

分光光度法分步测定高纯硅铁中铝钛磷

豆卫全, 高明, 夏培民, 吴雪娇, 夏芙蓉

(腾达西北铁合金有限责任公司质检处, 甘肃永登 730334)

摘要:快速准确测定高纯硅铁中铝、钛、磷含量, 对于炉前产品判类入库, 保证出厂产品质量以及指导冶炼工艺生产操作具有重要意义。试验采用硝酸和氢氟酸溶样, 用高氯酸二次冒烟除硅和氟, 有效控制第二次冒烟后剩余高氯酸量, 以高氯酸为介质制成母液。分取同一母液采用铬天青 S 光度法测定铝, 以 Zn-EDTA 掩蔽铁、锰、铜、镍等离子, 甘露醇掩蔽钛离子, 用六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液控制 pH 值约为 5.7 时显色, 取定量显色液用 NH_4F -EDTA 溶液褪色为空白, 测定高纯硅铁中 0.010%~0.35% (质量分数, 下同) 的铝; 采用变色酸光度法测定钛, 用抗坏血酸消除铁(III) 等的干扰, 使用乙酸铵控制 pH 值约为 3, 取定量显色液用 NH_4F -EDTA 溶液褪色为空白, 测定高纯硅铁中 0.010%~0.30% 的钛; 采用国家标准 GB/T 4333.2—1988《硅铁化学分析方法 钼磷钼蓝光度法测定磷量》测定高纯硅铁中 0.008%~0.060% 的磷量。方法中各元素的检出限为 0.00049%~0.0023%。按照实验方法对 3 个硅铁标准样品中铝、钛、磷进行分析, 测定值与标准值的结果相一致, 相对标准偏差 (RSD, $n=6$) 为 0.022%~0.073%。

关键词:高纯硅铁; 分光光度法; 铝; 钛; 磷

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)07-0071-06

高纯硅铁是在普通硅铁冶炼操作的基础上, 通过精选入炉原料并结合炉外精炼技术生产的升级产品。由于采用炉外精炼技术, 反应产品质量指标的铝、钛、磷等杂质元素的含量波动比较大, 因此必须进行炉前分析, 对产品进行分类入库, 以确保出厂产品符合合同要求, 同时对生产过程进行控制和管理。

高纯硅铁中铝、钛等杂质元素的含量一般都低于 0.1% (质量分数, 下同), 磷的含量低于 0.03%。目前测定硅铁中铝、钛、磷可借鉴的方法有冶金行业标准 YB/T 4114—2003《低碳硅铁》中的分光光度法, 但是需要各元素单独测定, 而且分析速度慢, 要消耗较多的化学试剂, 检测成本高, 不符合环保理念。在前人工作的基础上, 本文采用硝酸和氢氟酸溶解样品, 用高氯酸二次冒烟除硅和氟, 有效控制第二次冒烟后剩余高氯酸量, 以高氯酸为介质制成母液, 并分取同一母液分别测定铝、钛、磷。其中测定铝量采用 Zn-EDTA 作掩蔽剂、铬天青 S 光度法^[1-6], 该方法的优点是有效控制溶液的 $\text{pH}=1.0\sim 1.5$, 使 Zn-EDTA 良好掩蔽 Fe^{3+} , 较好地保护 Al^{3+} , 取定量显色液用 NH_4F -EDTA 褪色做空白抵消有色溶

液的影响后, 实现了用自动加液管加入各种试剂的操作, 解决了显色液只加 NH_4F 褪色做空白不稳定的问题, 即使含量在 0.01%~0.03% 的铝也能准确测定; 测定钛量采用变色酸光度法^[6-7], 相比常规的二安替吡啉甲烷测定钛^[8]的方法, 变色酸不与高氯酸生成沉淀, 显色速度快, 使用乙酸铵控制溶液的 pH 值, 在同一水平测定准确性显著提高, 由于该方法同样能将定量显色液用 NH_4F -EDTA 褪色作空白, 所以具有和测定铝一样的优点; 磷量测定采用钼磷钼蓝光度法^[9-10]。实验方法用于测定高纯硅铁标准样品中铝、钛、磷, 结果可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

L3 可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司)。

硝酸(ρ 约为 1.42 g/L); 氢氟酸(ρ 约为 1.15 g/L); 高氯酸(ρ 约为 1.67 g/L); 甘露醇溶液: 30 g/L; Zn-EDTA 溶液: 0.08 mol/L, 称取 6.56 g 氧化锌, 加入 30 mL 盐酸(1+1)加热溶解, 另称取 29.76 g

