



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 8704.6—2020  
GB/T 8704.6—2007

---

## 钒铁 硅含量的测定 硫酸脱水 重量法和硅钼蓝分光光度法

Ferrovandium—Determination of silicon content—The sulfuric acid dehydration  
gravimetric method and the silicomolybdic blue photometric method

2020-06-02 发布

2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局 发布  
国家标准化管理委员会

## 前 言

GB/T 8704 钒铁分析方法共分为以下 8 个部分<sup>1)</sup>：

- 钒铁 碳含量的测定 红外线吸收法及气体容量法(GB/T 8704.1)；
- 钒铁 硫含量的测定 红外线吸收法及燃烧中和滴定法(GB/T 8704.3)；
- 钒铁 钒含量的测定 硫酸亚铁铵滴定法和电位滴定法(GB/T 8704.5)；
- 钒铁 硅含量的测定 硫酸脱水重量法和硅钼蓝分光光度法(GB/T 8704.6)；
- 钒铁 磷含量的测定 钼蓝分光光度法(GB/T 8704.7)；
- 钒铁 铝含量的测定 铬天青 S 分光光度法和 EDTA 滴定法(GB/T 8704.8)；
- 钒铁 锰含量的测定 高碘酸钾光度法和火焰原子吸收光谱法(GB/T 8704.9)；
- 钒铁 硅、锰、磷、铝、铜、铬、镍、钛含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法(GB/T 8704.10)。

本部分为 GB/T 8704 的第 6 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 8704.6—2007《钒铁 硅含量的测定 硫酸脱水重量法》。本部分与 GB/T 8704.6—2007 相比,主要技术变化如下：

- 修改了规范性引用文件的内容(见第 2 章,2007 年版的第 2 章)；
- 增加了“仪器”(见 3.3)；
- 增加了“验证试验”(见 3.5.4)；
- 增加了“分析结果的确定和表示”(见 3.6.2)；
- 用重复性限  $r$  和再现性限  $R$  代替了允许差(见 3.7,2007 年版的第 8 章)；
- 增加了硅钼蓝分光光度法(见第 4 章)；
- 增加了附录 A、附录 B。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国生铁及铁合金标准化技术委员会(SAC/TC 318)归口。

本部分起草单位:攀钢集团有限公司、河钢承德钒钛新材料有限公司、国家钒钛制品质量监督检验中心、北京中冶设备研究设计总院有限公司、青岛中科联实验室技术服务有限公司、交城义望铁合金有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本部分主要起草人:杨新能、冯宗平、柳朝阳、周开著、李小青、薄凤华、郑小敏、罗平、李兰杰、羊绍松、杨大军、成勇、徐本平、高明磊、孙咏梅、卢春生。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 8704.6—1994、GB/T 8704.6—2007。

1) GB/T 8704.2—1988、GB/T 8704.4—1988 已经废止。

# 钒铁 硅含量的测定

## 硫酸脱水重量法和硅钼蓝分光光度法

警告——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 8704 的本部分规定了硫酸脱水重量法和硅钼蓝分光光度法测定硅含量。  
本部分适用于钒铁中硅含量的测定,测定范围(质量分数):0.10%~3.50%。

### 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 4010 铁合金化学分析用试样的采取和制备

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 6379.2 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

### 3 方法一:硫酸脱水重量法

#### 3.1 原理

试料用硝酸、盐酸分解,用硫酸蒸发冒烟使硅酸脱水,以盐酸溶解可溶性盐类,分离沉淀,经过滤洗涤后,将沉淀于1050℃灼烧至恒量,加入氢氟酸使硅以四氟化硅挥发除去,再灼烧至恒量,由氢氟酸处理前后的质量差,计算硅的含量。

#### 3.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的三级及三级以上蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

