

二安替比林甲烷光度法测定硼铁中钛

孟伟*, 张旭, 李雅华

(钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

摘要:建立了二安替比林甲烷光度法测定硼铁中钛的方法,采用王水和氢氟酸分解样品,蒸至冒尽高氯酸烟后制备成硫酸介质溶液,用抗坏血酸将三价铁离子还原,随后在硫酸-盐酸介质中使二安替比林甲烷与钛形成黄色配合物,于波长 385 nm 处测定吸光度。对还原剂、显色剂和盐酸的用量及显色时间等条件进行了优化。最佳条件下,50 mL 溶液中钛量在 0~45 μg 范围内线性良好,校准曲线线性方程为 $y=0.0193x-0.00402$ (y 为吸光度, x 为钛质量/ μg),相关系数 $r=0.9998$,表观摩尔吸光系数为 $1.54\times 10^4\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$;方法检出限为 0.001%,定量限为 0.003%;在 3 个不同钛含量水平下,精密度的 RSD 为 0.0023%~0.012%;通过与 ICP-AES 法结果比对,所得数据准确可靠。该方法灵敏度高,选择性好,适用于硼铁产品质量控制、仲裁分析及标准物质/标准样品的定值等。

关键词:酸溶法;硼铁;钛;二安替比林甲烷;分光光度法

中图分类号:O657.32;TG115.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0377-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.063

Determination of titanium in ferroboron by diantipyrylmethane photometry

MENG Wei*, ZHANG Xu, LI Ya-hua

(NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: A spectrophotometric method using diantipyrylmethane (DAPM) was established for the determination of titanium in ferroboron. Samples were decomposed with aqua regia and hydrofluoric acid, evaporated to remove perchloric acid fumes, and dissolved in sulfuric acid medium. Ferric ions (Fe^{3+}) were reduced with ascorbic acid, and titanium subsequently formed a yellow complex with DAPM in a sulfuric acid-hydrochloric acid medium. The absorbance was measured at 385 nm. The conditions for the reducing agent, chromogenic agent, hydrochloric acid dosage, and color development time were optimized. Under optimal conditions, titanium showed good linearity in the range of 0~45 μg per 50 mL solution. The calibration curve equation was $y=0.0193x-0.00402$ (where y is absorbance and x is titanium mass in μg), with a correlation coefficient (r) of 0.9998. The apparent molar absorptivity was $1.54\times 10^4\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. The limit of detection (LOD) was 0.001%, and the limit of quantification (LOQ) was 0.003%. The relative standard deviations (RSD) for precision tests at three different titanium content levels ranged from 0.0023% to 0.012%. The results were in good agreement with those obtained by ICP-AES, confirming the accuracy and reliability of the method. The proposed method is highly sensitive and selective, and is suitable for quality control, arbitration analysis, and certification of reference materials/standard samples of ferroboron products.

Key words: acid digestion method; ferroboron; titanium; diantipyrylmethane; spectrophotometry

硼铁作为一种重要合金材料,在冶金行业中具有广泛应用,主要用作炼钢生产用的强脱氧剂及微量元素添加剂等^[1]。钛能与硼反应生成稳定的 TiB_2 ,显著改善硼铁的硬度、韧性和抗腐蚀性^[2]。同时,作为强脱氧剂,钛通过与氧气反应生成稳定的 TiO_2 ,可显著提高硼铁产品中硼的收得率^[3],从而有效提升冶金产品的经济效益。尽管现行硼铁产品标准 GB/T 5682—2015 中未将钛作为必检元素,但鉴于钛对硼铁合金性能的重要影响及现代检测技术的发展,硼铁中钛的准确测定已成为材料科学研究的必然要求。准确测定硼铁中钛含量不仅有助于改善材料性能,对优化生产工艺和保障产品质量也具有重要作用。通过精确控制钛含量,冶金企业能够生产出更具竞争力的高性能合金产品^[4]。

