

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5686.2—2008

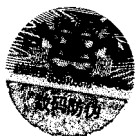
代替 GB/T 5686.2—1985、GB/T 7730.2—2002、GB/T 8654.3~8654.4—1988

## 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硅含量的测定 钼蓝光度法、氟硅酸钾 滴定法和高氯酸重量法

Ferromanganese, ferromanganese-silicon, nitrogen-bearing ferromanganese and manganese metal—Determination of silicon content—Molybdenum blue photometric method, silicon potassium fluoride titrimetric method and perchloric acid dehydration gravimetric method

2008-05-13 发布

2008-11-01 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

本部分是对 GB/T 5686.2—1985《锰硅合金化学分析方法重量法测定硅量》、GB/T 7730.2—2002《锰铁及高炉锰铁化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅量》、GB/T 8654.3—1988《金属锰化学分析方法 钼蓝光度法测定硅量》和 GB/T 8654.4—1988《金属锰化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅量》的整合修订。

本部分代替 GB/T 5686.2—1985、GB/T 7730.2—2002、GB/T 8654.3—1988 和 GB/T 8654.4—1988。

本部分与 GB/T 5686.2—1985、GB/T 7730.2—2002、GB/T 8654.3—1988 和 GB/T 8654.4—1988 比较,主要变化如下:

- 方法适用范围规定为锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰;
- 新增加了氟硅酸钾滴定法;
- 高氯酸重量法是对 GB/T 8654.4—1988、GB/T 5686.2—1985 和 GB/T 7730.2—2002 进行了整合修改。其主要变化如下:
  - a) 试样称样量统一为“3.00 g 试料(含硅量在 1% 以上时,称取 1.000 0 g 试料),精确至 0.000 1 g”;
  - b) 试料分解整合为“碱熔(适用于锰硅试料)”和“酸溶+残渣处理(适用于金属锰、氮化锰铁和锰铁试料)”;
  - c) 碱熔熔剂用量改为 8 g~10 g,将加热变黑的熔融物置于 700℃~750℃ 高温炉中熔融 10 min~15 min。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由冶金工业信息标准研究院归口。

本部分起草单位:江西新余钢铁有限责任公司。

本部分主要起草人:

方法一:廖义兵、张水菊、傅韬、吴万琴、贺铀;

方法二:孙继新、张水菊、廖义兵、李敏;

方法三:张水菊、孙继新、黄荣清、裴剑鸣。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5686.2—1985;

——GB/T 7730.2—2002;

——GB/T 8654.3—1988;

——GB/T 8654.4—1988。

# 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硅含量的测定 钼蓝光度法、氟硅酸钾 滴定法和高氯酸重量法

**警告:**使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。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

本部分规定了用钼蓝光度法、氟硅酸钾滴定法和高氯酸重量法测定锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰和电解锰中的硅含量。

本部分适用于锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰中硅含量的测定,测定范围(质量分数):0.001%~30.00%。方法一:钼蓝光度法,适用于金属锰和电解金属锰中硅含量的测定,测定范围(质量分数)0.001%~0.60%;方法二:氟硅酸钾滴定法,适用于锰硅合金中硅含量的测定,测定范围(质量分数)12.00%~30.00%;方法三:高氯酸重量法,适用于锰铁、锰硅合金、氮化锰铁、金属锰和电解金属锰中硅含量的测定,测定范围(质量分数)0.50%~30.00%。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过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 4010 铁合金化学分析用试料的采取和制备

## 3 方法一 钼蓝光度法

### 3.1 原理

试料用硫酸分解,硅酸与钼酸铵生成硅钼杂多酸,加入氢氟酸消除磷、砷等杂质的影响,用硫酸亚铁铵还原生成硅钼蓝,于分光光度计波长 810 nm 处测量其吸光度。

### 3.2 试剂和材料

所用试剂均为优级纯。除硫酸外,均应储存于塑料容器中。

#### 3.2.1 硫酸,6+94。

#### 3.2.2 氢氟酸,1+9。

3.2.3 钼酸铵溶液,75 g/L。称取 75 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于温水中,冷却后用水稀释至 1 000 mL,使用时再过滤。

3.2.4 硫酸亚铁铵溶液,150 g/L。称取 150 g 硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 500 mL 水中,加入 100 mL 硫酸(1+9),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

#### 3.2.5 硅标准溶液

3.2.5.1 称取 0.428 0 g 二氧化硅(纯度不低于 99.5%)于铂坩埚中,加入 2 g 无水碳酸钠并混匀,于 1 000°C 高温炉中熔融 10 min~15 min,取出,冷却,置于聚四氟乙烯烧杯中,用水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.2 mg 硅。

3.2.5.2 移取 25.00 mL 硅标准溶液(3.2.5.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 0.01 mg 硅。

