



20××-××-××实施

20××-××-××发布

铝及铝合金化学分析方法

第7部分：锰含量的测定

Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys

Part 7：Determination of manganese content

（送审稿）

GB/T 20975.7-201X

代替GB/T 20975.7-2008

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.10

H 12

1. 前 言

GB/T 20975 《铝及铝合金化学分析方法》分为37个部分：

——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：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

——第22部分：铍含量的测定

——第23部分：锑含量的测定

——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

——第26部分：碳含量的测定 红外吸收法

——第27部分：铈、镧、钪含量的测定 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

本部分为第7部分。

本部分按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本部分是对GB/T20795.7-2008《铝及铝合金化学分析方法 第7部分：锰含量的测定 高碘酸钾分光光度法》的修订。

本部分与GB/T 20975.7-2008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告；

——修改了“范围”，增加了铝锰中间合金锰的测定，扩大了测定范围（见1，2008版1）；

——增加了“规范性引用文件”（见2）；

——增加了“术语和定义”（见3）；

——修改了“高碘酸钾分光光度法”的精密度（见4.7,2008版8）；

——增加了“EDTA滴定法”（见5）；

——增加了“试验报告”。（见7）。

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：东北轻合金有限责任公司、有色金属技术经济研究院、贵州省分析测试研究院、广东广铝铝型材有限公司、山东兖矿轻合金有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、中铝材料应用研究院有限公司、广西柳州银海铝业股份有限公司、山东南山铝业股份有限公司、河北四通新型金属材料股份有限公司、中铝瑞闽股份有限公司。

本部分起草人：

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T6987.7-1986、GB/T6987.7-2001、GB/T20795.7-2008。

铝及铝合金化学分析方法 第7部分锰含量的测定

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

* 1. 范围

GB/T20975的本部分规定了高碘酸钾分光光度法、EDTA滴定法测定铝及铝合金、铝中间合金中锰含量的方法。

本部分中高碘酸钾分光光度法适用于铈质量分数不大于0.005%铝及铝合金中锰含量的测定，测定范围：0.004%～2.0%；EDTA滴定法适用于铝锰中间合金中锰含量的测定，测定范围：8.5%～45.0%。

* 1. 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 20000.1、GB/T 8005.2界定的术语与定义适用于本部分。

4 高碘酸钾分光光度法

4.1 方法提要

试料以氢氧化钠溶解，用硫酸、硝酸酸化，在磷酸存在下，用高碘酸钾氧化显色。于分光光度计波长525.0nm处测量其吸光度，以此测定锰含量。

4.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的二级水。

4.2.1 硫酸(ρ=1.84g/mL)。

4.2.2 硝酸(ρ=1.42g/mL)。

4.2.3 磷酸(ρ=1.69g/mL)。

4.2.4 氢氟酸(ρ=1.14g/mL)。

4.2.5 硫酸(1+1)。

4.2.6 氢氧化钠溶液(200g/L)。

4.2.7 氟硼混合酸：将800mL在20℃下饱和的硼酸溶液与200mL氢氟酸(4.2.4)置于塑料瓶中混匀。

4.2.8 高碘酸钾溶液(50g/L)：称取5g高碘酸钾溶于水中，加入20mL硝酸(4.2.2)，以水稀释至100mL，混匀。

4.2.9 亚硝酸钠溶液(20g/L)。

4.2.10 亚硫酸钠溶液(10g/L)：称取1g亚硫酸钠，加入100mL硫酸(1+20)溶解，混匀。

4.2.11 无还原剂的水：于每升水中，加入10mL硫酸(4.2.5)酸化并煮沸，加入少量高碘酸钾，继续煮沸约10min，冷却后备用。

4.2.12 锰标准贮存溶液（1mg/mL)：称取1.000g锰于烧杯中，加入20mL硫酸(4.2.5)和约80mL水，溶解后煮沸3min，冷却。移入1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含1mg锰。或使用有证国家标准物质（溶液）配制。

4.2.13 锰标准溶液（0.05mg/mL)：移取50.00mL锰标准贮存溶液(4.2.12)于1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液1mL含0.05mg锰。

