

中华人民共和国国家标准

GB/T 223.5—2008
代替 GB/T 223.5—1997

钢铁 酸溶硅和全硅含量的测定 还原型硅钼酸盐分光光度法

Steel and iron—Determination of acid-soluble silicon and total silicon content—
Reduced molybdosilicate spectrophotometric method

(ISO 4829-1:1986 Steel and cast iron—Determination of total silicon
content—Reduced molybosilicate spectrophotometric method—

Part 1: Silicon contents between 0.05 and 1.0% & ISO 4829-2:1988

Steel and iron—Determination of total silicon content—Reduced
molybosilicate spectrophotometric method—Part 2: Silicon
contents between 0.01 and 0.05% , MOD)

2008-08-19 发布

2009-04-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

前 言

GB/T 223 的本部分修改采用 ISO 4829-1:1986《钢和铸铁 全硅含量测定 还原型硅钼酸盐分光光度法 第 1 部分:硅含量 0.05%~1.0%》和 ISO 4829-2:1988《钢铁 全硅含量测定 还原型硅钼酸盐分光光度法 第 2 部分:硅含量 0.01%~0.05%》,并整合成一个标准。

本部分的原理、溶解酸、显色体系、测量方式等与 ISO 4829-1:1986 和 ISO 4829-2:1988 一致。在不影响方法的准确度和精密度前提下,主要做了以下修改:

- 原试料处理后,试液稀释于 1 000 mL 容量瓶中定容,改为在 100 mL 容量瓶中定容,相应减少溶解酸量和分取显色溶液量。
- 原试料量一律为 0.50 g,改为分别称取 0.40 g、0.20 g 或 0.10 g。
- 原残渣在铂坩埚中用过氧化钠于 600 °C 熔融,改为在铂坩埚中用碳酸钠-硼酸混合熔剂于 950 °C 熔融。
- 原纯铁硅含量分别小于 5 $\mu\text{g/g}$ 和 2 $\mu\text{g/g}$,改为纯铁硅含量小于 0.002% (质量分数),并已知其准确含量。
- 原绘制校准曲线时,称取多份纯铁,在混合酸分解后,分别加入不同量硅标准溶液,改为称取一份纯铁,加混合酸分解定容,分液后分别加入不同量硅标准溶液。试剂中硅标准溶液的浓度亦作相应变动。
- 分析结果的计算式作了修改。

本部分代替 GB/T 223.5—1997《钢铁及合金化学分析方法 还原型硅钼酸盐光度法测定酸溶硅含量》。

本部分与 GB/T 223.5—1997 相比较,主要做了以下修改:

- 扩大了适用范围;
- 增加了全硅含量的测定方法;
- 显色时用抗坏血酸作还原剂,原标准采用硫酸亚铁铵作还原剂。

本部分的附录 A、附录 B 都是资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位:首钢总公司技术中心。

本部分参加起草单位:武汉钢铁(集团)公司、钢铁研究总院。

本部分主要起草人:张东生、宁伟光、曹宏燕、柯瑞华。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

GB/T 223.5(二)—1981、GB/T 223.5—1988、GB/T 223.5—1997。

钢铁 酸溶硅和全硅含量的测定 还原型硅钼酸盐分光光度法

警告:使用 GB/T 223 的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 223 的本部分规定了用还原型硅钼酸盐分光光度法测定钢铁中酸溶硅和全硅含量。

本部分适用于钢铁中质量分数为 0.010%~1.00% 的硅含量测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 223 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6379.1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 1 部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(GB/T 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

3 原理

将试料以适宜比例的硫酸-硝酸或盐酸-硝酸溶解,用碳酸钠和硼酸混合熔剂熔融酸不溶残渣。在弱酸性溶液中,硅酸与钼酸盐生成氧化型硅钼酸盐(硅钼黄)。增加硫酸浓度,加入草酸消除磷、砷、钒的干扰,以抗坏血酸选择性还原,将硅钼酸盐还原成蓝色的还原型硅钼酸盐(硅钼蓝)。