收稿日期: 2018-12-21

作者简介: 豆卫全(1968—), 男, 工程师, 主要从事检验检测、计量、环保以及矿山开发和治理工作; E-mail: 504129693@qq.com

EDTA 溶解于 800 mL 水中, 加 12 mL 氨水, 然后将两溶液合并, 用氨水(1+1)和盐酸(1+1)调节溶液 pH 4~6, 用水稀释至 1 L, 混匀; 铬天青 S-乙醇溶液: 0.5 g/L, 以乙醇(1+1)配制; 六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液: pH≈5.7, 称取 40 g 六次甲基四胺溶于 100 mL 水中, 加入 4 mL 盐酸, 混匀; 30 g/L NH_4F -10 g/L EDTA 混合溶液: 将 1 g EDTA 溶解在适量温热水中, 冷至室温, 稀释至 100 mL, 混匀, 然后加入 3 g NH_4F , 混匀; 抗坏血酸溶液: 20 g/L, 现用现配; 变色酸溶液: 30 g/L, 3 g 变色酸和 3 g 无水亚硫酸钠用水溶解稀释至 100 mL, 过滤于棕色瓶中储存(溶液可使用 1~2 个月); 乙酸铵溶液: 80 g/L; 硫代硫酸钠溶液: 5 g/L(按文献 9 方法配制); 硝酸铋溶液: 10 g/L(按文献 9 方法配制); 钼酸铵溶液: 40 g/L(按文献 9 方法配制); 抗坏血酸-乙醇溶液: 10 g/L(按文献 9 方法配制)。

铝标准储备溶液: 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 用高纯铝片按常规方法配制; 铝标准工作溶液 A: 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由铝标准储备溶液逐级稀释而成; 铝标准工作溶液 B: 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由铝标准储备溶液逐级稀释而成; 钛标准储备溶液: 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 用光谱纯二氧化钛按常规方法配制; 钛标准工作溶液: 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由钛标准储备溶液逐级稀释而成; 磷标准储备溶液: 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 按文献[9]方法配制; 磷标准工作溶液: 12 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 由磷标准储备溶液逐级稀释而成。

所有试剂除特殊说明外, 均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 试样的分解与分析试液的制备

将 0.3000 g 试样置于铂金皿中, 加入 10 mL 硝酸, 再滴加 3~5 mL 氢氟酸至试样全溶。加 3 mL 高氯酸, 加热冒高氯酸烟至尽干, 取下稍冷, 再加 3 mL 高氯酸, 用少量水洗铂金皿壁, 加热至冒高氯酸浓白烟时取下稍冷, 加水溶解盐类, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 此为分析试液。随同试样进行空白试验。

1.2.2 铬天青 S 光度法测定铝

移取 5.00 mL 分析试液于 100 mL 容量瓶中, 加 5 mL 甘露醇溶液, 5 mL Zn-EDTA 溶液(此时溶液的 pH 1.0~1.5), 5 mL 铬天青 S-乙醇溶液, 10 mL 六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液(每加一种试剂均须摇匀), 以水稀释至刻度, 混匀, 此为显色液。加 3 滴 NH_4F -EDTA 混合溶液于 25 mL 容量瓶中, 再取上述显色液至刻度, 定容, 摇匀。放置 25 min 后,

于分光光度计波长 546 nm 处, 铝的质量分数为 0.010%~0.15% 时选用 2 cm 比色皿, 铝的质量分数为 0.15%~0.35% 时选用 1 cm 比色皿, 以对应褪色参比溶液调零, 测量其吸光度, 减去比色皿对水的吸光度得到试样溶液的净吸光度, 从校准曲线上查得相应的铝含量($w_{\text{Al}}/\%$)。

1.2.3 变色酸光度法测定钛

分取 20.00 mL 分析试液于 50 mL 容量瓶中, 加 10 mL 抗坏血酸溶液, 混匀后放置 2~3 min, 加 5 mL 变色酸溶液, 混匀, 加 5 mL 乙酸铵溶液, 用水稀释至刻度, 混匀, 此为显色溶液。加 0.5 mL NH_4F -EDTA 混合溶液于 25 mL 容量瓶中, 再取上述显色液至刻度, 定容, 摇匀。于分光光度计波长 470 nm 处, 选用 2 cm 比色皿, 以对应褪色参比溶液调零, 测量其吸光度, 减去随同试样空白溶液的吸光度得到试样溶液的净吸光度, 从校准曲线上查得相应的钛含量($w_{\text{Ti}}/\%$)。