目前硼铁中钛含量测定研究多采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES),其样品前处理涵盖酸溶、碱熔及微波消解等技术^[5-6]。该方法虽具有快速、灵敏度高的优势,但仍存在光谱干扰,需采用基体匹配法等方式校正^[7]。相比之下,二安替比林甲烷光度法具有灵敏度高、适用性广、成本低及抗干扰能力强等优势,目前已被广泛应用于钢铁及合金^[8]、铬铁^[9]及高碳锰铁等冶金材料中钛含量^[10]的测定,并拓展至粉煤灰^[11]和地质样品中^[12]等领域。

为保证检测结果的可靠性,特别是在标准物质/标准样品研制过程中,采用不同原理的分析方法进行相互验证十分必要。本研究针对硼铁样品特性,采用王水-氢氟酸分解试样,经高氯酸冒烟处理后

收稿日期:2026-03-16;修回日期:2026-06-17

作者简介:孟伟(1997-),男,硕士,工程师,研究方向为标准物质/标准样品研制,通讯联系人, mengwei@ncschina.com。

形成硫酸介质溶液,并利用抗坏血酸消除3价铁干扰,使钛离子在特定酸介质中与显色剂形成特征配合物,基于385 nm波长处的吸光度测定,建立了适用于硼铁中钛含量(0.010%~0.10%)的二安替比林甲烷光度测定方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-2450型双光束-紫外可见分光光度计(日本岛津公司,Shi-madzu);I CAP PRO型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国公司,Thermo Fisher Scientific)。

硝酸(ρ 约1.42 g/mL);盐酸(ρ 约1.19 g/mL);氢氟酸(ρ 约1.15 g/mL);高氯酸(ρ 约1.67 g/mL);硫酸(ρ 约1.84 g/mL,用去离子水稀释至1:1体积比)。

二安替比林甲烷溶液:50 g/L(用10%盐酸配制);抗坏血酸溶液:50 g/L。

钛标准溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司):100 μ g/mL(标准溶液编号GBW(E)082099,介质为10% HNO₃+2% HF)。

硼标准溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司):10 000 μ g/mL。

纯铁标准物质(GBW01401b,钛含量<0.000 1%)。

试验用水均为实验室自制去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的分解

准确称取0.300 g(精确到0.001 g)样品于100 mL聚四氟乙烯烧杯中,少许水冲洗杯壁;缓慢加入10 mL王水,于电热板上120℃加热至反应平稳后取下,稍冷后加入5 mL氢氟酸,继续加热10 min;加入5 mL高氯酸,于电热板上260℃加热蒸发至试液体积为1~2 mL时取下;冷却至室温后用水冲洗转移至250 mL锥形瓶中,加入10 mL硫酸(1:1),于约300℃电炉盘上继续加热至高氯酸烟冒尽且硫酸白烟充满锥形瓶后取下冷却(注:高氯酸烟初现时需持续摇动锥形瓶,防止盐类析出导致崩溅);加水至体积为70~80 mL,煮沸3 min使盐类完全溶解,冷却至室温后定容至100 mL容量瓶中,混匀。

与试料平行分析,加入0.240 g高纯铁GBW 01401b(铁基体含量约80%),用同样的分析步骤、同样的试剂和同样的吸收皿做空白试验。

1.2.2 显色与测定

分取15 mL 1.2.1制备的试液2份,分别置于

50 mL容量瓶中作为显色液和参比液。

显色液:加入8 mL抗坏血酸溶液,摇匀后静置 ≥ 5 min(至溶液蓝色消失),依次加入7 mL浓盐酸,15 mL二安替比林甲烷溶液,定容至刻度,混匀。

参比液:除不加二安替比林甲烷溶液外,其他试剂种类与用量同显色液,定容至刻度,混匀。

显色液与参比液室温放置20 min后,用3 cm比色皿,于385 nm波长处测定吸光度值,扣除空白值后得净吸光度,通过校准曲线计算钛含量。

1.2.3 标准溶液系列的配制

将1.1中钛标准溶液(100 μ g/mL)稀释10倍,配制成10 μ g/mL工作液。

分别移取0、3.00、6.00、9.00、15.00、30.00 mL工作液于一组100 mL聚四氟乙烯烧杯中(对应钛量0~300.0 μ g),各加入0.240 g高纯铁GBW 01401b进行基体匹配。按1.2.1~1.2.2步骤处理,测定吸光度并扣除零浓度点值。以钛量(μ g)为横坐标、净吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

