

磷锑钼三元杂多蓝光度法测定工业硅中的磷

唐维学 张永进 阮勇防

摘要：工业硅试样经氢氟酸和硝酸分解，硫酸冒烟驱除硅氟等，在锑离子存在下，正磷酸、钼酸盐形成磷锑钼三元杂多蓝。于分光光度计650nm处测量吸光度。本法可采用弱还原剂如抗坏血酸于室温下迅速将磷锑钼黄还原成磷锑钼蓝，给分析操作带来了方便。本法加料回收率在98.3%~102%之间。用本法测工业硅中的磷与用JISG1322-1977法所测结果吻合，但本法简便、快速。

关键词：工业硅；磷；钼酸盐(P)+锑酸盐(P)+磷酸盐(P)+杂多酸；分光光度法

中图分类号：O657.32 **文献标识码：**A

Determination of phosphorus in silicon metal by P-Sb-Mo ternary heteropoly blue spectrophotometry

TANG Weixue¹, ZHANG Yongjin¹, RUAN Yongfang²

(1. Analytic Testing Research Center under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 2. Guangzhou Huangpu Commodity Inspection Bureau, Guangzhou 510700, China)

Abstract: The sample is decomposed by hydrofluoric acid and nitric acid, Si and F thus produced is removed by sulphuric acid. In the presence of Sb ion, phosphoric acid and molybdate can form P-Sb-Mo ternary heteropoly blue, the photoabsorbability of which can be determined by spectrophotometry at 650nm. A scorbic acid is used as weak reductant to reduce P-Sb-Mo yellow to P-Sb-Mo blue at room temperature, bringing convenience to analysis. The material addition recovery is in the range of 98.3%~102%. When this method is used for the determination of P in silicon metal, the results are coincident with that by method JISG1322-1977, but this method is simpler and more rapid.

Keywords: silicon metal; phosphorus; molybdates(P)+antimonates(P)+phosphates(P)+heteropolyacid; spectrophotometry

工业硅中磷的测定，按JISG1322-1977是用硫酸肼还原磷钼蓝光度法，该法需在沸水浴中加热15min，操作不便。本文采用锑离子与正磷酸、钼酸盐形成相应的三元杂多蓝，测定工业硅中的磷。由于三元杂多酸的形成，可能提高了配位酸酐中钼(Ⅵ)的电极电位，因而易被较弱的还原剂如抗坏血酸于室温下迅速还原，给分析操作带来了方便。对有干

扰的Fe()和As()可分别用亚硫酸氢钠和硫代硫酸钠予以消除.本法具有显色快的特点, 10min就可显色完全, 且颜色稳定可达数小时.本法可以测定工业硅中含磷0.0005%~2%.

1 试验

1.1 主要试剂和仪器

硝酸、氢氟酸、硫酸均为分析纯.

亚硫酸氢钠溶液 0.48mol/L.

硫代硫酸钠溶液 0.063mol/L.

发色试剂溶液 分别取适量a, b, c, 按 V_a V_b $V_c=35$ 5 10混匀, 即成发色试剂溶液, 其中a, b, c分别如下:

a--钼酸铵\硫酸溶液 将17.2g钼酸铵溶解在1000mL 3.6mol/L的硫酸中;

b--酒石酸锑钾溶液 将0.68g酒石酸锑钾溶于500mL水中;

c--抗坏血酸溶液 50g/L, 用时现配.

磷标准溶液 将磷酸二氢钾(优级纯)于110 °下干燥恒重, 称取0.4393g, 溶于1000mL水中, 此溶液含磷0.1g/L, 用水将其稀释至0.01g/L作为磷标准工作液.

721型分光光度计.

1.2 试验方法

准确称取0.1~1g工业硅试样于铂皿中, 加硝酸10mL, 盖上盖子, 慢慢滴加氢氟酸至分解完全.若反应剧烈, 可用水浴冷却.然后加2mL硫酸(1+1), 加热至冒白烟, 冷却, 再沿铂皿壁滴加1mL硫酸(1+1), 加热至冒硫酸浓烟(不要干涸), 冷却后加水50mL, 煮沸溶解盐类, 冷却, 移入100mL容量瓶, 用水稀释至刻度, 摇匀, 作为试液.随同试样作空白.

移取1~10mL试液于50mL比色管中, 加入5mL亚硫酸氢钠溶液, 摇匀, 再加1mL硫代硫酸钠溶液, 若Fe()含量小于20 μ g且As()含量小于5 μ g时可以不加此两种溶液.加入发色试剂5mL, 用水稀释至刻度, 摇匀, 于室温下放置15min.在650nm处用1~3cm比色皿, 以试剂空白作参比, 测定吸光度.对照标准曲线, 查出磷的含量.

磷标准曲线 分别移取磷标准工作液0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL于一系列50mL比色管中, 测吸光度, 作工作曲线.

2 结果与讨论

2.1 As()、Fe()的干扰与消除

砷与钼酸铵可形成砷钼蓝, 干扰磷的测定.试验证明, 用硫代硫酸钠可以掩蔽砷, 20mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 能掩蔽200 μ g砷.Fe()的存在使磷钼蓝不稳定.试验证明, 用 NaHSO_3 还原Fe(), 能消除其干扰.

2.2 共存元素的影响

工业硅一般含有钙、铁、铝、镍、铜、铅、锌、镁、砷等杂质元素, 为此进行了共存元素影响的试验, 结果表明在本试验方法测定条件下, 共存元素允许量(mg): Ca(50), Fe(10), Al(50), Ni(5), Cu(5), Pb(5), Zn(10), Mg(50), As(0.5).由于试样中镍、铜含量均小于毫克量, 自身的颜色对测定无影响.另外, 若氟离子、氯离子、溴离子含量大于10mg则会抑制反应, 使结果偏低, 应避免加入.

2.3 工作曲线

磷含量在0 ~ 2mg/L之间符合比尔定律，表观摩尔吸光系数为 $2.11 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.4 加料回收试验

回收试验结果列于表1.从表1可见，加料回收率在98.3%以上.

表 1 加料回收结果
Table 1 Material addition recovery

样品质量/g	加入磷量/ μg	测得磷量/ μg	回收率/%
0.5000	0	60	-
0.5000	0	59	-
0.5000	20	80.5	102.50
0.5000	20	79.8	101.50
0.5000	40	99.0	98.75
0.5000	40	98.8	98.25

2.5 方法对照

分别用JISG1322-1977法和本法测定样品工业硅中的磷，分析结果列于表2.由表2可见，本法测定结果与用JISG1322-1977法测定结果相吻合，说明本法是可行的.

表2 两种方法分析结果
Table 2 Comparison between the results obtained by two different methods

样品	本法测磷/%	JISG1322-1997测磷/%
1	0.0120	0.0120
2	0.0118	0.0115
3	0.0050	0.0049
4	0.0350	0.0355

3 结论

采用本法测定工业硅中的磷与JISG1322-1977法测定结果相吻合，但本法可在室温下操作，且简便、快速.表观摩尔系数为 $2.11 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，回收率在98.3% ~ 102%之间.经近几年实际应用，证明本法可行.

作者简介：唐维学(1968-)，男，湖南耒阳人，大学本科，工程师.
作者单位：唐维学、张永进：广州有色金属研究院分析测试研究中心，广东 广州

510651 ;

阮勇防：广州黄埔商检局，广东广州 510700

收稿日期：1998-12-24