3.2.1 盐酸, $\rho$ 1.19 g/mL。

3.2.2 盐酸,1+4。

3.2.3 盐酸,1+10。

3.2.4 硝酸,1+1。

3.2.5 氢氟酸, $\rho$ 1.15 g/mL。

3.2.6 硫酸,1+1。

3.2.7 硫氰酸铵溶液,50 g/mL。

3.2.8 硝酸银溶液,10 g/mL。

### 3.3 仪器

3.3.1 分析天平,感量 0.1 mg。

3.3.2 铂皿或铂坩埚,40 mL。

3.3.3 高温炉,最高温度不小于 1 100 ℃。

### 3.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行试样的采取和制备,试样应全部通过 0.180 mm 筛孔。

### 3.5 分析步骤

#### 3.5.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定 2 次。

#### 3.5.2 试料

按表 1 称取试样,精确至 0.000 1 g。



表 1 试料量

硅含量(质量分数)/%	试料量/g
<1.00	2.00
1.00~3.50	1.00

#### 3.5.3 空白试验

随同试料进行空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

#### 3.5.4 验证试验

随同试料分析同类型标准样品。

#### 3.5.5 测定

3.5.5.1 将试料(见 3.5.2)置于 300 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(见 3.2.4)、10 mL 盐酸(见 3.2.1),低温加热分解后,加入 25 mL 硫酸(见 3.2.6),继续加热至冒硫酸浓烟约 5 min~10 min,取下,冷却。

3.5.5.2 加入 50 mL 盐酸(见 3.2.2),低温加热溶解可溶性盐类。趁热用加有少许定量滤纸浆中的中速定量滤纸过滤,将沉淀移入滤纸上,用温热盐酸(见 3.2.3)洗净烧杯内壁,洗涤沉淀至用硫氰酸铵溶液(见 3.2.7)检查无铁离子,然后用热水洗至用硝酸银溶液(见 3.2.8)检查无氯离子。

3.5.5.3 将滤液及洗液移入原熔样烧杯中,加热至冒硫酸浓烟 5 min~10 min,取下,冷却,以下按 3.5.5.2 进行。

3.5.5.4 将两次所得沉淀(见 3.5.5.2 和 3.5.5.3)连同滤纸移入铂皿或铂坩埚(见 3.3.2)中,干燥后加热至滤纸碳化后,小心灰化,在 1 050 ℃ 的高温炉中灼烧 30 min。取出稍冷,置于干燥器中,冷却至室温,称量,并反复灼烧至恒量( $m_1$ )。

3.5.5.5 向铂皿或铂坩埚中滴加 2 滴~3 滴硫酸(见 3.2.6),使之润湿,加入 5 ml 氢氟酸(见 3.2.5),加热蒸发至冒尽硫酸白烟,在 1 050 °C 的高温炉中灼烧 15 min。取出稍冷,置于干燥器中,冷却至室温,称量,并反复灼烧至恒量( $m_2$ )。

### 3.6 分析结果的计算和表示

#### 3.6.1 硅含量的计算

按式(1)计算硅的含量  $w_{\text{Si}}$ ,以质量分数(%)表示。

$$w_{\text{Si}} = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4674}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$m_1$ ——氢氟酸处理前铂皿或铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

$m_2$ ——氢氟酸处理后铂皿或铂坩埚和沉淀的质量,单位为克(g);

$m_3$ ——氢氟酸处理前随同试样的空白和铂皿或坩埚的质量,单位为克(g);

$m_4$ ——氢氟酸处理后随同试样的空白和铂皿或坩埚的质量,单位为克(g);

$m$ ——试料量,单位为克(g)。

#### 3.6.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限  $r$ ,则取算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于重复性限  $r$ ,则按照附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 将数值修约至小数点后两位,当结果小于 1.00%时,修约至小数点后三位。

### 3.7 精密度

本部分的精密度数据是在 2017 年由 8 个实验室对 5 个水平的硅含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硅含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明硅质量分数与其重复性限  $r$  和再现性限  $R$  间分别存在线性函数关系,精密度函数关系式见表 2。各实验室报出的原始数据参见附录 B。

表 2 精密度函数关系式 %

硅的质量分数	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.10~3.50	$r = 0.0188 X + 0.0067$	$R = 0.0415 X + 0.0072$
注: $X$ ——试样中的硅含量,以质量分数(%)表示。		

## 4 方法二:硅钼蓝分光光度法

### 4.1 原理

试料用碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融,以稀盐酸浸取,在 0.2 mol/L~0.25 mol/L 的酸度下,使硅酸与钼酸铵形成黄色硅钼杂多酸,以草硫混酸溶液消除磷、砷的干扰,用硫酸亚铁铵将硅钼杂多酸还原为硅钼蓝,在波长 680 nm 处,测量吸光度,借此测定硅的含量。