1.2.4 钼磷钼蓝光度法测定磷

分取 20.00 mL 分析试液于 50 mL 容量瓶中, 加入 1 mL 硫代硫酸钠溶液、5 mL 硝酸铋溶液、5 mL 钼酸铵溶液、15 mL 抗坏血酸-乙醇溶液(每加完一种试剂须立即混匀), 用水稀释至刻度, 混匀。放置 2 min(室温如低于 15℃ 则放置 10 min)。于分光光度计波长 690 nm 处, 选用 2 cm 比色皿, 以水为参比调零, 测量其吸光度, 减去随同试样空白溶液的吸光度得到试样溶液的净吸光度, 从校准曲线上查得相应的磷含量($w_{\text{P}}/\%$)。

1.2.5 校准曲线的绘制

称取 0.0800 g 纯铁按 1.2.1 实验方法操作(硝酸改为加 10 mL 硝酸(1+1))制成底液, 并随同纯铁进行空白试验。

铝校准曲线的制作: 分别移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.50、7.50 mL 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铝标准工作溶液, 分别置于 8 个 100 mL 容量瓶中(分别对应样品中铝的质量分数为 0.010%、0.020%、0.040%、0.060%、0.080%、0.10%、0.13%、0.15%), 在每个容量瓶中分别移取 5.00 mL 底液, 按 1.2.2 操作测量吸光度, 标准溶液系列中每一溶液的吸光度减去比色皿对水的吸光度, 为铝标准溶液系列的净吸光度。以铝质量分数为横坐标, 净吸光度为纵坐标, 绘制铝校准曲线 I。分别移取 1.50、2.00、2.50、3.00、3.50 mL 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铝标准工作溶液于 5 个 100 mL 容量瓶中(分别对应样品中铝的质量分数为 0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%), 在每个

100 mL 容量瓶中分别移取 5.00 mL 底液,按绘制铝校准曲线 I 的方法绘制铝校准曲线 II。

钛校准曲线的制作:分别移取 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、6.00 mL 30 μg/mL 钛标准溶液于 8 个 50 mL 容量瓶中(分别对应样品中钛的质量分数为 0、0.010%、0.025%、0.050%、0.10%、0.15%、0.20%、0.30%),在每个 50 mL 容量瓶中分别移取 20.00 mL 底液,按 1.2.3 操作测量吸光度。标准溶液系列每一溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,为标准溶液系列的净吸光度。以钛质量分数为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制钛校准曲线。

磷校准曲线的制作:分别移取 0、0.40、0.60、1.00、1.50、2.00、3.00 mL 12 μg/mL 磷标准工作溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中(分别对应样品中磷的质量分数为 0、0.008%、0.012%、0.020%、0.030%、0.040%、0.060%),在每个 50 mL 容量瓶中分别移取 20.00 mL 底液,按 1.2.4 操作测量吸光度。标准溶液系列每一溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,为标准溶液系列的净吸光度。以磷质量分数为横坐标,净吸光度为纵坐标,绘制磷校准曲线。

2 结果与讨论

2.1 称样量及溶样方式

改变称样量分别为 0.2000、0.3000、0.4000、0.5000 g,按实验方法 1.2.1 加硝酸和氢氟酸溶解样品。结果表明,随着称样量的加大,滴加氢氟酸时初次反应的程度越来越剧烈,从而造成不少样品飘浮在铂金皿的边壁上。在保证铝、钛、磷测定所需样品量的前提下,为了保持滴加氢氟酸时反应平稳,以防止样品迸溅和飘浮造成损失,本法选择称样量为 0.3000 g。

参考文献[3]对高氯酸冒烟除氟的研究报道,实验采用先加硝酸、氢氟酸溶解,再加 3 mL 高氯酸冒烟至干,然后再加 3 mL 高氯酸加热至冒浓烟的方法来除氟和硅,同时保证磷的完全氧化,该方法能较好地控制剩余酸的量,有利于后续待测元素测定酸度条件的控制。

2.2 参比溶液的制备

使用铬天青 S 光度法测铝和变色酸光度法测钛,都选择把定量显色液用 NH₄F-EDTA 褪色空白作参比液。这样不但可消除试剂和部分干扰元素的影响,而且所有试剂可以使用自动加液管加入,不影

