



中华人民共和国国家标准

GB/T 20975.7—2020
代替 GB/T 20975.7—2008

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

2020-06-02 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

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：锆含量的测定；
- 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：铋含量的测定；
- 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、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：铟含量的测定；
- 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 火焰原子吸收光谱法；
- 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 7 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 20975.7—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》，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示；
- 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、5.2）；
- 修改了高碘酸钾分光光度法的精密度（见 4.7，2008 年版的第 8 章）；
- 增加了“ Na_2EDTA 滴定法”（见第 5 章）；
- 删除了“质量保证与控制”（见 2008 年版的第 9 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：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、中铝材料应用研究院有限公司、河北四通新型金属材料股份有限公司、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、西安汉唐分析检测有限公司、山东兖矿轻合金有限公司、广东广铝铝型材有限公司、中铝瑞闽股份有限公司。

本部分主要起草人：刘双庆、王金花、席欢、王国军、刘云贵、贺铭兰、王文红、张伟、徐升、刘厚勇、李永卉、闯宏宇、刘畅、吴云、苏玉龙、高新宇、祁艳华、周兵。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 6987.7—1986、GB/T 6987.7—2001；
- GB/T 20795.7—2008。



铝及铝合金化学分析方法

第7部分：锰含量的测定

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 的本部分规定了高碘酸钾分光光度法、Na₂EDTA 滴定法测定铝及铝合金中锰含量。

本部分适用于铝及铝合金中锰含量的仲裁测定。高碘酸钾分光光度法测定范围:0.004 0%~2.00%;Na₂EDTA 滴定法测定范围:8.50%~45.00%。

本部分中高碘酸钾分光光度法不适用于钪质量分数>0.005%的铝及铝合金。

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 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525.0 nm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的试剂和实验室二级水。

4.2.1 硫酸($\rho=1.84$ g/mL)。

4.2.2 磷酸($\rho=1.69$ g/mL)。

4.2.3 硝酸($\rho=1.42$ g/mL)。

4.2.4 氢氟酸($\rho=1.14$ g/mL)。

4.2.5 硫酸(1+1)。

4.2.6 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

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

4.2.8 高碘酸钾溶液(50 g/L):称取 5 g 高碘酸钾溶于水中,加入 20 mL 硝酸(4.2.3),以水稀释至 100 mL,混匀。

4.2.9 亚硝酸钠溶液(20 g/L)。

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

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

4.2.12 锰标准贮存溶液:优先使用有证标准溶液配制。或称取 1.000 g 锰($w_{\text{Mn}} \geq 99.99\%$)于烧杯中,加入 20 mL 硫酸(4.2.5)、约 80 mL 水,加热溶解完全后煮沸 3 min,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 锰。

4.2.13 锰标准溶液:移取 50.00 mL 锰标准贮存溶液(4.2.12)于 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.05 mg 锰。

4.3 仪器

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 称取相应质量(m_0)的试样(4.4),精确至 0.000 1 g。

表 1

锰质量分数 $w_{\text{Mn}}/\%$	试料质量 m_0/g	样品溶液总体积 V_0/mL	移取样品溶液体积 V_1/mL	补加酸体积/mL	
				硝酸(4.2.3)	硫酸(4.2.5)
0.004 0~0.040	1.00	—	—	—	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 250 mL 烧杯中,加入 8 mL 硝酸(4.2.3),12 mL 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 2 mL 硝酸(4.2.3),18 mL 硫酸(4.2.5),40 mL 氢氧化钠溶液(4.2.6),混匀,加热至溶液清亮,用水稀释至约 65 mL,以下按 4.5.4.3 进行。当铝合金试料中硅的质量分数>10.0%且锰的质量分数<0.040%时,按照下述操作:于 250 mL 烧杯中,加入 8 mL 硝酸(4.2.3),12 mL 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 2 mL 硝酸(4.2.3),8 mL 硫酸(4.2.5),用水稀释至约 60 mL,加入 2 mL 氟硼混合酸(4.2.7),用水稀释至约 65 mL,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 40 mL 氢氧化钠溶液(4.2.6),盖上铂(或镍)表皿,待剧烈反应后,加热溶解后蒸发至糊状,稍冷。用尽量少的温水洗涤杯壁及表皿,微热,使盐类溶解。将样品溶液小心移入预先盛有 30 mL 硫酸(4.2.5)和 10 mL 硝酸(4.2.3)的 250 mL 烧杯中;若在铂(或镍)杯壁上粘附有氢氧化锰沉淀,则用少量微沸的亚硫酸钠溶液(4.2.10)溶解,将溶液合并于样品溶液中,用温水洗涤铂(或镍)皿,将样品溶液加热至清亮,冷却。

