EDTA 滴定法测定硅铁中的铝*

周景涛，王 英

（内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心，内蒙古 包头 014010）

摘 要： 硅铁合金是炼钢工艺中的脱氧剂及合金剂，其中铝含量是比较重要的质量指标。试验提出以硝酸、氢氟酸溶解试样，氢氧化钠沉淀铁、锰、钛等元素使之与铝分离，在微酸性中使铝与 EDTA 形成络合物，以 PAN 为指示剂，用硫酸铜标准溶液滴定过量的 EDTA。通过精密度实验，经数理统计后确定了 EDTA 滴定法的重复性限 r 和再现性限 R，用于方法检测的质量判定，保证检测结果的准确度。

关键词： EDTA 滴定法；硅铁；铝；测定

中图分类号： O655.2 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2020)06－0091－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.06.024

Determination of Aluminum in Ferrosilicon with EDTA Titration

Zhou Jing－tao, Wang Ying

(*Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: Ferrosilicon is the deoxidizer and alloying agent in steel－making process as well as aluminum content is the more important quality index. It is suggested that the sample should be dissolved with nitric acid and hydrofluoric acid as well as Fe, Mn, Ti and other elements should be precipitated by sodium hydroxide to separate from aluminum so that the aluminum and EDTA can form complex in subacidity for the experiment. Excessive EDTA is titrated with copper sulfate standard solution and PAN is as the indicator. The repeatability limit r and reproducibility limit R of EDTA titration are determined by precision experiment and mathematical statistics to be used for quality decision of method detection to ensure the accuracy of detection results.

Key words: EDTA titration; ferrosilicon; aluminum; determination

硅铁是炼钢工业生产中非常重要的脱氧剂和合金剂，其中铝含量是硅铁非常重要的质量指标，因此准确测定硅铁中铝的含量十分必要，这不仅关乎炼钢生产成本，更关乎钢铁产品质量能否满足客户需求[1]。目前硅铁中铝的测定方法有化学湿法检测，包括络天青S光度法、EDTA络合滴定法，仪器分析方法检测包括原子吸收光度法、电感耦合等离子体发射光谱法等，化验室根据产品的分析范围、仪器设备拥有情况等选择合适的分析检测方法进行硅铁中铝的检测。上述检测方法中分析样品的处理常采用高温碱熔融处理，尤其是 GB/T 4333.4 硅铁铝含量的测定铬天青S分光光度法、EDTA 滴定法和火焰原子吸收光谱法，分析时限较长，过程繁琐，误差较大[2-3]，操作过程不易掌握[4]，为了满足现场生产工艺快速分析的需求，本实验采用硝酸、氢氟酸溶解试样，氢氧化钠沉淀铁、锰、钛等元素使之与铝分离的

* 收稿日期：2020－09－08

作者简介：周景涛(1969－)，女，辽宁省瓦房店市人，硕士，正高级工程师，现从事冶金分析技术管理工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

方式，利用铝与 EDTA 形成络合物进行络合滴定，准确快速的分析铝的含量，满足生产工艺的需求。文中提及铝含量均指质量分数。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸，ρ 1.42 g/mL；氢氟酸，ρ 1.15 g/mL；高氯酸，ρ 1.67 g/mL；盐酸溶液(1+1)；氢氧化钠溶液，400 g/L；醋酸－醋酸铵缓冲溶液(pH=6)，称取95 g醋酸铵溶于水，加6 mol/L冰醋酸13 mL，以水稀释至500 mL，混匀；醋酸－醋酸钠缓冲溶液(氨性缓冲溶液)(pH=10)，称取200 g醋酸钠溶于水，加冰醋酸10 mL，以水稀释至1 000 mL，混匀；铬黑T指示剂，5 g/L；酚酞指示剂，5 g/L；PAN指示剂，2 g/L，称取0.2 g PAN指示剂溶于100 mL乙醇中；锌标准储备溶液：1.000 g/L，准确称取0.100 0 g高纯锌粉，加入20 mL盐酸常温溶解，冷却，转移至100 mL容量瓶中，定容，摇匀；EDTA标准溶液，0.010 mol/L，称取3.73 g EDTA，用水加热溶解，冷却，转移至1 000 mL容量瓶，定容，摇匀；硫酸铜标准溶液，0.010 mol/L，称取2.496 8 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，加5 mL硫酸(1+9)和适量水溶解，转移至1 000 mL容量瓶，定容，摇匀。