响测定,大大减轻了操作的强度。实验结果表明,只加 NH₄F 溶液,褪色后溶液的吸光度大约稳定 6 min 后,呈缓慢逐渐升高的趋势。通过试验发现,加入 EDTA 可以使 NH₄F 褪色后溶液的吸光度至少在 1 h 以内基本稳定。对于铬天青 S 光度法测铝的显色液,25 mL 显色液加 2~4 滴 30 g/L NH₄F-10 g/L EDTA 混合溶液就能保证褪色既完全又稳定,并且吸光度基本一致,实验选择加入 3 滴。对于变色酸光度法测钛的显色液,25 mL 显色液加 0.4~0.6 mL 30 g/L NH₄F-10 g/L EDTA 混合溶液时吸光度基本一致,实验选择加入 0.5 mL。

而铋磷钼蓝光度法测磷时,以水作空白,随同试样进行空白校正。

2.3 铬天青 S 光度法测定铝的条件优化

2.3.1 酸度的控制

铬天青 S 测定铝从灵敏度和选择性上都是比较理想的显色剂。由于 Al³⁺ 和铬天青 S 在不同的酸度条件下有不同的电离形式,因此酸度影响 Al-铬天青 S 络合物的形成^[6]。酸度还影响 EDTA 对 Fe³⁺ 的掩蔽效果,pH 值为 1~2 时 EDTA 完全掩蔽 Fe³⁺;当 pH>2 时,会引起 Fe³⁺ 水解,使 EDTA 掩蔽 Fe³⁺ 不完全,引起显色不正常。本法中试样在高氯酸第 2 次冒浓烟时取下,此时高氯酸剩余量为 2.5~3.0 mL,按实验方法,当加入 Zn-EDTA 时溶液 pH 值在 1.0~1.5,根据文献[6],此时 Fe³⁺ 与 Zn-EDTA 迅速络合从而掩蔽 Fe³⁺;加铬天青 S 与形态 Al³⁺ 形成 1:1 的络合物,由于测量 Al³⁺ 显色反应的最佳 pH 值为 5.3~5.9,因此加六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液调节溶液 pH≈5.7 进行显色测定。

2.3.2 试剂的用量及加入方式

按铬天青 S 光度法测定铝的实验方法,固定其他条件不变,改变其中的一个条件进行试验。结果表明,加入 4~7 mL Zn-EDTA 溶液时,吸光度最大且基本保持一致,本法选择加入 5 mL;加入 4~6 mL 铬天青 S 溶液时,吸光度最大且基本保持一致,本法选择加入 5 mL;而六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液用量为 8~13 mL 时,吸光度最大且基本保持一致,本法选择加入 10 mL。

由于用自身显色液加 NH₄F 络合铝褪色后溶液为参比,因此显色液和参比液中过量的显色剂相互抵消,实验时各试剂选择相应体积的自动加液管加入,对试验结果没有影响。

2.3.3 Al-铬天青 S 络合物的稳定性

试验结果表明,当室温在 20℃ 以上时,铝与铬

天青 S 络合反应在 10 min 以上就可以完成; 当室温低于 20 °C 时, 则需要 20 min 以上才能完成。铝与铬天青 S 形成的络合物可稳定至少 1 h。因此本法选择显色 25 min 后测定。

2.3.4 干扰离子的消除

本法溶样过程中经高氯酸二次冒烟除硅和氟后, 选择用 Zn-EDTA 作掩蔽剂既消除了主体 Fe^{3+} 的干扰, 同时 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子也被 EDTA 络合掩蔽, Ti^{4+} 的干扰用甘露醇掩蔽, 铬、钒因被高氯酸氧化至高价不再干扰测定, 有色引起的干扰经显色液褪色空白作参比即可消除。

2.4 变色酸光度法测定钛的条件优化

2.4.1 酸度的控制

测定微量钛常用的显色剂有二安替吡啉甲烷和变色酸, 由于二安替吡啉甲烷与高氯酸生成沉淀^[8], 因此实验选择变色酸光度法测定钛。它不但有相对好的灵敏度、选择性, 而且不受酸介质的影响, 钛和变色酸形成的有色络合物加 NH_4F 同时能作褪色空白, 有利于干扰元素的消除。实验结果表明, Ti^{4+} 与变色酸在 pH 2~4 时生成红棕色的络合物, 灵敏度高且稳定。因此本法选择用乙酸铵溶液控制 pH \approx 3 测定。

