

磷酸蒸馏 - 化学分析法测定冶金用化渣剂中氟含量的方法建立与验证

孙 丽, 乔 越, 孙小帅, 吴园园

江苏省沙钢(钢铁)研究院, 江苏 张家港

收稿日期: 2026年5月25日; 录用日期: 2026年9月14日; 发布日期: 2026年9月21日

摘 要

冶金用化渣剂基体复杂, 现有氟蒸馏容量法存在温控窗口窄、高氯酸 - 磷酸混合酸安全隐患突出、氯离子干扰严重等问题。基于此, 本研究建立了一种以纯磷酸替代高氯酸 - 磷酸混合酸测定化渣剂中氟含量的分析方法, 并进行了系统的方法学验证。采用纯磷酸消解样品, 将蒸馏温控区间拓宽至130℃~180℃, 从源头规避了爆炸风险与氯气干扰; 针对磷酸挥发对酸碱滴定的正偏差干扰, 引入乙酸钠缓冲掩蔽法予以消除。在最佳实验条件下(磷酸用量15 mL、蒸馏温度130℃~180℃、馏出液体积110 mL), 对高、中、低三种氟含量梯度的化渣剂样品进行6次平行测定, 相对标准偏差(RSD)为0.39%~0.65%, 标准物质测定值与认定值高度吻合(相对误差 $\leq \pm 0.03\%$), 加标回收率为96.2%~103.4%。实验结果表明, 本方法精密度优良、准确度可靠、操作稳定可控, 实现了对经典氟蒸馏容量法的重大安全性与抗干扰改进, 可为复杂冶金辅料中氟含量的精准检测提供技术支撑。

关键词

磷酸蒸馏, 化学分析法, 化渣剂, 氟含量, 方法验证

Establishment and Validation of a Phosphoric Acid Distillation-Chemical Analysis Method for Determining Fluorine Content in Metallurgical Slagging Agents

Li Sun, Yue Qiao, Xiaoshuai Sun, Yuanyuan Wu

Jiangsu Shagang (Iron and Steel) Research Institute, Zhangjiagang Jiangsu

Received: May 25, 2026; accepted: September 14, 2026; published: September 21, 2026

文章引用: 孙丽, 乔越, 孙小帅, 吴园园. 磷酸蒸馏-化学分析法测定冶金用化渣剂中氟含量的方法建立与验证[J]. 冶金工程, 2026, 13(3): 128-138. DOI: 10.12677/meng.2026.133015

Abstract

The matrix of metallurgical slagging agents is complex, and the existing fluoride distillation-volumetric method suffers from problems such as a narrow temperature control window, prominent safety hazards associated with perchloric acid-phosphoric acid mixed acid, and severe chloride ion interference. Based on this, this study established an analytical method for determining fluorine content in slagging agents by replacing the perchloric acid-phosphoric acid mixed acid with pure phosphoric acid, and conducted systematic methodological validation. Using pure phosphoric acid for sample digestion, the distillation temperature control range was broadened to 130°C~180°C, thereby fundamentally avoiding explosion risks and chlorine gas interference. To address the positive deviation interference caused by phosphoric acid volatilization on acid-base titration, a sodium acetate buffer masking method was introduced for elimination. Under the optimal experimental conditions (phosphoric acid dosage of 15 mL, distillation temperature of 130°C~180°C, distillate volume of 110 mL), six parallel determinations were performed on slagging agent samples with high, medium, and low fluorine content gradients. The relative standard deviations (RSD) ranged from 0.39% to 0.65%. The measured values of certified reference materials were in excellent agreement with the certified values (relative error $\leq \pm 0.03\%$), and the spiking recoveries ranged from 96.2% to 103.4%. The experimental results demonstrate that this method exhibits excellent precision, reliable accuracy, and stable and controllable operation, achieving significant improvements in both safety and anti-interference performance over the classical fluoride distillation-volumetric method. It can provide technical support for the accurate determination of fluorine content in complex metallurgical auxiliary materials.