4.5.4.2 锰的质量分数为 0.004 0%~0.040%时,按表 1 补加酸后,将样品溶液体积加热浓缩至约 65 mL。锰的质量分数为 >0.040%~2.00%时,按表 1 将样品溶液(4.5.4.1)移入相应的容量瓶(V_0)中,以水稀释至刻度,混匀;移取相应体积(V_1)样品溶液于 250 mL 烧杯中,补加相应量的酸,以水稀释至约 65 mL。

4.5.4.3 当铝合金试料中硅的质量分数 >10%且锰的质量分数 <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 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 硫酸(4.2.5),10 mL 硝酸(4.2.3),2 mL 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 50 mL,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 250 mL 烧杯中。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中,于 500 °C~600 °C 灰化完全(勿使滤纸燃着),冷却。加入数滴硫酸(4.2.1),2 mL~5 mL 氢氟酸(4.2.4),滴加硝酸(4.2.3)至溶液清亮,蒸发至干,于 700 °C 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)。将此溶液并入样品溶液中,浓缩至约 65 mL。

4.5.4.4 加入 5 mL 磷酸(4.2.2),将样品溶液加热至沸,加入 10 mL 高碘酸钾溶液(4.2.8),继续煮沸至红色出现后,在不断补加无还原剂的水(4.2.11)保持样品溶液体积不变的情况下,再煮沸 15 min~30 min,保温 15 min~20 min,冷却。将样品溶液移入预先用无还原剂的水(4.2.11)冲洗过的 100 mL 容量瓶中,以无还原剂的水(4.2.11)稀释至刻度,混匀。

4.5.4.5 将部分样品溶液(4.5.4.4)和空白试验溶液(4.5.3),移入相应的吸收池中,以无还原剂的水(4.2.11)为参比,于分光光度计波长 525.0 nm 处分别测量其吸光度(A_1 、 A_3)。将容量瓶中剩余的溶液加入 2 滴亚硝酸钠溶液(4.2.9)混匀,使高锰酸褪色,分别测量其吸光度(A_2 、 A_4)。根据溶液中锰的吸光度(A),从工作曲线上查出相应的锰质量(m_1)。

4.5.4.6 按式(1)计算溶液中锰的吸光度 A :

$$A = (A_1 - A_2) - (A_3 - A_4) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——显色样品溶液的吸光度;

A_2 ——褪色样品溶液的吸光度;

A_3 ——显色空白试验溶液的吸光度;

A_4 ——褪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 0 mL、0.80 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 锰标准溶液(4.2.13)于一组 250 mL 烧杯中,依次分别加入 15 mL 硫酸(4.2.5),10 mL 硝酸(4.2.3),5 mL 磷酸(4.2.2),以水稀释至约 70 mL,加热至沸。加入 10 mL 高碘酸钾溶液(4.2.8),继续煮沸至红色出现后,在不断补加无还原剂的水(4.2.11)保持体积不变的情况下,再煮沸 15 min~30 min,保温 15 min~20 min,冷却。将溶液移入预先用无还原剂的水(4.2.11)冲洗过的一组 100 mL 容量瓶中,以无还原剂的水(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,以无还原剂的水(4.2.11)为参比,于分光光度计波长 525.0 nm 处分别测量其吸光度(A_5 、 A_7)。将容量瓶

中剩余试液加入 2 滴亚硝酸钠溶液(4.2.9)混匀,使高锰酸褪色,分别测量其吸光度(A_6 、 A_8)。以锰质量为横坐标,溶液吸光度(A)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 A :

$$A = (A_5 - A_6) - (A_7 - A_8) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_5 ——显色标准溶液的吸光度;

A_6 ——褪色标准溶液的吸光度;

A_7 ——显色试剂空白溶液(不加锰标准溶液者)的吸光度;

A_8 ——褪色试剂空白溶液(不加锰标准溶液者)的吸光度。

4.6 试验数据处理

锰含量以锰的质量分数 w_{Mn} 计,按式(3)计算:

$$w_{Mn} = \frac{m_1 V_0}{m_0 V_1 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——自工作曲线上查得的锰量,单位为毫克(mg);

V_0 ——试液的总体积,单位为毫升(mL);

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)。

锰质量分数 $<1.00\%$ 时,计算结果保留两位有效数字;锰质量分数 $\geq 1.00\%$ 时,计算结果表示到小数点后两位,数值修约按 GB/T 8170—2008 中 3.2、3.3 执行。