在波长 810 nm 处,对蓝色的还原型硅钼酸盐进行分光光度测定。

4 试剂和材料

除非另有说明,分析中仅使用认可的分析纯试剂和二级水或三级水。

所有溶液应是现制备的,并储存于聚丙烯或聚四氟乙烯容器中。

4.1 纯铁,硅含量小于 0.004% 并已知其准确含量。

4.2 混合熔剂,二份碳酸钠和一份硼酸研磨至粒度小于 0.2 mm,混匀。

4.3 硫酸,1+3。于 600 mL 水中,边搅拌边小心加入 250 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),冷却后,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.4 硫酸,1+9。于 800 mL 水中,边搅拌边小心加入 100 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL),冷却后,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.5 硫酸-硝酸混合酸。于 500 mL 水中,边搅拌边小心加入 35 mL 硫酸(ρ 约 1.84 g/mL)和 45 mL 硝酸(ρ 约 1.42 g/mL),冷却后,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.6 盐酸-硝酸混合酸。于 500 mL 水中,加入 180 mL 盐酸(ρ 约 1.19 g/mL)和 65 mL 硝酸(ρ 约

GB/T 223.5—2008

1.42 g/mL),冷却后,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

4.7 高锰酸钾溶液,22.5 g/L。将 2.25 g 高锰酸钾溶于 50 mL 水中,用水稀释至 100 mL,混匀,用前过滤。

4.8 过氧化氢溶液,1+4。

4.9 钼酸钠溶液:将 2.5 g 二水合钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 50 mL 水中,以中密度滤纸过滤。使用前加入 15 mL 硫酸(4.4),用水稀释至 100 mL,混匀。

4.10 草酸溶液,50 g/L。将 5 g 二水合草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水,用水稀释至 100 mL,混匀。

4.11 抗坏血酸溶液,20 g/L。将 2 g 抗坏血酸溶于 50 mL 水中,用水稀释至 100 mL,混匀。用前配制。

4.12 硅标准溶液

4.12.1 硅储备液,0.50 mg/mL。称取 1.069 7 g 经 1 100 °C 灼烧 1 h 并冷却至室温的高纯二氧化硅(质量分数>99.9%),置于铂坩埚中。加 10 g 无水碳酸钠充分混匀,于 1 050 °C 熔融 30 min。在聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中,以 100 mL 水浸取熔融物(见注)。将全部溶清的浸取液转移至 1 000 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即转移至密封好的聚四氟乙烯瓶中储存。此储备液 1 mL 含 0.500 mg 硅。

注:熔融物浸取可能需要缓慢加热。

4.12.2 硅标准溶液,10.0 μg/mL。移取 20.00 mL 硅储备液(4.12.1)于 1 000 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即转移至密封好的聚四氟乙烯瓶中储存,使用前配制。此标准溶液 1 mL 含 10.0 μg 硅。

4.12.3 硅标准溶液,4.0 μg/mL。移取 100.0 mL 硅储备液(4.12.2)于 250 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。立即转移至密封较好聚四氟乙烯瓶中储存,使用前配制。此标准溶液 1 mL 含 4.0 μg 硅。

5 仪器与设备

通常的实验室仪器、设备。

5.1 聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯,容积 250 mL。

5.2 铂坩埚,容积 30 mL。

5.3 分光光度计

分光光度计应具备在波长 810 nm 处测量吸光度时,光谱带宽小于或等于 10 nm。波长测量应精确到 ±2 nm,可通过测量钨钨混合物滤光片的最大吸收值在 803 nm 进行校正,或采用其他合适的校正方法。对于最大吸光度溶液的吸收测量应满足相对偏差为 0.3% 或更小。

6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

7 分析步骤

7.1 试料

硅含量 0.010%~0.050% 时称取 0.40 ± 0.01 g 试料(粉末或屑样),精确至 0.000 1 g。

硅含量 0.050%~0.25% 时称取 0.20 ± 0.01 g 试料(粉末或屑样),精确至 0.000 1 g。

硅含量 0.25%~1.00% 时称取 0.10 ± 0.01 g 试料(粉末或屑样),精确至 0.000 1 g。

7.2 铁基空白试验

称取与试料相同量的纯铁(4.1)代替试料,用同样的试剂、按 7.3 相同的分析步骤与试料平行操作,此铁基空白试验溶液作底液绘制校准曲线。

7.3 试料分解和试液制备

7.3.1 酸溶性硅测定的试料分解和试液制备

将试料(7.1)置于 250 mL 聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中(5.1),称量为 0.20 g 和 0.10 g 时加入 25 mL 硫酸-硝酸混合酸(4.5);称量为 0.40 g 时加入 30 mL 硫酸-硝酸混合酸(4.5),盖上盖子,微热溶解试料,溶解过程中不断补加水,保持溶液体积无明显减少。