2.4.2 试剂的用量及加入方式

按变色酸光度法测定钛的实验方法, 固定其他条件, 改变其中的一个条件进行试验。结果表明, 加入 8~13 mL 抗坏血酸溶液时, 吸光度保持一致, 本法选择加入 10 mL; 加入 4~6 mL 变色酸溶液时, 吸光度基本保持一致, 本法选择加入 5 mL; 加入 4~6 mL 乙酸铵溶液时, 吸光度基本保持一致, 本法选择加入 5 mL。

由于用自身显色液加 NH_4F 络合钛褪色后溶

液为参比, 显色液和参比液中过量的显色剂相互抵消, 实验时各试剂选择相应体积的自动加液管加入, 对试验结果没有影响。

2.4.3 Ti^{4+} 与变色酸络合物的稳定性

试验结果表明, 在 10~40 °C 内, 温度对显色反应几乎无明显影响, 瞬间完成反应。因此选择室温进行测定, 且此络合物至少稳定 2 h 以上。

2.4.4 干扰离子的影响及消除

经高氯酸二次冒烟除硅和氟后的样液, Fe^{3+} 的干扰可以用抗坏血酸还原消除, 其他离子如 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、钒(V)等含量甚微不干扰钛的测定。有色引起的干扰经显色液褪色空白作参比即可消除。

2.5 钼磷钼蓝光度法测定磷的条件优化

磷含量测定按 GB/T 4333.2—1988《硅铁化学分析方法 钼磷钼蓝光度法测定磷量》进行, 测定条件在文献[10]中已做了详细报道。

2.6 校准曲线和检出限

按照实验方法, 测定 1.2.5 配制的标准溶液系列, 以各元素的质量分数为横坐标, 以净吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。校准曲线相关信息见表 1。铝在 0.015~0.225 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 6.03 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 铝在 0.225~0.525 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 6.91 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。钛在 0.12~3.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 2.49 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。磷在 0.096~0.72 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比尔定律, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 3.58 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在同样的条件下对空白溶液连续测定 10 次, 按其 3 倍标准偏差得到方法的检出限, 见表 1。

表 1 校准曲线和检出限

Table 1 Calibration curve and detection limit

元素 Element	线性范围 Linear range $w/\%$	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit $w/\%$
Al	0.010~0.15	$A = 6.7285w - 0.0067$	0.9997	0.0022
	0.15~0.35	$A = 3.8356w - 0.0249$	0.9995	0.0023
Ti	0.010~0.30	$A = 6.2133w + 0.0022$	0.9998	0.0022
P	0.0080~0.060	$A = 13.84w$	1.0000	0.00049

3 样品分析

按照实验方法采用分光光度法分步测定高纯硅

铁标准样品中铝、钛、磷, 结果见表 2。由表 2 可见, 标准样品中 3 种元素的测定值与标准值相一致, 满足测定要求。

表 2 高纯硅铁标准样品中铝、钛、磷的测定结果

Table 2 Determination results of aluminium, titanium and phosphorus in high purity ferrosilicon CRMs

标准样品 CRM	元素 Element	标准值 Standard w/%	测定值 Found w/%	平均值 Average w/%	标准偏差 SD w/%	相对标准 偏差 RSD/%
GSB03-2199-2008 低碳硅铁	Al	0.011	0.012, 0.012, 0.011, 0.011, 0.012, 0.010	0.011	0.001	0.073
	Ti	0.043	0.041, 0.042, 0.045, 0.043, 0.043, 0.043	0.043	0.001	0.030
	P	0.012	0.011, 0.012, 0.011, 0.012, 0.011, 0.012	0.012	0.001	0.042
YSBC15601-2006 硅铁	Al	0.011	0.012, 0.011, 0.012, 0.010, 0.012, 0.011	0.011	0.001	0.073
	Ti	0.027	0.026, 0.026, 0.028, 0.027, 0.027, 0.028	0.027	0.001	0.033
	P	0.014	0.014, 0.014, 0.013, 0.013, 0.014, 0.015	0.014	0.001	0.057
YSB14601-2001 硅铁	Al	0.240	0.230, 0.230, 0.240, 0.240, 0.240, 0.240	0.238	0.005	0.022
	Ti	0.032	0.033, 0.031, 0.031, 0.031, 0.033, 0.032	0.032	0.001	0.031
	P	0.009	0.0091, 0.0095, 0.010, 0.0099, 0.0087, 0.010	0.010	0.001	0.053

参考文献:

[1] 吕春友, 铬天青 S 分光光度法测铁矿石中三氧化二铝的含量[J]. 新疆有色金属 (Xingjiang Youse Jinshu), 2018 (4): 75-76.