### 4.2 试剂和材料

分析中除另有说明外,仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级及三级以上蒸馏水

或去离子水或纯度相当的水。

4.2.1 五氧化二钒,纯度不低于 99.95%。

4.2.2 石墨粉,光谱纯。

4.2.3 混合熔剂。

无水碳酸钠与硼酸质量比为 2 : 1,烘干,研细、混匀,贮于瓶中。

4.2.4 盐酸,1+1。

4.2.5 钼酸铵溶液,50 g/L,过滤后使用。

4.2.6 草硫混酸溶液。

称取 35 g 草酸溶于 1 000 mL 硫酸(1+9)中。

4.2.7 硫酸亚铁铵溶液,60 g/L。

称取 60 g 硫酸亚铁铵加入水溶解,加入 10 mL 硫酸(1+1),用水稀释至 1 L。过滤后使用(一周以内)。

4.2.8 硅标准溶液

4.2.8.1 硅储备溶液,200.0 μg/L。

称取 0.214 0 g 预先于 1 000 °C 灼烧至恒量的二氧化硅(纯度不低于 99.99%),置于预先盛有 4 g 混合熔剂(见 4.2.3)的铂坩埚中,混匀,再覆盖 1 g 混合熔剂(见 4.2.3),于 900 °C~950 °C 高温炉中熔融分解 30 min,取出,冷却,在塑料杯中用水低温加热浸取,用水洗出坩埚,冷却至室温,移入 500 mL 容量瓶中,定容,移入于塑料瓶中保存。

4.2.8.2 硅标准溶液,40.0 μg/mL。

移取 100.00 mL 硅标准溶液(见 4.2.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。再转移至干塑料瓶中备用。

4.2.8.3 硅标准溶液,10.0 μg/mL。

移取 25.00 mL 硅标准溶液(见 4.2.8.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。再转移至干塑料瓶中备用。

4.2.9 钒基空白溶液。

称取 0.200 g 五氧化二钒(4.2.1),倒入混合熔剂袋中,以下按 4.5.5.1 操作。

### 4.3 仪器

#### 4.3.1 容量瓶、吸量管

分析中所用的容量瓶、吸量管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 要求。

#### 4.3.2 石墨垫底坩埚

将 50 mL 瓷坩埚盛满石墨粉(见 4.2.2),用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶边压实边加石墨粉,直至离瓷坩埚上口 10 mm 左右,且全部覆盖瓷坩埚上口内表面,石墨粉表面光滑,无脱落。再次使用时,除去表面石墨粉,重新取 2 g 石墨粉(见 4.2.2)于坩埚中,用合适尺寸的圆球棒磨或容量瓶压实成凹形直至表面光滑。

### 4.4 取制样

按照 GB/T 4010 的规定进行试样的采取和制备,试样应全部通过 0.180 mm 筛孔。

### 4.5 分析步骤

#### 4.5.1 测定次数

对同一试样,至少独立测定 2 次。

#### 4.5.2 试料

按表 3 称取试样,精确至 0.000 1 g。

表 3 试料量

硅含量(质量分数)/%	试料量/g
0.10~0.50	0.200
>0.50~3.50	0.100

#### 4.5.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

#### 4.5.4 验证试验

随同试料分析同类型标准样品。

#### 4.5.5 测定

##### 4.5.5.1 试液制备

将半张滤纸折成锥形袋,置于 30 mL 的坩埚中,向每个袋中加入 4 g~5 g 混合熔剂(见 4.2.3),将试料(见 4.5.2)倒入盛有混合熔剂袋中,混匀,叠成锥体包紧,放入石墨垫底坩埚(见 4.3.2)中。移入 400 °C 高温炉,炉门留 15 mm 缝隙,待滤纸灰化完后,关闭炉门,将炉温逐渐升至 900 °C 灼烧 15 min~20 min,取出坩埚,稍冷。

用镊子将熔块取出,清除熔块表面的石墨粉。将熔块放在预先盛有 30 mL 盐酸(见 4.2.4)和 30 mL 水的 250 mL 烧杯中,低温加热浸取,待溶解完全后,定容于 100 mL 容量瓶中,摇匀,干过滤,储存备用。

##### 4.5.5.2 显色

分取两份 5.00 mL 试液(见 4.5.5.1)于两个 100 mL 容量瓶中,一份作显色液,一份作参比液。

显色液:取其中一份试液,加 50 mL 水、5.0 mL 钼酸铵溶液(见 4.2.5),混匀,放置 15 min~20 min,(室温低于 15 °C 放置 40 min,也可于沸水浴中加热 30 s,立即用流水冷却至室温),加入 20 mL 草硫混酸溶液(见 4.2.6),混匀,待沉淀溶解后,立即加 10.0 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.2.7),定容。