Keywords

Phosphoric Acid Distillation, Chemical Analysis, Slagging Agent, Fluorine Content, Method Validation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

氟化物是钢铁冶金领域关键添加剂，在连铸保护渣、KR 氧化钙基脱硫剂及各类化渣剂中应用广泛，可有效降低熔渣熔点与黏度、优化反应动力学条件，对保障冶金工艺顺行、提升钢坯质量起到不可替代的作用[1][2]。因此，实现氟含量的准确检测，对钢铁冶金生产的工艺精准调控、生产成本核算及生态环境保护均具备重要的现实意义[3]。

目前，氟离子的检测方法主要有离子选择电极法、热解法及蒸馏分离容量法[4]-[6]。电极法与热解法受 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等基体干扰，准确性差；蒸馏法能彻底分流氟与基体，是经典仲裁方法。蒸馏分离容量法的核心是先分离氟，再以容量法测定其含量[7]。高氯酸-磷酸混合酸蒸馏法存在以下问题：温度窗口狭窄 (130°C~140°C)[8]，容错率低[8]，影响氟的定量回收[7][8]；高氯酸分解产物干扰滴定终点[8]；该强酸受热分解，接触还原性物质存在明显爆炸安全隐患[9]。此外，酸的类型与浓度对氟释放动力学有显著影响[5]。上述问题导致方法重复性差、准确性难以保证[6][7]。

针对上述技术瓶颈，本研究提出以纯磷酸完全替代高氯酸-磷酸混合酸的改进策略。研究依托磷酸

213℃高沸点特性与强氢键供体作用,构建稳定氢键缓冲体系,将原有 130℃~140℃的狭窄蒸馏温度窗口拓宽至 130℃~180℃,有效抑制局部过热,从源头彻底解决蒸馏爆沸冲料、馏出速率不均及氟化物释放不充分的难题。纯磷酸蒸馏体系可从源头消除高氯酸引发的爆炸隐患与氯离子检测干扰,同时凭借优异络合性能掩蔽铁、铝等离子,避免生成氟化物沉淀。此外,本文采用丙三醇油浴间接加热替代传统直热电加热,实现温度平稳传递与精准调控,解决温度漂移问题,整套装置成本低廉、通用性强。通过向馏出液中加入乙酸钠构建缓冲体系,中和磷酸解离出的氢离子,消除磷酸挥发带来的滴定干扰,有效提升氟含量检测的准确度与抗干扰能力。此外,蒸馏温度的精准控制对避免磷酸烟干扰、确保结果准确性至关重要。

基于上述方法改进,本文系统优化了磷酸用量、称样量、蒸馏温度、馏出体积等关键参数,建立了最佳蒸馏条件,并通过精密度和加标回收实验验证了方法的可靠性,为复杂冶金辅料中氟的准确测定提供了新的技术方案与方法学支撑。

2. 实验部分

2.1. 试剂

2.1.1. 磷酸

分析纯。

2.1.2. 盐酸

分析纯。

2.1.3. 丙三醇溶液

按体积比 6.3:1 配制。量取 630 mL 丙三醇与 100 mL 去离子水,混匀。

2.1.4. 酚酞指示剂(0.5%)

称取 0.5 g 酚酞,溶于 100 mL 95%乙醇中,混匀。

2.1.5. 无水乙酸钠溶液(200 g/L)

称取约 50 g 无水乙酸钠,置于 500 mL 烧杯中,用水稀释至 250 mL,摇匀备用。

2.1.6. 氢氧化钠溶液(约 0.1 mol/L)

称取 4.0 g 氢氧化钠于塑料烧杯中,加适量去离子水溶解,冷却后转移至 1000 mL 塑料容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。使用前需标定。

2.1.7. 邻苯二甲酸氢钾基准试剂

使用前于 105℃~110℃干燥至恒重,置于干燥器中冷却备用。

2.1.8. 高锰酸钾饱和溶液

称取约 6.5 g 高锰酸钾溶于 100 mL 去离子水中,搅拌溶解后静置,取上层清液使用。

2.1.9. 氟标准溶液

1.00 mg/mL,称取 2.2101 g 经 120℃干燥并冷却至室温基准氟化钠,于聚四氟乙烯烧杯中,加适量水溶解,转入 1000 mL 塑料容量瓶中,加水稀释至刻度。用于加标回收试验。