实验室所用试剂均为分析纯，实验用水为符合GB/T 6682—2008[5]的实验室用水。

1.2 溶液标定

1.2.1 EDTA标准溶液的标定(锌标准溶液标定)

用移液管准确移取20 mL锌标准溶液，置于300 mL锥形瓶，加50 mL水摇匀，用氨水调至弱碱性(pH为7～8)，加入10 mL醋酸－醋酸钠缓冲液，滴加2～3滴铬黑T指示剂，用EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮蓝色为终点，记录EDTA溶液滴定体积 V_{EDTA}。滴定3次，取3次滴定的平均值为消耗EDTA的体积。

$$C_{EDTA} = \frac{C_{Zn} \times V_{Zn}}{V_{EDTA}}$$

式中：为 C_{EDTA} 标准溶液的滴定浓度，mol/L；C_{Zn} 为锌标准溶液的质量浓度，mol/L；V_{Zn} 为移取的锌标准溶液的体积，mL；V_{EDTA} 为消耗EDTA标准溶液的体积，mL。

1.2.2 $CuSO_4$ 标准溶液的标定(EDTA标准溶液标定)

用移液管准确移取20 mL EDTA标准溶液，置于300 mL锥形瓶，加80 mL水摇匀，滴加20 mL醋酸－醋酸胺缓冲液(pH=4.5)，加3 mL亚硝基红盐指示剂(5 g/L)，以欲标定的硫酸铜溶液滴定至黄绿色为终点。滴定3次，取3次滴定的平均值为消耗的硫酸铜的体积。

1.3 实验方法

1.3.1 样品分解

准确称取0.25 g试样(精确至0.000 1 g)置于200 mL铂皿中，加入10 mL硝酸(ρ 1.42 g/mL)，于低温电炉上加热至冒水蒸汽后，缓慢滴加氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)至试样溶解完全，取下，加入5 mL高氯酸(ρ 1.67 g/mL)，继续加热至冒高氯酸烟3～5 min，取下，用少许水冲洗铂皿壁，继续加热冒烟至近干。取下，用水冲洗铂皿壁，加10 mL盐酸(1+1)微热溶解盐类，将试液移入400 mL烧杯内，用水洗净铂皿。以水调整体积至100～120 mL左右，煮沸取下。稍冷，在不断搅拌下一次性快速加入40 mL氢氧化钠溶液(400 g/L)，煮沸2～3 min，取下，冷却至室温，移入250 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，干过滤，备用。

1.3.2 测定(EDTA滴定法)

分取1.3.1溶解的滤液100.0 mL于500 mL三角瓶中，准确加入15.00～20.00 mL EDTA标准溶液，2～3滴酚酞指示剂，用盐酸(1+1)调至溶液红色恰消失，过加1滴，加入20 mL醋酸－醋酸铵缓冲液，加热煮沸3 min，取下，加5～7滴PAN指示剂，立即以硫酸铜标准溶液滴定至紫红色为终点。

1.3.3 分析结果的计算

按下式计算铝含量(w_{Al})：

$$w_{Al} = \frac{(C_1 \times V_1 - C_2 \times V_2) \times 0.026\ 98}{m \times r} \times 100$$

式中：C_1——EDTA标准溶液的浓度，mol/L；

C_2——硫酸铜标准溶液的浓度，mol/L；

V_1——加入EDTA标准溶液的体积，mL；

V_2——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积，mL；

m——试样量，g；

r——试样分取比，100/250；

0.026 98——铝的摩尔质量，g/mmol。

2 结果与讨论

2.1 样品分解试验

铁合金一般采用硝酸、盐酸进行样品的分解。但是由于硅铁中由于硅的存在，单独采用硝酸、盐酸

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

不能使样品分解完全，溶液常含有残存的黑色不溶物硅。由于本方法为硅铁中铝的检测，为此采用氢氟酸作为样品的助溶剂[6]，使样品中硅与氢氟酸反应生成四氟化硅，通过高氯酸挥发去除四氟化硅，达到样品分解的目的。

经实验，称取 0.25 g 硅铁试样，加入 10 mL 硝酸(ρ 1.42 g/mL)低温溶解，并缓慢滴加氢氟酸(ρ 1.15 g/mL)至试样溶解完全，加入 5 mL 高氯酸(ρ 1.67 g/mL)冒烟赶尽氢氟酸，(1+1) 10 mL 盐酸微热溶解盐类，可以达到样品分解完全的要求。

2.2　络合滴定条件的选择

取铝标准溶液，加入过量的 EDTA(相当于铝量的 1.2 倍以上)，以水稀释至 100～120 mL 左右体积，按照操作步骤逐一进行单因素的条件实验。具体结果见表 1。