[2] 何发林, 陈文辉, 罗学涛, 等. 分光光度法测定多晶硅中铁和铝[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 62-65.
HE Fa-lin, CHEN Wen-hui, LUO Xue-tao, et al. Determination of iron and aluminum in polycrystalline silicon by spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30 (10): 62-65.

[3] 雷利珑, 沈九凤, 赵洁梅. 铬天青 S 光度法测定硅铁中的铝[J]. 光谱实验室, 2008, 25(3): 398-400.
LEI Li-long, SHEN Jiu-feng, ZHAO Jie-mei. Spectrophotometric determination of aluminum in ferrosilicon with chrome azulol S [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(3): 398-400.

[4] 郭睿, 程芳玲. 铬天青 S 直接比色法快速测定硅铁中铝的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2003, 21(5): 78-80.
GUO Rui, CHENG Fang-ling. Quick determination of aluminium in silicon by chrome azulol S and spectrophotometric [J]. Journal of Shaanxi University of Science

& Technology, 2003, 21(5): 78-80.

[5] 黄业初. 铬天青 S 光度法快速测定高合金钢中铝[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2002, 22(4): 72.

[6] 徐盘明, 赵祥大, 吴诚, 等. 实用金属材料分析方法 [M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 1990: 284-291.

[7] 钱菁. 生铁中钛元素测定方法的改进 [J]. 光谱实验室, 2006, 23(1): 53-54.
QIAN Jing. The improvement of determination of Ti in pig iron [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(1): 53-54.

[8] 张满强. 二安替比林甲烷光度法测定硅铁中二氧化钛[J]. 新疆有色金属 (Xingjiang Youse Jinshu), 2012(S1): 139-140.

[9] 中华人民共和国国家冶金工业部, 国家技术监督局. GB/T 4333.2—1988 硅铁化学分析方法 铋磷钼蓝光度法测定磷量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.

[10] 张佳慧. 铋磷钼蓝分光光度法测定硅铁中磷的研究 [J]. 山西化工, 2013, 33(3): 15-16.
ZHANG Jia-hui. Determination of phosphorus content in ferrosilicon alloy by phosphomolybdate bismuth blue spectrophotometric method [J]. Shanxi Chemical Industry, 2013, 33(3): 15-16.

Determination of aluminum, titanium and phosphorus in high-purity ferrosilicon by spectrophotometry

DOU Wei-quan, GAO Ming, XIA Pei-min, WU Xue-jiao, XIA Fu-rong
(Quality Control Department, Dragon Northwest Ferroalloy Co., Ltd., Yongdeng 730334, China)

Abstract: The rapid and accurate determination of aluminum, titanium and phosphorus in high-purity ferrosilicon has important significance for the classification and warehousing of matter products to guarantee the quality of outgoing products and guide the smelting process and operation. Sample was dissolved with nitric acid and hydrofluoric acid. The silicon and fluorine were removed by secondary fuming of perchloric acid.

The residual amount of perchloric acid after secondary fuming was effectively controlled. The mother solution was prepared in the medium of perchloric acid. The content of aluminum in mother solution was determined by chromazurine S spectrophotometry. The ions such as iron, manganese, copper and nickel were masked with Zn-EDTA. The titanium ions were masked with mannitol. The pH was controlled at about 5.7 with hexamethylenetetramine-hydrochloric acid buffer solution for coloring. The coloring solution with certain volume was treated with NH_4F -EDTA solution for fading and used as blank. Then the content of aluminum (0.01%-0.35%, mass fraction) in high-purity ferrosilicon was determined. The content of titanium was determined by chromotropic acid spectrophotometry. The interference of iron (III) was eliminated with ascorbic acid. The pH was controlled at about 3 with ammonium acetate. The coloring solution with certain volume was treated with NH_4F -EDTA solution for fading and used as blank. Then the content of titanium (0.010%-0.30%) in high-purity ferrosilicon was determined. The content of phosphorus (0.008%-0.060%) in high-purity ferrosilicon was determined according to national standard GB/T 4333.2-1988 *Methods for chemical analysis of ferrosilicon-The reduced molybdo-bismuthyl phosphoric acid photometric method for the determination of phosphorus content*. The detection limits of elements were in range of 0.00049%-0.0023%. The content of aluminum, titanium and phosphorus in three standard samples of ferrosilicon was analyzed according to the experimental method, and the found results were consistent with the certified values. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were between 0.022% and 0.073%.

Key words: high-purity ferrosilicon; spectrophotometry; aluminum; titanium; phosphorus