## GB/T 5686.2—2008

## 3.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

## 3.4 取制样

按照 GB/T 4010 规定进行取制样。电解金属锰试样应全部通过 0.149 mm 筛孔,金属锰试样应全部通过 0.177 mm 筛孔。

## 3.5 分析步骤

## 3.5.1 试料量

按表 1 称取试料,精确至 0.000 1 g。

表 1

硅量(质量分数)/%	试料量/g	加入硫酸量(3.2.1)/mL	溶液稀释体积/mL	比色皿/cm
0.001~0.01	2.000	70	100	2
>0.01~0.10	0.500	100	250	2
>0.10~0.60	0.200	95	250	1

## 3.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

## 3.5.3 测定

3.5.3.1 将试料(3.5.1)置于 300 mL 烧杯中,用水润湿,盖上表皿,按表 1 缓慢加入硫酸(3.2.1),低温加热,待试料完全分解后,用脱脂棉加少量纸浆过滤于与表 1 相应的容量瓶中,用水洗涤,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀。

3.5.3.2 移取 25.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至 40 mL。

3.5.3.3 将试液(3.5.3.2)置于 50℃ 水浴中,待瓶内温度为 50℃ 时,边摇动边加入 10 mL 钼酸铵溶液(3.2.3),用少量水冲洗附着于瓶内壁上的钼酸铵,在 50℃ 恒温水浴中保温 5 min,并不时摇动,取下流水冷却至室温。

3.5.3.4 加入 15 mL 氢氟酸(3.2.2),混匀,在 30 s 内加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液(3.2.4),混匀,用水稀释至刻度,混匀,静置 15 min。

3.5.3.5 将部分试液(3.5.3.4)移入相应的石英比色皿中,以随同试料的空白溶液为参比,于分光光度计波长 810 nm 处测量其吸光度,从工作曲线上查出相应的硅量。

## 3.5.4 校准曲线的绘制

移取 0.2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 硅标准溶液(3.2.5.1)置于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 9 mL 硫酸(3.2.1),用水稀释至 40 mL,以下按分析步骤 3.5.3.3~3.5.3.5 款进行,以试剂空白为参比,于分光光度计波长 810 nm 处测量其吸光度。以硅量为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 3.6 结果计算

按式(1)计算试样中硅含量(质量分数):

$$w(\text{Si})(\%) = \frac{m_1}{m \cdot r \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$m_1$ ——从工作曲线上查得的硅量,单位为毫克(mg);

$r$ ——试液分取比;

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

## 3.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2

%

硅含量(质量分数)	允许差
0.001~0.005	0.000 5
>0.005~0.010	0.002
>0.010~0.020	0.003
>0.020~0.050	0.004
>0.050~0.100	0.005
>0.10~0.20	0.02
>0.20~0.60	0.03

#### 4 方法二 氟硅酸钾滴定法

##### 4.1 原理

试料用硝酸和氢氟酸分解,使硅转化为氟硅酸,加入氟化钾生成氟硅酸钾沉淀,经过滤洗涤后加入热水使其分解释放出氢氟酸。以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色为终点,计算硅的含量。

##### 4.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或其纯度相当的水。

4.2.1 氟化钾,固体。

4.2.2 氢氟酸,ρ<sub>1</sub> 15 g/mL。

4.2.3 过氧化氢,30%(体积分数)。

4.2.4 硝酸,1+1。

4.2.5 尿素溶液,50 g/L。称取 50g 尿素溶于 1 000 mL 水中,使用时配制。

4.2.6 硝酸钾-乙醇溶液。称取 50 g 硝酸钾溶于 1 000 mL 乙醇溶液(1+4)中。

4.2.7 中性水。将水煮沸 15 min,驱尽二氧化碳流水冷却至室温,加入 5 滴酚酞溶液(4.2.9),用氢氧化钠标准溶液(4.2.10)中和并用力振荡至稳定的微红色。使用时配制。

4.2.8 刚果红试纸。

4.2.9 酚酞溶液,10 g/L。称取 1 g 酚酞溶解于 60 mL 无水乙醇中,以水稀释至 100 mL,混匀。

4.2.10 氢氧化钠标准滴定溶液,0.18 mol/L。

4.2.10.1 配制:称取 7.2 g 氢氧化钠溶于 1 000 mL 中性水(4.2.7)中,溶解后加入 1 mL 氢氧化钡溶液(100 g/L),静置 36 h,使碳酸钡完全沉淀,将上层澄清液用虹吸法移至另一下口瓶中。为防止二氧化碳进入瓶内,瓶口上应用带孔的橡皮塞塞住,孔中插一支苏打石灰管。