1.2.4 结果的计算

钛的质量分数 $w(\text{Ti})/\%$ 按式(1)计算:

$$w(\text{Ti})/\% = [m_1 / (m \times d \times 10^6)] \times 100 \quad (1)$$

式中, m_1 为扣除空白后从校准曲线上查得的钛质量, μ g; m 为称样量,g; d 为分取比(本方法 $d = 15/100$)。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

基体效应研究:为评估硼铁中基体硼对测定的影响,对比2种校准曲线:仅铁基体匹配(0.240 g纯铁GBW 01401b);铁+硼双基体匹配(0.240 g纯铁+6 mL 10 000 μ g/mL硼标准溶液)。

验证方法:采用铁+硼双基体匹配校准曲线测定仅含铁基体标准溶液系列,计算回收率(表1)。

表1 单基体标准溶液在双基体校准曲线下的回收率

理论值	单基体匹配标准溶液系列	
	测定值	回收率/%
4.5	4.5	100.0
9.0	8.9	98.9
13.5	13.4	99.3
22.5	22.3	99.1
45.0	46.1	102.4

由表1可知,钛回收率介于98.9%~102.4%之间,说明2条校准曲线高度吻合,证明硼基体无显著

干扰。为节省试剂和优化试验操作,选择仅铁基体匹配的校准曲线即可。所得校准曲线的线性方程为 $y=0.0193x-0.00402$, 相关系数 $r=0.9998$, 该方法能够测定硼铁中 $0.01\% \sim 0.10\%$ (对应 0.300 g 试样) 的钛含量, 表观摩尔吸光系数为 $1.54 \times 10^4\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

2.2 检测波长的选择

分取 15 mL 含钛量为 $300\text{ }\mu\text{g}$ 的试液 2 份, 分别置于 50 mL 容量瓶中。

显色液: 加入 10 mL 抗坏血酸溶液, 摇匀静置 5 min 后, 依次加入 5 mL 浓盐酸和 15 mL 二安替比林甲烷溶液, 定容至刻度, 混匀。

参比液: 除不加二安替比林甲烷溶液外, 其他试剂用量与显色液完全相同, 定容至刻度, 混匀。

将显色液和参比液放置 30 min 后, 用 3 cm 比色皿测定不同波长下的吸光度 (图 1)。

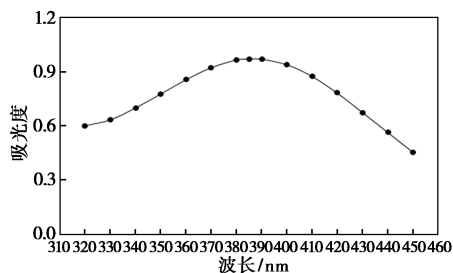


图 1 试液在不同波长下的吸光度曲线

由图 1 可知, 波长 $320 \sim 380\text{ nm}$ 范围内, 钛-二安替比林甲烷黄色配合物的吸光度随波长增加而升高; $380 \sim 390\text{ nm}$ 区间吸光度趋于稳定, 最大吸收峰位于 385 nm ; 波长 $>390\text{ nm}$ 时吸光度逐渐降低。基于最大灵敏度考虑, 选择 385 nm 作为测定波长。

2.3 抗坏血酸用量的优化

试液中 Fe^{3+} 会与二安替比林甲烷形成红色配合物干扰测定, 抗坏血酸通过将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 消除此干扰^[13]。

分取 15 mL 含钛量为 $90\text{ }\mu\text{g}$ 的试液 14 份, 分别置于 50 mL 容量瓶中。

显色组 (7 份): 分别加入 $1, 2, 4, 6, 8, 10, 12.5\text{ mL}$ 抗坏血酸溶液, 静置 5 min 后, 加入 5 mL 浓盐酸和 15 mL 二安替比林甲烷溶液, 定容混匀。

