| --- |
| 15.13，14.89，15.56，15.62，15.71，15.39，15.77，15.72，15.49，15.49，15.21 |

 | 15.45 | 0.28 | 1.81 |

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。2018年10月标准编制小组与贵州省分析测试研究院、长沙矿冶研究院有限责任公司等联系，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。

五、标准的水平分析

1、采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）

GB/T 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》中方法一：二甲酚橙分光光度法修改采用ASTM E34-2002《铝及铝合金化学分析方法》中锆含量测定的部分。

2、国际、国外同类标准水平的对比分析

GB/T 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》中方法一：二甲酚橙分光光度法修改采用ASTM E34-2002《铝及铝合金化学分析方法》中锆含量测定的部分。

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》等标准相配套，主要应用于分析铝及铝合金产品中锆含量；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》和GB/T 7999-2015《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》互相配合，互为补充、衔接配套。

六、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，锌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。

七、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。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、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。

十、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。

十一、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 20975.19-2008《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》。

十二、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

十三、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 20975.19-201X《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》是我国铝及铝合金中锆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。

《铝及铝合金化学分析方法 第19部分：锆含量的测定》编制组

 2019年9月