2.1.10. 实验用水

去离子水。

2.1.11. 化渣剂样品

本实验所用冶金化渣剂样品取自东北特钢, 依托沙钢研究院进行分析。样品经破碎、研磨、过筛(120目)后置于干燥器中备用。采用 X 射线荧光光谱法(XRF)对样品的主要化学成分进行分析, 其主要成分范围为: CaO 25%~45%, SiO₂ 15%~35%, Al₂O₃ 5%~15%, MgO 3%~10%, TFe 1%~8%, F (由本方法测定)为 25%~41%。注: 标准物质(YSBC 系列)的氟含量为 4.45%~37.37%用于方法准确度验证。

2.2. 分析原理

试样经磷酸消解, 磷酸兼具高沸点特性与强络合能力, 能有效掩蔽基体共存干扰离子。于 130℃~180℃油浴条件下进行水蒸气蒸馏, 样品中氟以氟化氢形式随蒸汽逸出。馏出液中加入乙酸钠溶液, 利用乙酸根与磷酸释放的质子结合生成难电离的醋酸分子, 彻底消除挥发磷酸对滴定的酸度干扰。以酚酞乙醇溶液为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定, 依据消耗体积计算试样中氟含量。

2.3. 试验方法

2.3.1. 样品准备

将试样破碎、研磨至粒度小于 120 目, 于 105℃~110℃预干燥至恒重。准确称取干燥后试样 0.10 g~0.20 g, 精确至 0.0001 g, 置于 250 mL 蒸馏瓶中。

2.3.2. 分析步骤

称取 0.1~0.2 g (精确至 0.0001 g)制备好的试料, 置于石英测氟蒸馏管中。用少量去离子水冲洗管壁, 使附着试料冲入管底。加入 15 mL 磷酸($\rho \approx 1.70$ g/mL), 滴加饱和高锰酸钾溶液至溶液呈微红色且 30 s 内不褪色。用磨口玻璃塞(或耐高温硅橡胶塞)将蒸馏管口密封, 塞上预先插入温度计和耐高温硅橡胶管连接的玻璃导气管。温度计水银球下端与导气管出口下端均应高于管底, 避免触碰管底。将导气管与水蒸气发生器(预先煮沸)连接, 石英蒸馏管接入冷凝装置, 冷凝管保持低进高出冷却水, 以 500 mL 锥形瓶承接馏出液。升温前, 保持安全管止水夹开启、导气止水夹关闭, 开启冷却水。油浴升温至 130℃, 当装置内出现稳定微量白雾时, 先关闭安全管止水夹, 再开启导气止水夹, 开始水蒸气蒸馏。控制油浴温度稳定在 130℃~180℃, 蒸馏速度以馏出液呈连续细流为宜。待馏出液收集至约 110 mL 时, 先打开安全管止水夹, 使系统内外气压平衡, 然后关闭导气止水夹, 最后撤去油浴停止加热, 取下承接馏出液的锥形瓶。向馏出液中准确加入 5 mL 200 g/L 乙酸钠掩蔽溶液, 摇匀, 静置 5 min。滴加 3~5 滴 0.5%酚酞指示剂, 用已标定准确浓度的氢氧化钠标准溶液滴定, 直至溶液呈微浅红色, 且 30 s 不褪色即为滴定终点。记录消耗体积 V 。空白试验: 不加入试料, 按上述相同操作步骤同步进行, 记录空白消耗体积 V_0 。

试料中氟计算公式如下: 式中:

$$\omega(F)\% = \frac{C \times (V - V_0) \times 19}{m \times 1000} \times 100\%$$

C ——氢氧化钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定试料溶液消耗的氢氧化钠标准溶液体积, 单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白溶液消耗的氢氧化钠标准溶液体积, 单位为毫升(mL);

m ——试料质量, 单位为克(g);

19——氟(F)的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

氢氧化钠标准溶液标定方法:

称取 0.75 g (精确至 0.0001 g)于 105℃~110℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾基准试剂, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 去离子水溶解, 滴加 2~3 滴酚酞指示剂(0.5%), 用待标定的氢氧化钠溶液滴定至

溶液呈红色且 30 s 内不褪色为终点。记录消耗体积 V 。空白试验：不加入试料，按上述相同操作步骤同步进行，记录空白消耗体积 V_0 。平行标定 3 次，计算氢氧化钠标准溶液浓度 C 。

氢氧化钠标准溶液浓度按下式计算：

$$C = \frac{m \times 1000}{M \times (V - V_0)}$$

式中：

C ——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量，g；

V ——标定邻苯二甲酸氢钾时消耗的氢氧化钠溶液体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗的氢氧化钠溶液体积，mL；