参比组 (7 份): 除不加二安替比林甲烷溶液外, 其他试剂用量与显色液完全相同, 定容至刻度, 混匀。

显色 30 min 后, 在 385 nm 波长处测定吸光度 (图 2)。

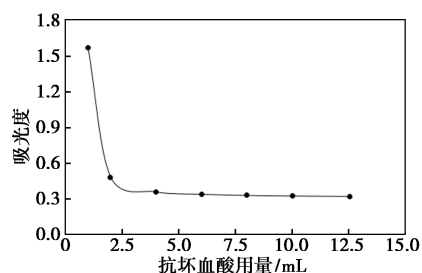


图 2 抗坏血酸用量对吸光度的影响

由图 2 可知, 抗坏血酸用量 $\geq 6\text{ mL}$ 时吸光度趋于稳定, 为确保 Fe^{3+} 完全还原, 选择 8 mL 作为最佳用量 (提供约 30% 安全余量)。

2.4 二安替比林甲烷用量的优化

二安替比林甲烷光度法测定钛的过程中, 二安替比林甲烷用量直接影响钛显色反应的完全程度和测定稳定性^[14]。

分取 15 mL 含钛 $90\text{ }\mu\text{g}$ 的试液 8 份于 50 mL 容量瓶中。

显色组 (7 份): 加入 8 mL 抗坏血酸溶液, 静置 5 min 后, 加 5 mL 浓盐酸, 分别加入 $2, 5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20\text{ mL}$ 二安替比林甲烷溶液, 定容混匀。

参比组 (1 份): 不加二安替比林甲烷溶液, 其他试剂同显色组。

显色 30 min 后, 在 385 nm 波长处测定吸光度 (图 3)。

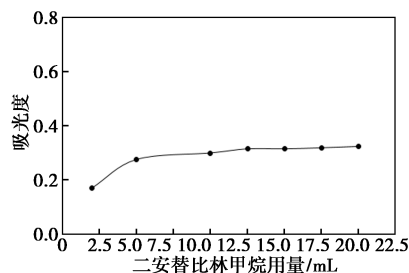


图 3 二安替比林甲烷用量对钛显色吸光度的影响

由图 3 可知, 在二安替比林甲烷溶液的用量 $<12.5\text{ mL}$ 时, 吸光度随用量增加而显著升高, 用量 $12.5 \sim 20\text{ mL}$ 时, 吸光度保持稳定, 为保证钛能够完全参与反应, 选择 15 mL 为最佳用量 (确保过量 20% 使反应完全)。

2.5 盐酸用量的优化

在二安替比林甲烷分光光度法中, 盐酸浓度对钛的显色反应具有决定性影响: 浓度不足时, 钛易水解生成难溶性偏钛酸 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]$, 导致吸光度偏低; 浓度过高时, 不仅造成试剂浪费, 还可能引起二

安替比林甲烷分解。

分取 15 mL 含钛 90 μg 的试液 12 份于 50 mL 容量瓶中。

显色组(6 份):加入 8 mL 抗坏血酸溶液,静置 5 min 后,分别加入 0、2、5、7、9、11 mL 浓盐酸,再加 15 mL 二安替比林甲烷溶液,定容混匀。

参比组(6 份):除不加显色剂外,其他操作与显色组完全一致。

显色 30 min 后,在 385 nm 波长处测定吸光度(图 4)。

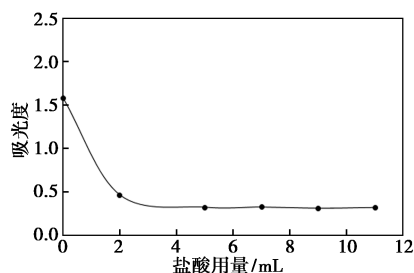


图 4 盐酸用量对钛显色吸光度的影响

由图 4 可知,在盐酸用量 0~5 mL 的范围内,试液的吸光度大幅度降低,随着盐酸用量继续增加,吸光度的变化不再明显,为兼顾反应完全性与经济性,选择 7 mL 作为盐酸的用量。

2.6 显色稳定性试验

分取 15 mL 含钛 90 μg 的试液 14 份,分别置于 50 mL 容量瓶中。

显色组(7 份):加入 8 mL 抗坏血酸溶液,混匀后静置 5 min,依次加入 7 mL 浓盐酸和 15 mL 二安替比林甲烷溶液,用去离子水定容至刻度,混匀。