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

$w_{Mn}/\%$	0.007 5	0.11	0.74	1.98
$r/\%$	0.000 7	0.01	0.03	0.05

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外延法求得。

表 3

$w_{Mn}/\%$	0.007 5	0.11	0.74	1.98
$R/\%$	0.001 5	0.02	0.04	0.08

5 Na₂EDTA 滴定法

5.1 方法提要

在弱酸性溶液中,用过量的 Na₂EDTA 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 Na₂EDTA 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的试剂和实验室三级水。

5.2.1 氨水($\rho=0.90$ g/mL)。

5.2.2 混合酸:300 mL 盐酸(1+1)与 50 mL 硝酸(1+1)混匀。

5.2.3 盐酸(1+1)。

5.2.4 六次甲基四胺溶液(300 g/L)。

5.2.5 氢氧化钠溶液(150 g/L)。

5.2.6 氟化铵溶液(150 g/L)。

5.2.7 硫脲溶液(100 g/L)。

5.2.8 盐酸羟胺溶液(100 g/L)。

5.2.9 氢氧化钠溶液(10 g/L)。

5.2.10 锌标准滴定溶液($c_0=0.025$ mol/L)。称取 1.634 8 g 锌($w_{Zn}\geq 99.99\%$),加入 30 mL 盐酸(5.2.3)加热溶解完全,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

5.2.11 乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)标准滴定溶液($c_1\approx 0.05$ mol/L):

——配制:称取 18.61 g 乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA)于烧杯中,加入 500 mL 水,加热溶解完全,冷却,过滤于 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。

——标定:移取体积(V_2)为 30.00 mL 锌标准滴定溶液(5.2.10)于 400 mL 锥形烧杯中,加 50 mL 水,10 mL 六次甲基四胺溶液(5.2.4)、2 滴二甲酚橙溶液(5.2.12),用 Na₂EDTA 标准滴定溶液(5.2.11)滴定至溶液呈亮黄色为终点,记录消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液体积(V_3)。

——计算:按式(4)计算 Na₂EDTA 标准滴定溶液的浓度 c_1 :

$$c_1 = \frac{c_0 V_2}{V_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

c_0 ——锌标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——移取锌标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——滴定时消耗 Na₂EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5.2.12 二甲酚橙溶液(5 g/L)。

5.2.13 对硝基酚溶液(2 g/L)。

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 400 mL 烧杯中,缓慢加入 30 mL 氢氧化钠溶液(5.2.5),加热至试料溶解完全,用水稀释至约 100 mL 煮沸,用中速定量滤纸过滤。用氢氧化钠溶液(5.2.9)洗涤沉淀 2 次~3 次,再用热水洗涤沉淀 5 次~6 次,弃去滤液。

5.4.3.2 分次加入总量为 30 mL 热混合酸(5.2.2)于漏斗中,溶解沉淀于原烧杯中,用热水洗涤沉淀及滤纸,冷却,将滤液移入 100 mL 容量瓶(V_4)中,以水稀释至刻度,混匀。

5.4.3.3 移取体积(V_5)为 20.00 mL 样品溶液(5.4.3.2)于锥形烧杯中,加 25 mL 氟化铵溶液(5.2.6)、3 mL 硫脲溶液(5.2.7)、7 mL 盐酸羟胺溶液(5.2.8)、2 滴对硝基酚溶液(5.2.13),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 40 mL 六次甲基四胺溶液(5.2.4)、体积(V_6)为 20.00 mL 的 Na_2EDTA 标准滴定溶液(5.2.11)、2 滴二甲酚橙溶液(5.2.12),用锌标准滴定溶液(5.2.10)滴定至橙红色为终点。记录消耗锌标准滴定溶液体积(V_7)。

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 s 以上,直至红色不褪色方为终点。

5.5 试验数据处理

锰含量以锰的质量分数 w_{Mn} 计,按式(5)计算:

$$w_{\text{Mn}} = \frac{(c_1 V_6 - c_0 V_7) V_4 \times 54.94}{m V_5 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c_1 —— Na_2EDTA 标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_6 ——加入 Na_2EDTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

c_0 ——锌标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_7 ——滴定消耗锌标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——样品溶液的总体积,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);

V_5 ——移取样品溶液的体积,单位为毫升(mL)。

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

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 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 4

$w_{\text{Mn}}/\%$	9.54	21.12	29.15	39.93
$r/\%$	0.25	0.29	0.37	0.42

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 5 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 5

$w_{Mn}/\%$	9.54	21.12	29.15	39.93
$R/\%$	0.30	0.37	0.42	0.52

6 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

- 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) 审核、批准等人员的签名。