或将试料(7.1)置于 250 mL 聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中(5.1),称量为 0.20 g 和 0.10 g 时加入 15 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.6);称量为 0.40 g 时加入 20 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.6),盖上盖子,微热溶解试料,溶解过程中不断补加水,保持溶液体积无明显减少。

用水稀释至约 60 mL,小心将试液加热至沸,滴加高锰酸钾溶液(4.7)至析出水合二氧化锰沉淀,保持微沸 2 min。滴加过氧化氢(4.8)至二氧化锰沉淀恰好溶解,并加热微沸 5 min 使过氧化氢分解。冷却,将试液转移至 100 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.3.2 全硅测定的试料分解和试液制备

将试料(7.1)置于 250 mL 聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中(5.1),称量为 0.20 g 和 0.10 g 时加入 30 mL 硫酸-硝酸混合酸(4.5);称量为 0.40 g 时加入 35 mL 硫酸-硝酸混合酸(4.5),盖上盖子,微热溶解试料,溶解过程中不断补加水,以保持溶液体积无明显减少。

或将试料(7.1)置于 250 mL 聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中(5.1),称量为 0.20 g 和 0.10 g 时加入 20 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.6);称量为 0.40 g 时加入 25 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.6),盖上盖子,微热溶解试料,溶解过程中不断补加水,保持溶液体积无明显减少。

当溶液反应停止时,用低灰分慢速滤纸过滤溶液,滤液收集于 250 mL 烧杯中。用 30 mL 热水洗涤烧杯和滤纸,用带橡皮头的棒擦下粘附在杯壁上的颗粒并全部转移至滤纸上。

将滤纸及残渣置于铂坩埚中(5.2),干燥,灰化,在高温炉中于 950 °C 灼烧。冷却后,加 0.25 g 混合熔剂(4.2)与残渣混合,再覆盖 0.25 g 混合熔剂(4.2),在高温炉中于 950 °C 熔融 10 min。冷却后,擦净坩埚外壁,将坩埚置于盛有滤液的 250 mL 烧杯中,缓缓搅拌使熔融物溶解,用水洗净坩埚。

小心将试液加热至沸,滴加高锰酸钾溶液(4.7)至析出水合二氧化锰沉淀,保持微沸 2 min。滴加过氧化氢(4.8)至二氧化锰沉淀恰好溶解,加热微沸 5 min 使过氧化氢分解。冷却,将试液转移至 100 mL 单标线容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4 显色

分取 10.00 mL 由 7.3.1 或 7.3.2 得到的试液两份于两个 50 mL 硼硅酸盐玻璃单标线容量瓶中,加 10 mL 水。一份溶液制备显色液,另一份溶液制备参比液。

在 15 °C ~ 25 °C 温度的条件下,按下述方法处理每一种试液和参比液,用移液管加入所有试剂溶液。

显色液按下列顺序加入试剂溶液,每次加入一种溶液后都要摇动:

- 10.0 mL 钼酸钠溶液(4.9),静置 20 min;
- 5.0 mL 硫酸(4.3);
- 5.0 mL 草酸溶液(4.10);
- 立即加入 5.0 mL 抗坏血酸溶液(4.11)。

参比液按下列顺序加入试剂溶液,每次加入一种溶液后都要摇动:

- 5.0 mL 硫酸(4.3);
- 5.0 mL 草酸溶液(4.10);
- 10.0 mL 钼酸钠溶液(4.9);
- 立即加入 5.0 mL 抗坏血酸(4.11)。