4.3 仪器

分光光度计。

4.4 试样

将试样加工成厚度不大于1mm碎屑。

4.5 分析步骤

4.5.1 试料

按表1称取一定质量（*m0*）的试样（4.4），精确至0.0001g。

表1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WMn/% | 试料质量（*m0*)/g | 试液总体积(*V*0)/mL | 移取试液体积(*V1*)/mL | 补加酸体积/mL | |
| 硝酸（4.2.2） | 硫酸(4.2.5) |
| 0.0040～0.040 | 1.00 | 100 | 全 部 | 0 | 3.0 |
| ＞0.040～0.40 | 0.50 | 100 | 20.00 | 8.0 | 12.0 |
| ＞0.40～2.00 | 250 | 10.00 | 10.0 | 14.5 |

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

随同试料做空白试验。于250mL烧杯中，加入8mL硝酸(4.2.2)，12mL硫酸(4.2.5)，蒸发至干(注意不要烧焦)。用少量温水溶解残渣，加入2mL硝酸(4.2.2)，18mL硫酸(4.2.5)，40mL氢氧化钠溶液(4.2.6)，混匀，加热至溶液清亮，用水稀释至约65mL，以下按4.5.4.3进行。

注：当铝合金试料中硅的质量分数大于10%且锰的质量分数小于0.04%时，用下述操作代替4.5.3。

于250mL烧杯中，加入8mL硝酸（4.2.2），12mL硫酸（4.2.5），蒸发至干（注意不要烧焦），用少量温水溶解残渣。加入2mL硝酸（4.2.2），8mL硫酸（4.2.5），用水稀释至约60mL，加入2mL氟硼混合酸（4.2.7），用水稀释至约65mL，以下按4.5.4.3进行。

4.5.4 测定

4.5.4.1 将试料(4.5.1)置于铂(或镍)皿中，分次加入总量为40mL氢氧化钠溶液(4.2.6)，盖上铂(或镍)表皿，加热溶解后蒸发至糊状，稍冷。用尽量少的温水洗涤皿壁及皿盖，微热，使盐类溶解。将溶液小心移入预先盛有30mL硫酸(4.2.5)和10mL硝酸(4.2.2)的250mL烧杯中，粘附在铂(或镍)皿壁上的氢氧化锰沉淀用少量微沸的亚硫酸钠溶液(4.2.10)溶解，将溶液合并于原试液中，用温水洗涤铂(或镍)皿，将试液加热至清亮，冷却。

4.5.4.2 按表1将试液（4.5.4.1）移入容量瓶(*V0*)中，以水稀释至刻度，混匀。按表1移取相应体积(*V*1)试液于250mL烧杯中，补加相应量的酸，以水稀释至约65mL。

注：当铝合金试料中硅的质量分数大于10%且锰的质量分数小于0.04%时，用下述操作代替4.5.4.1和4.5.4.2。

将试料(4.5.1)置于250mL烧杯中，加入20mL硫酸(4.2.5)，10mL硝酸(4.2.2)，2mL氟硼混合酸(4.2.7)，盖上表皿，微热至试料完全溶解，加热至沸，除尽氮氧化物。用温水稀释至约50mL，加入少量滤纸浆，加热数分钟，用慢速滤纸过滤，用温水洗涤，收集滤液于250mL烧杯中。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中，于500℃～600℃灰化完全(勿使滤纸燃着)，冷却。加入数滴硫酸(4.2.1)，2mL～5mL氢氟酸(4.2.4)，滴加硝酸(4.2.2)至溶液清亮，蒸发至干，于700℃灼烧数分钟，冷却。用加有数滴硫酸(4.2.5)的少量温水溶解残渣，加热至完全溶解(必要时过滤)。将此溶液并入主试液中，浓缩至约65mL。

4.5.4.3 加入5mL磷酸(4.2.3)，将溶液加热至沸，加入10mL高碘酸钾溶液(4.2.8)，继续煮沸至红色出现后，在不断补加水(4.2.11)保持体积不变的情况下，再煮沸15min～30min，保温15min～20min，冷却。将试液移入预先用水(4.2.11)冲洗过的100mL容量瓶中，以水(4.2.11)稀释至刻度，混匀。