4.2.10.2 标定:称取 1.000 0 g 预先在 105℃~110℃干燥过的邻苯二甲酸氢钾(基准试剂),置于 500 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 温热中性水(4.2.7)溶解,加入 6 滴~8 滴酚酞溶液(4.2.9),用氢氧化钠标准溶液(4.2.10.1)滴定至微红色为终点。

随同标定做试剂空白试验。

按式(2)计算氢氧化钠标准溶液浓度:

$$c = \frac{m_2}{0.2024 \times (V_1 - V_0)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V_1$ ——标定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

## GB/T 5686.2—2008

$V_0$ ——试剂空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

$m_2$ ——称取邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

0.202 4——1 mL 氢氧化钠标准滴定溶液( $c=1.000 \text{ mol/L}$ )相当于邻苯二甲酸氢钾的量,单位为克(g)。

## 4.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

## 4.4 取制样

按 GB/T 4010 规定进行取制样,试料应通过 0.125 mm 筛孔。

## 4.5 分析步骤

## 4.5.1 试料量

称取 0.200 g 试料,精确至 0.000 1 g。

## 4.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

## 4.5.3 测定

4.5.3.1 将试料(4.5.1)置于 250 mL 塑料烧杯中,加入 30 mL 硝酸(4.2.4),逐滴加入 10 mL 氢氟酸(4.2.2),轻轻摇动至试料分解完全[若试料难溶可滴加数滴过氧化氢(4.2.3)],驱除氮氧化物。加入 10 mL 尿素溶液(4.2.5),摇动至无气泡产生,放置 1 min ~2 min。

4.5.3.2 加入 2 克氟化钾(4.2.1),搅拌使其溶解,加入少许滤纸浆,于小于 25℃ 水浴中静置 30 min。用中速滤纸和塑料漏斗过滤,用小于 25℃ 的硝酸钾-乙醇溶液(4.2.6)快速洗涤塑料烧杯、滤纸及沉淀,直至洗液滴至刚果红试纸(4.2.8)上试纸不呈现蓝色。

4.5.3.3 将沉淀连同滤纸移入 500 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 温热的中性水(4.2.7),充分摇荡,将滤纸摇碎。将试液加热至沸腾后,加入 6 滴~8 滴酚酞溶液(4.2.9),用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.10)滴定至接近终点。追加滴入 2 滴酚酞溶液(4.2.9),继续用氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.10)滴定至微红色不褪为终点。

## 4.6 结果计算

按式(3)计算试样中的硅含量(质量分数):

$$w(\text{Si})(\%) = \frac{0.007\ 023 \times c \times (V_2 - V_3)}{m_3} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

$V_2$ ——滴定试料溶液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$V_3$ ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

$m_3$ ——试料量,g;

0.007 023——1 mL 氢氧化钠标准滴定溶液( $c=1.000 \text{ mol/L}$ )相当于硅的量,g。

## 4.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3

%

硅量(质量分数)	允许差
12.00~15.00	0.30
>15.00~30.00	0.40

## 5 方法三 高氯酸重量法

## 5.1 原理

试料用硝酸、盐酸溶解或过氧化钠溶解,以高氯酸蒸发冒烟使硅酸脱水。经过滤洗涤后,将沉淀于

1 100℃灼烧至恒量,加氢氟酸使硅成四氟化硅挥发除去,再灼烧至恒量,由氢氟酸处理前后的质量差,计算硅的含量。

## 5.2 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或其纯度相当的水。

- 5.2.1 过氧化钠,固体。
- 5.2.2 无水碳酸钠,固体。
- 5.2.3 盐酸, $\rho$ 1.19 g/mL。
- 5.2.4 高氯酸, $\rho$ 1.67 g/mL。
- 5.2.5 氢氟酸, $\rho$ 1.15 g/mL。
- 5.2.6 过氧化氢,30%(体积分数)。
- 5.2.7 硝酸,1+1。
- 5.2.8 盐酸,1+1。
- 5.2.9 盐酸,1+10。
- 5.2.10 硫酸,1+3。
- 5.2.11 硫氰酸铵溶液,50 g/L。
- 5.2.12 硝酸银溶液,10 g/L。

## 5.3 仪器

分析中使用通常的实验室仪器。

## 5.4 取制样

按 GB/T 4010 规定进行取制样,金属锰和电解金属锰试样应全部通过 0.177 mm 筛孔,其他试样应通过 0.125 mm 筛孔。

## 5.5 分析步骤

### 5.5.1 试料量

称取 3.00 g 试料,精确至 0.000 1 g(含硅量在 1%以上时,称取 1.00 g 试料)。

### 5.5.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 5.5.3 测定

#### 5.5.3.1 锰硅合金试料的分解

5.5.3.1.1 将试料(5.5.1)置于盛有 5 g~8 g 过氧化钠(5.2.1)的镍坩埚中,混匀,覆盖 3 g 过氧化钠(5.2.1)或 3 g 无水碳酸钠(5.2.2)。将盛有试料及溶剂的坩埚置于 350℃~400℃电热板上,加热至熔融物变黑。将坩埚及变黑的熔融物置于 700℃~750℃中熔融 10 min~15 min。取出,冷却。