参比液:另一份试液,加 50 mL 水、20 mL 草硫混酸溶液(见 4.2.6),立即加 5.0 mL 钼酸铵(见 4.2.5),加 10.0 mL 硫酸亚铁铵溶液(见 4.2.7),定容。

##### 4.5.5.3 测量

在分光光度计上,选用适当的比色皿,以水为参比,于分光光度计波长 680 nm 处,测量其吸光度。从显色液的吸光度中减去参比溶液及空白溶液的吸光度,获得净吸光度,再以该净吸光度从校准曲线上查得相应的硅量。

#### 4.5.6 校准曲线的绘制



分取 5.00 mL 钒基空白溶液(见 4.2.9)7 份于 7 个 100 mL 容量瓶中,根据硅含量范围按表 4 规定依次加入硅标准溶液,补加水至 50 mL。按 4.5.5.2~4.5.5.3 显色和测量吸光度。以吸光度为横坐标,硅量为纵坐标,绘制校准曲线。

表 4 移取硅标准溶液及体积

硅含量/%	硅标准溶液	移取的硅标准溶液体积/mL						
		0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
0.10~0.50	10.0 μg/mL(见 4.2.8.3)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
>0.50~3.50	40.0 μg/mL(见 4.2.8.2)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

4.6 分析结果的计算和表示

4.6.1 硅含量的计算

按式(2)计算硅的含量  $w_{Si}$ ,以质量分数(%)表示。

$$w_{Si} = \frac{m \times V_0}{m_0 \times V \times 10^6} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $m$  ——校准曲线回归方程计算的硅量,单位为微克( $\mu\text{g}$ );
- $V$  ——分取试液的体积,单位为毫升(mL);
- $V_0$  ——试样溶液稀释体积,单位为毫升(mL);
- $m_0$  ——试样量,单位为克(g)。

4.6.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限  $r$ ,则取算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于重复性限  $r$ ,则按照附录 A 的规定追加测量次数并确定分析结果。

分析结果按 GB/T 8170 将数值修约至小数点后两位,当结果小于 1.00%时,修约至小数点后三位。

4.7 精密度

本部分的精密度数据是在 2017 年由 8 个实验室对 5 个水平的硅含量进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的硅含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下独立测定 3 次。共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明硅质量分数与其重复性限  $r$  和再现性限  $R$  间分别存在线性函数关系,精密度函数关系式见表 5。各实验室报出的原始数据参见附录 B。

表 5 精密度函数关系式 %

硅的质量分数	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.10~3.50	$r = 0.019\ 1\ X + 0.003\ 5$	$R = 0.036\ 9\ X + 0.004\ 2$
注: $X$ ——试样中的硅含量,以质量分数(%)表示。		

5 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 实验室名称和地址;
- b) 试验报告发布日期;
- c) 本部分编号;

- d) 样品识别必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 结果的测定次数；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性以及本部分中未规定而可能对试样或认证标样的分析结果产生影响的任何操作。



附录 A  
(规范性附录)