M ——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，g/mol， $M = 204.22$ 。

注意事项：连接管路需采用耐高温耐磷酸硅橡胶管，不得使用普通橡胶管，若采用橡胶塞，须使用耐高温($\geq 200^\circ\text{C}$)且耐磷酸的硅橡胶塞，普通橡胶塞易老化漏气。

3. 结果与讨论

3.1. 消解酸的选择

为选择适合化渣剂中氟测定的消解酸体系，本研究对比了多种无机酸在氟蒸馏中的适用性。

氢氟酸会直接引入氟，无法用于氟的测定；盐酸易挥发且易形成氟氯络合物，干扰滴定；硫酸沸点过高(337°C)，易爆沸且生成的 CaSO_4 会包裹样品，阻碍氟的完全释放；硝酸沸点偏低(122°C)，难以有效分解硅酸盐；高氯酸混合酸虽常用，但存在爆炸风险、温控窗口窄($130^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$)及氯干扰严重等问题。与传统高氯酸-磷酸混合酸相比，纯磷酸在加热过程中不产生高氯酸酐等易爆物质，从源头消除了爆炸风险，体现了本方法在安全性上的显著改进。

磷酸在上述体系中具有综合优势。首先，磷酸沸点高达 213°C ，可将有效蒸馏温度窗口扩展至 $130^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ ，克服了高氯酸体系狭窄区间操作的局限。其分子具有强氢键供体能力，能与水形成氢键网络，通过氢键缓冲作用抑制局部过热，避免爆沸现象，确保馏出液体积可控、无拖尾。其次，化渣剂中常含有微量碳、金属单质等还原性组分，传统高氯酸体系受热时极易引发爆炸事故[9]；磷酸化学性质温和，加热过程中不产生强氧化性气体，从源头上消除了安全隐患。第三，高氯酸分解产生的氯气或氯氧化物会与氟形成挥发性氟氯络合物，干扰滴定；磷酸则无此副反应。此外，磷酸具有较强的络合能力，可有效掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等金属离子，防止其与氟生成难溶沉淀，确保氟以游离态充分馏出。磷酸对石英蒸馏设备的腐蚀性适中，有利于延长仪器寿命、降低维护成本。

需指出的是，磷酸在高温下可能生成少量难溶焦磷酸盐，但冷却后及时稀释可有效避免其对蒸馏和滴定的影响。以上，以纯磷酸替代高氯酸-磷酸混合酸，显著提升了氟蒸馏容量法的安全性与操作稳健性。

综合考虑，磷酸是实现安全、宽温窗、高回收率氟蒸馏测定的理想酸介质。

3.2. 磷酸干扰的消除

磷酸虽对体系中金属离子具有优异的络合掩蔽作用，但在水蒸气蒸馏过程中，少量磷酸会伴随氟化物一同挥发进入馏出液，引起显著的基体干扰。若直接采用氢氧化钠标准溶液进行滴定，馏出液中磷酸解离出的氢离子会与待测氟组分同步被碱液中和，致使滴定终点消耗碱液体积偏大，最终造成氟含量测定结果偏高。

为实现磷酸干扰的精准消除,本研究对常用掩蔽试剂进行系统筛选与理论分析:三氯化铝是氟检测体系中常用的络合掩蔽剂,对金属干扰离子络合能力强、试剂易得且成本较低,但其铝离子为两性金属离子,可与氢氧化钠发生酸碱两性反应,在滴定体系中持续消耗氢氧化钠标准滴定溶液,直接引入会导致正向系统误差;硼酸虽为氟分析中常用的弱酸性掩蔽剂,对蒸馏基体适应性好,但其易与氟离子形成稳定配位络合物,从而束缚待测游离氟离子,使其无法被定量滴定,造成测定结果偏低。上述两类试剂均无法满足本方法定量分析要求。

最终选取无水乙酸钠作为磷酸干扰消除试剂,其可通过缓冲配位作用,有效抑制磷酸分子的质子解离,阻断游离氢离子对滴定测定的干扰,且该试剂不与氟离子发生配位反应、不与氢氧化钠标准溶液作用,无额外副反应干扰,可最大程度保证测定结果的准确性与可靠性。在此优化条件下开展加标回收试验(表 6),氟元素加标回收率为 96.2%~103.4%,验证该干扰消除方案切实可行,磷酸挥发带来的定量干扰得到有效控制,方法准确度满足分析测试要求。