5.5.3.1.2 将坩埚放入盛有 200 mL 水的 500 mL 烧杯中,盖上表面皿,待无气泡后,取出坩埚并用热水洗净,收集洗液入同一烧杯中。加入 30 mL 盐酸(5.2.3),加热溶解盐类。将试液蒸发至 100 mL,加入 100 mL 高氯酸(5.2.4),盖上表面皿。

#### 5.5.3.2 金属锰、电解金属锰、氮化锰及锰铁试料的分解

5.5.3.2.1 将试料(5.5.1)置于 300 mL 烧杯中,用少量水润湿,盖上表面皿,缓慢加入 20 mL 硝酸(5.2.7)5 mL~10 mL 盐酸(5.2.3),置于低温电炉上加热分解,待试料分解后,取下。加入 100 mL 热水,煮沸,用加有少许定量纸浆的中速定量滤纸过滤,用带有橡皮头的玻璃棒擦尽烧杯,用热水洗涤滤纸及残渣 3 次~4 次,滤液及洗液收集于 500 mL 烧杯中,留作主液。

5.5.3.2.2 将残渣连同滤纸置于铂坩埚中,低温加热炭化、灰化。在 800℃高温炉中灼烧 20 min,取出,冷却。加入 3 g 无水碳酸钠(5.2.2),混匀,再覆盖 1 g 无水碳酸钠(5.2.2)。将铂坩埚置于 950℃~

## GB/T 5686.2—2008

1 000℃高温炉中熔融 10 min~15 min,取出,冷却,置于预先盛有 50 mL 热盐酸(5.2.8)的原 300 mL 烧杯中,溶解熔融物,用水洗净铂坩埚并取出,将浸取液与主液(5.5.3.2.1)合并。

5.5.3.2.3 将试液(5.5.3.2.2)加热蒸发到 50 mL,加入 20 mL 高氯酸(5.2.4),盖上表面皿。

5.5.3.3 将试液(5.5.3.1.2)或(5.5.3.2.3)加热蒸发至冒高氯酸浓烟,并继续加热到呈现黏稠状。取下,稍冷。

5.5.3.4 加入 100 mL 热水,加热,搅拌并滴加过氧化氢(5.2.6),使二氧化锰及可溶性盐类溶解,趁热用加有少许定量纸浆的中速定量滤纸过滤,用带橡皮头的玻璃棒擦净烧杯,用热盐酸(5.2.9)洗净烧杯,洗涤滤纸及沉淀至无铁离子[用硫氰酸铵溶液(5.2.11)检验],再用热水洗涤至无氯离子[用硝酸银溶液(5.2.12)检验],收集滤液及洗液于烧杯中。

5.5.3.5 将滤液及洗液移入最初脱水用的烧杯中,蒸发至 50 mL,加入 20 mL 高氯酸,以下按 5.5.3.3~5.5.3.4 操作。

5.5.3.6 将 5.5.3.4 和 5.5.3.5 两次所得沉淀连同滤纸置于铂坩埚中,低温加热炭化、灰化,在 1 100℃中灼烧 30 min,取出,稍冷,置于干燥器中,冷却至室温,称量,反复灼烧至恒量。

5.5.3.7 将铂坩埚中的残渣用数滴水润湿,加入 4 滴硫酸(5.2.10),5 mL 氢氟酸(5.2.5),置于电炉中缓慢蒸发至冒硫酸烟。将铂坩埚置于 1 100℃中灼烧 30 min,取出,稍冷,置于干燥器中,冷却至室温,称量,反复灼烧至恒量。

## 5.6 结果计算

按式(4)计算试样中的硅含量(质量分数):

$$w(\text{Si})(\%) = \frac{[0.4674 \times (m_4 - m_5) - (m_6 - m_7)]}{m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$m_4$ ——氢氟酸处理前铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

$m_5$ ——氢氟酸处理后铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

$m_6$ ——氢氟酸处理前随同试料的空白和铂坩埚的质量,单位为克(g);

$m_7$ ——氢氟酸处理后随同试料的空白和铂坩埚的质量,单位为克(g);

$m_0$ ——试料量,单位为克(g);

0.4674——二氧化硅换算为硅的换算因数。

## 5.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 4 所列允许差。

表 4

%

硅量(质量分数)	允许差
0.50~1.00	0.04
>1.00~2.00	0.07
>2.00~4.00	0.10
>4.00~5.00	0.13
>5.00~8.00	0.16
>8.00~15.00	0.20
>15.00~30.00	0.30

## 6 试验报告

试验报告应包括以下内容:



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