试验样分析值接受程序流程图

图 A.1 为试验样分析值接受程序流程图。

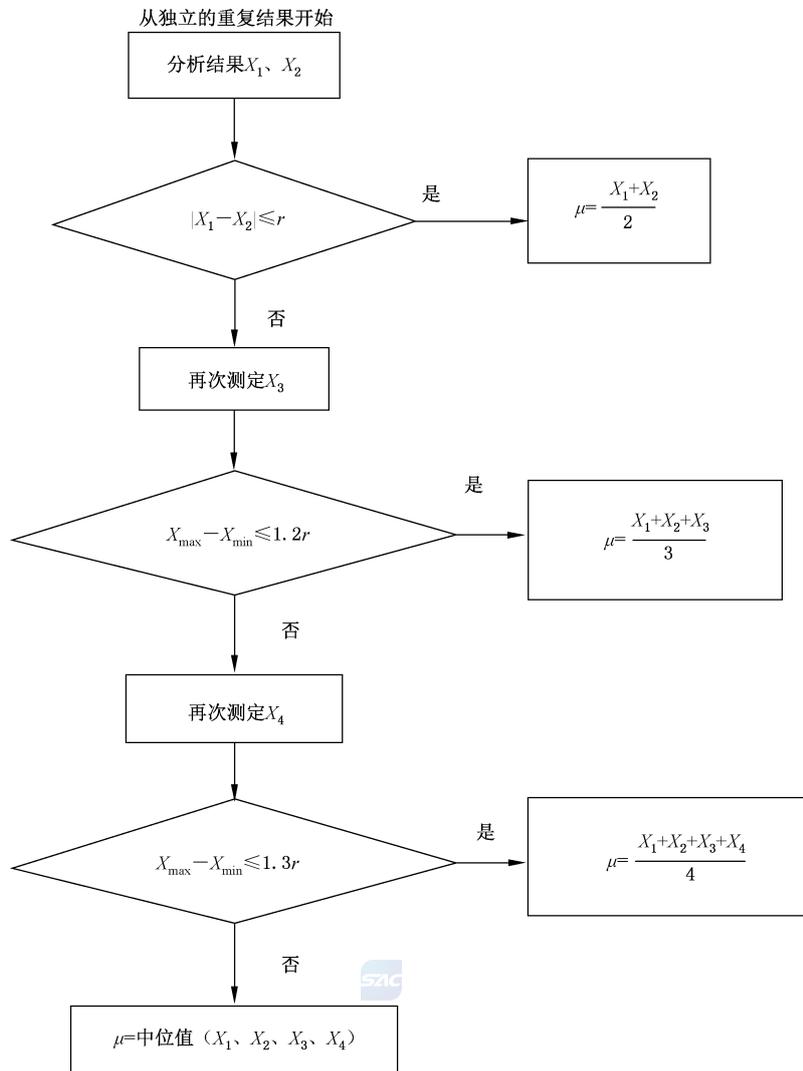


图 A.1 试验样分析值接受程序流程图

**附 录 B**  
(资料性附录)  
**精密度试验原始数据**

精密度试验原始数据见表 B.1 和表 B.2。

**表 B.1 硫酸脱水重量法测定硅量精密度试验原始数据**

样品	实验室测试硅含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 1	0.302	0.306	0.291	0.297	0.304	0.289	0.294	0.287
	0.310	0.302	0.288	0.291	0.294	0.296	0.297	0.294
	0.315	0.310	0.297	0.298	0.298	0.305	0.291	0.290
水平 2	0.853	0.855	0.852	0.875	0.866	0.870	0.878	0.857
	0.844	0.846	0.841	0.871	0.858	0.859	0.881	0.866
	0.845	0.851	0.860	0.876	0.862	0.868	0.877	0.862
水平 3	1.326	1.318	1.356	1.341	1.335	1.344	1.330	1.356
	1.349	1.300	1.342	1.332	1.344	1.320	1.341	1.350
	1.350	1.330	1.366	1.332	1.348	1.334	1.339	1.353
水平 4	2.526	2.458	2.552	2.525	2.546	2.560	2.512	2.587
	2.518	2.412	2.540	2.518	2.524	2.548	2.524	2.592
	2.605	2.444	2.601	2.520	2.556	2.609	2.518	2.590
水平 5	3.968	3.772	3.951	3.921	3.875	3.959	3.902	3.916
	3.986	3.820	3.960	3.918	3.922	3.968	3.922	3.923
	4.063	3.762	3.975	3.925	3.894	3.893	5.915	3.920

**表 B.2 硅钼蓝分光光度法精密度试验原始数据**

样品	实验室测试硅含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 1	0.302	0.294	0.295	0.289	0.296	0.298	0.288	0.303
	0.298	0.289	0.287	0.286	0.290	0.292	0.295	0.305
	0.294	0.289	0.294	0.295	0.293	0.294	0.294	0.301
水平 2	0.840	0.862	0.847	0.862	0.873	0.865	0.871	0.881
	0.836	0.872	0.853	0.857	0.874	0.848	0.866	0.879
	0.849	0.855	0.846	0.868	0.872	0.856	0.877	0.882

表 B.2 (续)

样品	实验室测试硅含量(质量分数)/%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
水平 3	1.373	1.357	1.320	1.370	1.336	1.342	1.359	1.334
	1.368	1.338	1.313	1.363	1.335	1.338	1.342	1.338
	1.355	1.347	1.320	1.368	1.337	1.330	1.337	1.342
水平 4	2.452	2.499	2.506	2.533	2.515	2.562	2.542	2.540
	2.508	2.529	2.495	2.630	2.519	2.588	2.539	2.529
	2.512	2.547	2.536	2.586	2.513	2.568	2.495	2.534
水平 5	3.895	3.899	3.808	3.960	3.918	3.902	3.949	3.920
	3.795	3.892	3.890	3.966	3.915	3.855	3.975	3.919
	3.882	3.899	3.824	3.946	3.923	3.875	3.955	3.924