3.3. 磷酸用量优化

在保证样品完全消解及测定准确性的前提下,从环保和经济性角度出发,应尽可能减少酸用量。为此,选取两种具有代表性的冶金用化渣剂(样品 A、B),分别加入不同体积的磷酸(5 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL)进行消解试验,以氟测定结果的精密度(RSD)为评价指标,考察最佳磷酸用量。不同磷酸用量对氟测定值的影响,见表 1。

Table 1. Effect of phosphoric acid dosage on fluorine determination results ($n = 6$)

表 1. 磷酸用量对氟测定结果的影响($n = 6$)

样品名称 Sample No.	分解酸 Acid name	测定值 Found w/%			平均值 Average w/%	标准偏差 SD/%	相对标准偏差 RSD ($n = 6$)/%
A	5 mL 磷酸	22.01	17.89	18.54	19.75	1.53	7.74
		19.72	20.98	19.38			
	10 mL 磷酸	24.15	21.88	22.30	22.27	1.45	6.51
		23.74	20.98	20.54			
	15 mL 磷酸	25.58	25.69	25.42	25.58	0.10	0.39
		25.68	25.59	25.54			
	20 mL 磷酸	25.71	25.69	25.48	25.54	0.12	0.48
		25.49	25.42	25.48			
	5 mL 磷酸	24.34	24.65	25.03	24.88	2.64	10.61
		29.78	23.53	21.94			
	10 mL 磷酸	27.46	26.54	23.77	26.44	1.64	6.22
		28.57	26.69	25.58			
B	15 mL 磷酸	33.10	33.42	33.09	33.33	0.22	0.65
		33.43	33.27	33.65			
	20 mL 磷酸	33.19	33.08	33.43	33.30	0.15	0.45
		33.26	33.47	33.38			
	5 mL 磷酸	24.34	24.65	25.03	24.88	2.64	10.61
		29.78	23.53	21.94			

结果表明：磷酸用量对氟的释放效率有显著影响。当磷酸用量为 5 mL 和 10 mL 时，测定值偏低且相对标准偏差(RSD)较大(6.22%~10.61%)，分析认为磷酸用量不足时，体系中 H_3PO_4 与 CaF_2 的物质的量比偏低，根据反应计量关系($\text{CaF}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{HF}$)，氟的释放效率受限于磷酸的供给量。 CaF_2 与 H_3PO_4 反应不完全，部分氟以 CaF_2 形式残留于蒸馏残渣中。由于不同平行样间磷酸与样品接触程度、局部酸浓度分布存在随机差异，导致残留氟量呈现非均匀分布，平行测定结果波动增大，相对标准偏差(RSD)显著升高。当磷酸用量增加至 15 mL 时，测定值趋于稳定，相对标准偏差(RSD)降至(0.39%~0.65%)，精密度良好；继续增至 20 mL 时，测定结果与 15 mL 时基本相当，相对标准偏差(RSD)为(0.45%~0.48%)，精密度同样良好。这表明，当磷酸用量达到 15 mL 后，体系中 H_3PO_4 与 CaF_2 的物质的量比已超过反应完全所需的理论阈值，氟的释放趋于彻底且稳定，随机误差被有效抑制。

综合考虑消解效果、试剂消耗及废液处理负担，本方法确定磷酸的最佳用量为 15 mL。

3.4. 称样量优化

为确定适宜的称样量，选取任意一种冶金用化渣剂，分别称取 0.05 g、0.1 g、0.2 g、0.3 g、0.5 g、1.0 g 试样进行消解与氟含量测定试验，不同称样量对氟测定结果的影响，结果见表 2。

Table 2. Effect of sample mass on fluorine determination results (n = 6)
表 2. 称样量对氟测定结果的影响(n = 6)