2.2.1　络合置换的适宜酸度 pH

由表 1 可以看出，pH 在 5.7～6.3 滴定终点明显，铝回收率较好。本实验选用醋酸－醋酸铵缓冲溶液的 pH 为 6.0。

表 1　滴定终点的溶液 pH 对结果的影响

加入 Al 量/mg	缓冲溶液 pH	回收 Al 量/mg	终点观察现象
12.50	5.0		无突跃
12.50	5.4	12.05	终点不明显
12.50	5.6	12.15	尚可
12.50	5.7	12.40	终点颜色变化明显
12.50	6.0	12.45	明显
12.50	6.3	12.40	明显
12.50	6.5		终点不明显

2.2.2　EDTA 的用量

加入一定量的铝标准溶液和不同量的 EDTA 标准溶液，以硫酸铜标准溶液回滴过量的 EDTA，计算铝的回收。其中加入 1 mL EDTA 相当于1.000 0 mg Al 量，具体结果见表 2。

表 2　铝与 EDTA 络合的比例

加入 Al 量/mg	加入 EDTA/mL	回收 Al 量/mg
7.50	7.50	7.45
7.50	7.80	7.55
7.50	9.00	7.40
7.50	11.20	7.45
7.50	15.00	7.45
7.50	18.70	7.50

由表 2 可以看出，EDTA 量相当或大于铝量，基本络合完全，本实验选用 EDTA 量为铝量的 1.2 倍以上。

2.3　共存离子的分离试验

铁、锰、钙、镁等元素均会与 EDTA 反应，干扰铝的测定。为此，需要在络合滴定前，对共存离子进行分析，达到分析干扰的目的。由于铝为两性物质，分离铁、锰、钙、镁等元素，通常采用氢氧化钠强碱分离法，去除共存干扰物质。

如果称样量为 0.25 g，以 100% 铁计算需要的氢氧化钠含量近 0.5 g，铝与氢氧化钠反应需近 1.3 g，为了保证铝完全溶解于氢氧化钠，需要加入近 10 倍的氢氧化钠的量，为此加入 40 mL 氢氧化钠(400 g/L)分离铁、锰、钙、镁等元素，经滴定铝的回收率可以看出 40 mL 氢氧化钠(400 g/L)可以完全沉淀分离铁、锰、钙、镁等元素量。具体结果见表 3。

表 3　氢氧化钠分离铁、锰、钙、镁等元素量的考察

加入元素的量/mg					回收 Al 量/mg
Al	Fe	Mn	Ca	Mg	加入 40 mL NaOH(400 g/L)
15	100				14.82
5	200				4.95
10	75				9.90
15		8			14.95
15			3		14.88
15				2	14.94

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.4 精密度试验

按照实验方法，选择了中心不同站室的8个操作人员，对质量分数为0.24%，0.78%，1.40%，2.14%，3.00%，5.00% 6个水平的试样进行测定，每个水平每个操作人员测定3次。

所备测试数据汇总后，经数理统计，进行了曼德尔 h 和 k 一致统计量的判定无异常数据，最后推导出，Al含量在0.75% ~ 5.00% 之间，精密度与 m 的重复性函数关系式为 $r = 0.023\ 2\ m + 0.019\ 1$；再现性函数关系式为 $\lg R = -0.797\ 7 + 0.643\ 1\ \lg m$。

2.5 准确度试验

选择了4个不同含量的标准样品进行了准确度的分析，分析结果见表4。测定结果与标准值比较，均小于再现性 R，结果准确。

表4 硅铁标准样品中铝的分析结果 %

标准样品编号	测定值	标准值
GBW01432	0.24	0.24
GBW01433	0.79	0.78
ZBT344	1.37	1.40
GBW0101249	2.11	2.14

3 结束语

采用EDTA滴定法测定硅铁中Al含量，样品分解简单，分析速度快，分析结果准确度高，可以满足日常硅铁中Al的测定。因此本方法具有广阔的推广价值。

参 考 文 献

[1] 常利民，祁巍. 烧结熔融制样－X射线荧光光谱法测定硅铁中主次组分[J]. 冶金分析，2020，40(1)：51－55.

[2] GB/T 4333.4—2007，硅铁铝含量的测定铬天青S分光光度法、EDTA滴定法和火焰原子吸收光谱法[S].

[3] 赵永永，李婷婷. 改进硅铁中铝元素的化学分析方法试验[J]. 消费导刊，2017，(29)：123.

[4] 李德军，董宏海. XRF法检验出口硅铁产品中元素硅和铝的含量[J]. 化学工程师，2003，(4)：29－30.

[5] GB/T 6682—2008，分析实验室用水规格和试验方法[S].

[6] 成永杰，姜秀琴. ICP－AES法测定硅铁中五元素[J]. 包钢科技，2009，35(S1)：103－105.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net