4.5.4.4 将部分试液（4.5.4.3)和空白试验溶液(4.5.3)，移入相应的吸收池中，以水(4.2.11)为参比，于分光光度计波长525.0nm处分别测量其吸光度(*A*1、*A*3）。将容量瓶中剩余的试液加入2滴亚硝酸钠溶液(4.2.9)使高锰酸退色，分别测量其吸光度(*A2、A4*)。从工作曲线上查出相应的锰质量(*m1*)。

4.5.4.5 按式(1)计算试液中锰的吸光度：

**……………………………………………………………………（1）

式中：

*A*1——显色试液的吸光度；

*A2*——退色试液的吸光度；

*A*3——显色空白试验溶液的吸光度；

*A4*——退色空白试验溶液的吸光度。

4.5.5 工作曲线的绘制

4.5.5.1 移取0mL、0.80mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL锰标准溶液(4.2.13)于一组250mL烧杯中，依次分别加入15mL硫酸(4.2.5)，10mL硝酸(4.2.2)，5mL磷酸(4.2.3)，以水稀释至约70mL，加热至沸。加入10mL高碘酸钾溶液(4.2.8)，继续煮沸至红色出现后，在不断补加水(4.2.11)保持体积不变的情况下，再煮沸15min～30min，保温15min～20min，冷却。将溶液移入预先用水(4.2.11)冲洗过的一组100mL容量瓶中，以水(4.2.11)稀释至刻度，混匀。

4.5.5.2 将部分系列标准溶液(4.5.5.1)和试剂空白溶液(不加锰标准溶液者)移入相应的吸收池中，以水(4.2.11)为参比，于分光光度计波长525.0nm处分别测量其吸光度(*A*、*A*)。将容量瓶中剩余试液加入2滴亚硝酸钠溶液(4.2.9)使高锰酸退色，分别测量其吸光度(*A*、*A*）。以锰质量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.5.5.3 按式(2)计算溶液中锰的吸光度：

**…………………………………………………………………(2)

式中：

*A*——显色标准溶液的吸光度；

*A*——退色标准溶液的吸光度；

*A*——显色试剂空白溶液(不加锰标准溶液者)的吸光度；

*A*——退色试剂空白溶液(不加锰标准溶液者)的吸光度。

4.6 试验数据处理

4.6.1 锰含量以锰的质量分数*wMn*计，按公式(3)计算：

………………………………………………………………(3)

式中：

*m*1——自工作曲线上查得的锰量，单位为毫克(mg)；

*m*0——试料的质量，单位为克(g)；

*V*1——移取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V*0——试液的总体积，单位为毫升（mL）。

4.6.2 计算结果表示至小数点后两位有效数字，数值修约执行GB/T8170-2008中3.2、3.3条款。

4.7 精密度

4.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两个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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WMn*/% | 0.0075 | 0.11 | 0.74 | 1.98 |
| *r*/% | 0.0007 | 0.008 | 0.04 | 0.09 |

4.7.2 再现性

在再现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，两个测试结果的绝对差值不大于再现性限*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外延法求得。

表3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WMn*/% | 0.0075 | 0.11 | 0.74 | 1.98 |
| *R*/% | 0.002 | 0.04 | 0.07 | 0.11 |

5 EDTA滴定法

5.1 方法提要

在弱酸性溶液中，用过量的EDTA标准滴定溶液络合锰。以二甲酚橙作指示剂，用锌标准滴定溶液滴定剩余的EDTA标准滴定溶液至橙红色，以此测定锰含量。

5.2 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的三级水。

5.2.1 氨水（ρ=0.90g/mL）。

5.2.2 混合酸：300mL盐酸（1+1）与50mL硝酸（1+1）混匀。

5.2.3 盐酸（1+1）。

5.2.4 六次甲基四胺溶液（300g/L）。

5.2.5 氢氧化钠溶液（150g/L）。

5.2.6 氟化铵溶液（150g/L）。

5.2.7 硫脲溶液（100g/L）。

5.2.8 盐酸羟胺溶液（100g/L）。

5.2.9 二甲酚橙溶液（5g/L）。

5.2.10 对硝基酚溶液（2g/L）。

5.2.11 锌标准滴定溶液（*cZn*=0.025mol/L）。称取纯锌（*WZ*n>99.99%）1.6348g，加30mL盐酸（5.2.3）溶解，溶解后移入1L容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.2.12 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液（*cEDTA*=0.05mol/L）。