用水稀释至刻度,混匀。每一种试液(试料溶液和空白液)及各自的参比液静置 30 min。

注:在稀释时,含有铈、钽试样溶液中会有细小的分散的沉淀。待沉淀下沉后,用密滤纸干过滤上层清液于干燥容器中,弃去开始的几毫升滤液。

GB/T 223.5—2008

7.5 分光光度测定

用适合的吸收皿(见表1),于分光光度计(5.3)波长810 nm处,测量每份显色溶液(7.4)对各自参比溶液的吸光度。

注:除在810 nm测量外,亦可在680 nm或760 nm波长处测量吸光度(并选择适当的吸收皿)。

7.6 校准曲线的建立

7.6.1 校准曲线溶液的制备

分取10.00 mL铁基空白试验溶液(7.2)7份于7个硼硅酸盐玻璃单标线50 mL容量瓶中。按表1分别加入硅标准溶液(4.12.2或4.12.3),补加水至20 mL。

其中一份不加硅标准溶液的空白试验溶液按7.4制备参比溶液。另6份试液按7.4制备显色溶液。

表 1

硅含量(质量分数)/%	硅标准溶液加入量/mL	硅标准溶液	吸收皿厚度/cm
0.010~0.050	0、0.100、2.00、3.00、4.00、5.00	4.12.3(4.0 μg/mL)	2
0.050~0.25	0、0.100、2.00、3.00、4.00、5.00	4.12.2(10.0 μg/mL)	1
0.25~1.00	0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00	4.12.2(10.0 μg/mL)	0.5

7.6.2 分光光度测定

用适合的吸收皿(表1),于分光光度计(5.3)波长810 nm处(7.5注),测量各校准曲线显色溶液对参比溶液的吸光度。

7.6.3 校准曲线的绘制

以校准曲线溶液的吸光度为纵坐标,校准曲线溶液中加入的硅量与分取纯铁溶液中的硅量之和为横坐标,绘制校准曲线。

8 结果表示

8.1 结果计算

硅的含量以质量分数 w_{Si} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{Si}} = \frac{m_1 \times V}{m \times V_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查得显色溶液中的硅量,单位为微克(μg);

V ——试料溶液总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料量,单位为克(g)。

8.2 精密度

本部分精密度由两部分组成:

硅含量在0.050%~1.00%是由18个实验室对10个水平的硅含量进行测定,每个实验室对每个水平硅含量测定4次。

所用试样列于附录A表A.1中。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2,对得到的测定结果进行统计处理。

结果表明,硅含量与试验结果的重复性限(r)和再现性限(R)间呈对数关系,汇总于表 2,数据图示由附录 B 给出。

表 2

硅含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.05	0.004	0.008
0.1	0.006	0.012
0.2	0.009	0.018
0.5	0.015	0.032
1.0	0.023	0.049

硅含量在 0.010%~0.050%是由 15 个实验室对 5 个水平的硅含量进行测定,每个实验室对每个水平硅含量测定 3 次。

根据 GB/T 6379.1、GB/T 6379.2(见注 1、注 2 和注 3),对得到的测定结果进行统计处理。

结果表明,硅含量与重复性限(r)或再现性限(R_w 和 R)间无系统关系。典型的数据为:对重复性限 r 为 0.004%,室内再现性限 R_w 为 0.005%,再现性限 R 为 0.006%。

所用的试样及测定结果汇总于附录 A 表 A.2 中。

注 1: 3 次测定中的前两次是在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下进行,即由同一实验员、用同一仪器、相同的实验条件、同一校准,在最短的时间内进行测定。

注 2: 第三次测定由注 1 中的实验员,用同一台仪器,在不同时间(不同天),用新的校准进行。

注 3: 由第一天所得的两个结果,按 GB/T 6379.2 计算重复性限(r)和再现性限(R)。由第一天所得的第一个结果和第二天所得的结果,计算实验室内的再现性限(R_w)。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 鉴别试料、实验室和分析日期等资料;
- 遵守本部分规定的程度;
- 分析结果及其表示;
- 测定中观察到的异常现象;
- 对分析结果可能有影响而本部分未包括的操作或者任意的操作。

附录 A

(资料性附录)

国际共同试验附加资料

- A.1 1983年由7个国家18个试验室对1个铁样、9个钢样进行国际合作试验,结果列于8.2表2。
试验结果在1984年4月ISO/TC 17/SC 1文件报出。
精密度数据的图示见附录B。
试验样品列于表A.1。