参比组(7 份):除不添加二安替比林甲烷外,其他操作与显色组完全相同。

分别于显色后 0、10、20、30、60、120、180 min 时,用 3 cm 比色皿在 385 nm 处测定吸光度(图 5)。

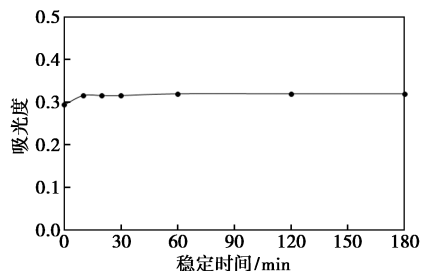


图 5 显色时间对钛-二安替比林甲烷配合物稳定性的影响

由图 5 可知,试液显色后放置 10 min 吸光度即可达到最大值,且在 3 h 内吸光度无明显变化,为获

得稳定检测结果,该方法选择放置时间为 20 min。

2.7 干扰元素影响研究

分取 15 mL 含钛 90 μg 的试液 14 份于 50 mL 容量瓶中(显色液与参比液各 7 份);分别添加 2 个浓度水平的 7 种潜在干扰元素(Mo、Nb、Cr、V、Cu、Ni、W):低浓度组 4.5 μg (模拟微量杂质,含量为 0.01%);高浓度组 Mo、Nb、V、Cu、Ni、W 均为 90 μg ;Cr 为 135 μg ,模拟硼铁中高含量元素设定,Mo、Nb、V、Cu、Ni、W 均为 0.2%,Cr 为 0.3%);按 2.2~2.6 优化条件进行测定(表 2)。

表 2 干扰元素对钛测定的影响

干扰元素种类及 加入量/ μg	钛回收率/ %	干扰元素种类及 加入量/ μg	钛回收率/ %
Mo 4.5	100.4	V 90	100.8
Mo 90	100.0	Cu 4.5	99.2
Nb 4.5	100.8	Cu 90	100.0
Nb 90	101.2	Ni 4.5	100.8
Cr 4.5	101.2	Ni 90	100.4
Cr 135	101.6	W 4.5	101.6
V 4.5	98.8	W 90	102.4

由表 2 可知,在所有干扰元素存在下,所加 13.5 μg 的钛回收率均处于 98.8%~102.4%(符合 GB/T 223.16—2021《钢铁及合金化学分析方法》中 $\pm 5\%$ 的允许偏差);证明该方法测钛时对常规杂质元素具有显著抗干扰能力。

2.8 检出限

检出限(LOD)和定量限(LOQ)是评价分析方法灵敏度的关键参数,其计算基于重复性标准偏差,实验设计参照 GB/T 223.92—2023^[15]。

配制 2 组溶液。空白溶液:含基体铁及相同酸度,钛浓度为 0;标准溶液:钛含量相当于样品中 0.010%(10 倍预估检出限)。空白溶液与标准溶液各平行测定 10 次并计算空白测定值的标准偏差(s)。

按照最佳条件下的试验方法和式(2)、式(3)计算方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),得到方法中钛的检出限为 0.001%,定量限为 0.003%。

$$LOD = 4.65 \times s \times [w_s / (X_s - X_b)] \quad (2)$$

$$LOQ = 14.1 \times s \times [w_s / (X_s - X_b)] \quad (3)$$

式中, s 为测量空白溶液 10 次吸光度的标准差; X_s 为测量标准溶液 10 次的平均吸光度; X_b 为测量空白溶液 10 次的平均吸光度; w_s 为标准溶液(相当于样品 0.010%)的钛含量。

2.9 精密度试验

按照建立的方法测定 3 种硼铁标准物质/标准样品 (YSBC 28633—2011、YSBC 28634—2011 和 GBW(E) 010611) 中的钛含量,每个样品平行测定 9 次,计算相对标准偏差(*RSD*),结果见表 3。

表 3 硼铁标准物质/标准样品中钛测定精密度结果(*n* =9)

样品编号	测定值/%	平均值/ %	相对标准 偏差/%
YSBC 28633—2011	0.0189、0.0188、0.0188、 0.0188、0.0191、0.0190、 0.0191、0.0191、0.0195	0.0190	0.012
YSBC 28634—2011	0.0295、0.0295、0.0295、 0.0297、0.0299、0.0302、 0.0299、0.0301、0.0302	0.0298	0.0099
GBW(E) 010611	0.0523、0.0524、0.0523、 0.0524、0.0524、0.0524、 0.0523、0.0526、0.0526	0.0524	0.0023