5.2.12.1 配制

称取18.61g乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于烧杯中，加入500mL水，加热溶解完全，冷却，过滤于1000mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。

5.2.12.2 标定

移取体积(*V*)为10.00mL锌标准滴定溶液（5.2.11）于400mL锥形烧杯中，加50mL水，10mL六次甲基四胺溶液（5.2.4）、2滴二甲酚橙溶液（5.2.9），用EDTA标准滴定溶液（5.2.12）滴定至溶液呈亮黄色为终点，记录消耗EDTA标准滴定溶液体积（*V´EDTA*）。

5.2.12.3 计算：

按式（4）计算EDTA标准滴定溶液的摩尔浓度:

……………………………………………………………………（4）

式中：*cZn* ——锌标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V* ——锌标准溶液移取体积，单位为毫升（mL）；

*cEDTA* ——欲标定EDTA溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*V´EDTA*——欲标定EDTA溶液滴定消耗的体积，单位为毫升（mL）。

5.3 试样

将试样加工成厚度不大于1mm碎屑。

5.4 分析步骤

5.4.1 试料

称取质量（*m*）为0.50g试样（5.3），精确至0.0001g。

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400mL烧杯中，缓慢加入30mL氢氧化钠溶液（5.2.5），加热至试料溶解完全，用水稀释至约100mL煮沸，用中速滤纸过滤，用热水洗涤沉淀，弃去滤液。

5.4.3.2 分次向滤纸淋入总量为30mL热混合酸（5.2.2），将沉淀物完全溶于100mL容量瓶（*V*）中，用热水洗涤滤纸，冷却，以水稀释至刻度，混匀。

5.4.3.3 移取体积（*V*）为20.00mL试液（5.4.3.2）于锥形烧杯中，加25mL氟化铵溶液（5.2.6）、3mL硫脲溶液（5.2.7）、7mL盐酸羟胺溶液（5.2.8）、2滴对硝基酚溶液（5.2.10），用氨水（5.2.1）中和至黄色，再用盐酸（5.2.3）调至无色并过量4滴，加入40mL六次甲基四胺溶液（5.2.4），20.00mL EDTA标准滴定溶液（*VEDTA* )(5.2.12）、2滴二甲酚橙溶液（5.2.9），用锌标准滴定溶液（5.2.11）滴定至稳定的橙红色为终点。记录消耗EDTA标准滴定溶液体积(*VZn*)。

注：临近终点时，滴定速度要缓慢，试液呈橙红色后需继续振荡10秒以上，直至红色不褪色方为终点。

5.5 试验数据处理

5.5.1 锰含量以锰的质量分数*wMn*计，按公式(5)计算：

…………………………………………… (5)

式中：

*cEDTA* ——EDTA标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*VEDTA*——加入EDTA标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*cZn* ——锌标准滴定溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

*VZn*  ——滴定消耗锌标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

*V*  ——移取试液的体积，单位为毫升（mL）；

*V* ——试液的总体积，单位为毫升（mL）。

54.94——锰的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

*m*  ——试料的质量,单位为克（g）。

5.5.2 计算结果表示至小数点后两位有效数字，数值修约执行GB/T8170-2008中3.2、3.3条款。

5.6 精密度

5.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两个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4数据采用线性内插法或外延法求得。

表4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *WMn*/% | 9.54 | 21.18 | 29.12 |
| *r/*% | 0.31 | 0.34 | 0.48 |

5.6.2 再现性

在再现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，两个测试结果的绝对差值不大于再现性限*R*，超过再现性限*R*的情况不超过5%。再现性限*R*按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *WMn*/% | 9.54 | 21.18 | 29.12 |
| *R/*% | 0.36 | 0.50 | 0.61 |

6 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。

7 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的以下内容：

a）本部分编号、名称及所使用的方法；

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）在本方法标准中没有明确说明或是可选择的、且可能影响结果的任何操作。

f）试验、审核等相关责任人的签名。