表 A.1

样 品	硅含量(质量分数)/%
ECRM 085-1(0.3% S 易切钢)	0.008
JSS 023-5(非合金钢)	0.024
BCS 452/1(1.30% Mn 钢)	0.055
ECRM 020-1(非合金钢)	0.072
ECRM 081-1(非合金钢)	0.105
ECRM 0254-1(7% W, 5% Mo, 2% V, 5% Cr 钢)	0.190
ECRM 077-2(1.25% Mn 钢)	0.293
ECRM 277-1(18% Cr, 10% Ni 钢)	0.417
ECRM 484-1(白口可锻铸铁)	0.717
ECRM 276-1(5% Cr, 1.5% Mo, 0.5% V 钢)	0.785

注1:按GB/T 6379.1、GB/T 6379.2进行数据统计分析。

注2:共同试验采用10个样品,附录B显示的数据为硅含量(质量分数)在0.050%~1.00%的8个样品,ECRM 085-1、JSS 023-5两个样品测定数据未包括在内。

- A.2 1985年由7个国家的15个实验室对5个钢样进行国际合作试验,结果列于表A.2。
试验结果在1986年3月ISO/TC 17/SC 1 N655文件报出。

表 A.2

样 品	硅含量(质量分数)/%			
	含量	r	R_w	R
ECRM 085-1(0.3% S 易切钢)	0.008	0.002 0	0.002 8	0.006 51
ECRM 285-1(9% Co, 5% Mo, 18% Ni, 0.7% Ti 钢)	0.015	0.002 2	0.005 7	0.007 2
JSS 023-5(非合金钢)	0.024	0.004 5	0.005 3	0.005 2
BCS 432/1(非合金钢)	0.043	0.006 0	0.007 0	0.009 8
BCS 452/1(1.3% Mn 钢)	0.055	0.003 8	0.003 2	0.003 8

附录 B
(资料性附录)
精密度数据的图示

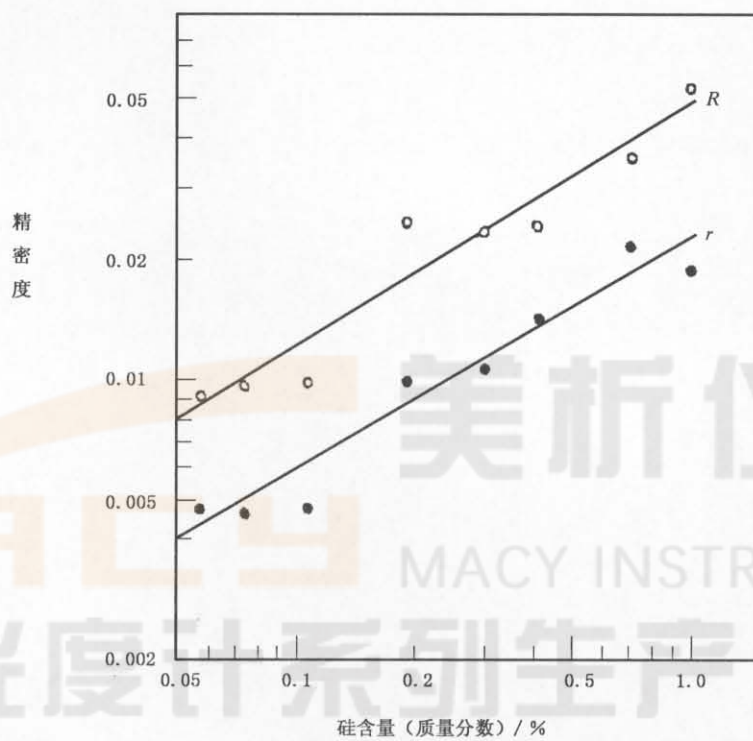


图 B.1 硅含量与重复性限 r 或再现性限 R 之间的关系

GB/T 223.5—2008

中华人民共和国
国家标准
钢铁 酸溶硅和全硅含量的测定
还原型硅钼酸盐分光光度法



M **MACY** **美析仪器**
MACY INSTRUMENT

专业光度计系列生产厂家
中华人民共和国
国家标准

HTTP://www.macylab.com 钢铁 酸溶硅和全硅含量的测定
还原型硅钼酸盐分光光度法

GB/T 223.5—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 16 千字

2008年11月第一版 2008年11月第一次印刷

*

书号: 155066·1-34638 定价 14.00 元

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 223.5—2008