2.10 方法比对试验

选取 3 种硼铁标准物质 (YSBC 28633—2011、YSBC 28634—2011、GBW(E) 010611) 和 2 个未知样品(1[#]、2[#]),分别采用本方法和 ICP-AES 法测定钛含量,结果见表 4。

表 4 硼铁中钛含量的方法比对结果 %

样品编号	测定值		认定值/ 标准值
	本方法	ICP-AES	
YSBC 28633—2011	0.0188	0.0190	0.017
YSBC 28634—2011	0.0301	0.0304	0.030
GBW(E) 010611	0.0526	0.0530	0.053
1 [#]	0.0445	0.0439	
2 [#]	0.0589	0.0592	

3 结语

建立了二安替比林甲烷光度法测定硼铁中钛含量的方法。通过试验条件的优化,实现了硼铁样品 0.010%~0.10% 范围内钛的准确测定。干扰元素影响研究试验表明,该方法具有较强的抗干扰能力。精密度试验和 ICP-AES 比对结果表明,该方法准确

度良好,适用于硼铁产品质量控制和标准物质/标准样品分析。然而,该方法仍存在一些不足,如样品前处理步骤较为复杂,对实验人员水平有一定要求,尤其冒烟阶段高氯酸未除尽会导致显色液产生沉淀,影响试验结果。未来研究可以进一步增强该方法可操作性、提升自动化程度及参与团体标准制定,以提升该方法的质量和 应用范围等,为材料科学和冶金工业提供更准确、高效的检测手段。

参考文献

[1] 张先满,罗洪峰,史留勇.高硼铸钢的研究进展[J].材料导报,2017,31(5):65-71.

[2] 张利,王博,张昊阳.采用增材制造技术制备的钛合金的高温氧化行为研究进展[J].热处理,2022,37(1):1-7.

[3] 潘万钢,梁健,高振波,等.钢中钛、铝含量对硼化率影响分析[J].安徽冶金科技职业学院学报,2022,32(2):35-37.

[4] 范世静.合金元素对铸造铝合金组织性能的影响分析[J].世界有色金属,2022,(8):173-175.

[5] 李海平,赵容超,毕经亮,等.ICP-AES 同时测定硼铁中铝、磷、镍、铜、钛和钒[J].广州化工,2012,40(12):144-146.

[6] 付罗岭,孙建民,胡潇,等.超级微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硼铁中铬、锰、镍、铜、铝、钛元素的含量[J].理化检验:化学分册,2024,60(1):73-78.

[7] 霍红英,张加强.钒铁中微量杂质元素分析方法研究进展[J].矿产综合利用,2018,(2):16-19.

[8] 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.GB/T 223.84—2009 钢铁及合金 钛含量的测定 二安替比林甲烷分光光度法[S].北京:中国标准出版社,2009.

[9] 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.GB/T 5687.11—2006 铬铁 钛含量的测定 二安替比林甲烷分光光度法[S].北京:中国标准出版社,2006.

[10] 邓军华,王一凌,亢德华.二安替比林甲烷光度法测定高碳硼铁中钛含量[J].铁合金,2017,48(2):42-45.

[11] 邓茵.二安替比林甲烷分光光度法测定粉煤灰中二氧化钛含量的影响分析[J].福建建材,2023,(4):23-26.

[12] 罗彦佳.酸溶—二安替比林甲烷分光光度法测定地质样品中二氧化钛[J].陕西地质,2024,42(1):96-99.

[13] 高志刚,陈仿,冯锦春.钢铁中硅锰磷联合测定溶液中钛的测定[J].化工管理,2021,(30):133-134.

[14] 施小涛,易和英,王华军,等.微波消解-分光光度法测定陶瓷原料中二氧化钛[J].化学分析计量,2017,26(1):47-50.

[15] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.GB/T 223.92—2023 钢铁及合金 钨、钼、钽、钇含量的测定 电感耦合等离子体质谱法[S].北京:中国标准出版社,2023.■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。