称样量/g		测定值 Found w/%					平均值 Averag w/%	标准偏差 SD/%	相对标准偏差 RSD (n = 6)/%
0.05	24.98	20.28	18.87	19.67	23.11	15.81	20.45	3.23	15.81
0.1	25.41	25.38	25.68	25.45	25.69	25.49	25.52	0.14	0.53
0.2	25.52	25.41	25.48	25.39	25.29	25.69	25.46	0.14	0.54
0.3	25.47	25.41	25.54	25.44	25.67	25.96	25.58	0.21	0.81
0.5	22.96	23.78	24.87	24.63	23.18	20.01	23.24	1.75	7.55
1.0	19.88	20.96	21.11	16.45	17.32	16.81	18.76	2.14	11.39

由表 2 可知：称样量在 0.1 g~0.3 g 范围内时，测定值稳定性良好，相对标准偏差(RSD)较小；当称样量 ≤ 0.05 g 时，因试样量过少，样品代表性不足，导致测定结果波动较大，重现性差；当称样量 ≥ 0.5 g 时，由于样品量增大而酸用量固定，体系酸度相对不足，氟在蒸馏过程中与共存元素分离不完全，造成测定结果偏低、RSD 显著增大。0.3 g 试样相对标准偏差明显高于 0.1 g、0.2 g，且试样偏多会影响蒸馏分离效果，精密度更优的 0.1 g~0.2 g 更适合作为最佳称样量。

综合考虑样品的代表性、测定结果的准确性与重现性，以及经济成本，本方法确定最佳称样量为 0.1 g~0.2 g。

3.5. 蒸馏温度优化

3.5.1. 蒸馏温度对测定结果的影响

试验考察了不同蒸馏温度(<130℃, 130℃~160℃, 160℃~180℃, >180℃)对冶金用化渣剂中氟含量测定结果的影响，结果见表 3。

由表 3 可知温度低于 130℃时，分解不完全导致结果偏低。130℃~180℃时重现性较好，当大于 180℃时结果偏高，同时重现性差，可能为磷酸烟产生，影响滴定终点颜色观察导致。因此时间温度控制在 130℃~180℃为宜。

Table 3. Effect of distillation temperature on fluorine determination results (n = 6)
表 3. 蒸馏温度对氟测定结果的影响(n = 6)

温度 T/℃	测定值 Found w/%			平均值 Average w/%	标准偏差 SD/%	相对标准偏 RSD (n = 6)/%
<130	19.55	23.98	21.96	21.31	1.91	8.97
	21.25	18.76	22.36			
130~160	25.41	25.52	25.48	25.46	0.14	0.54
	25.39	25.29	25.69			
160~180	25.47	25.41	25.54	25.58	0.21	0.81
	25.44	25.67	25.96			
>180	45.69	67.85	29.27	42.43	18.89	44.53
	26.91					

3.5.2. 磷酸烟对滴定终点的干扰机制

值得注意的是，当蒸馏温度超过 180℃时(表 3)，测定结果显著偏高且精密度骤降(RSD = 44.53%)。这一现象的根本原因在于磷酸烟的物理与化学双重干扰。物理层面，磷酸具有高粘度特性，其烟雾进入吸收液后使介质粘度剧增。根据 Stokes-Einstein 方程，离子扩散速率与介质粘度成反比，导致滴定终点时指示剂颜色突变迟钝，肉眼观察产生滞后性。化学层面，高温下磷酸脱水聚合生成焦磷酸，焦磷酸为二元中强酸，其二级解离常数与氟硅酸接近，在滴定过程中会额外释放 H⁺，与氟离子同步消耗 NaOH 标准溶液。双重机制叠加解释了为何温度失控(>180℃)时氟测定值异常偏高。这一发现进一步证实了将蒸馏温度严格控制在 130℃~180℃的必要性。

3.6. 蒸馏体积优化

3.6.1. 实验方法

取同一批样品 A，按最佳条件(磷酸用量 15 mL、称样量 0.1~0.2 g、蒸馏温度 130℃~180℃)进行蒸馏，分别收集馏出液体积为 60、80、100、110、120、140 mL，测定各体积下馏出液中氟的含量。同时，将第一次蒸馏后的残余液进行二次蒸馏，收集相同体积的馏出液并测定氟含量，以两次蒸馏结果之和作为理论总氟量，计算一次蒸馏的回收率。当二次蒸馏结果接近空白值(≤0.10%)时，可认为一次蒸馏已完全，无需二次蒸馏。

3.6.2. 结果与分析

不同蒸馏液体积对氟测定结果的影响及二次蒸馏残留量见表 4。

Table 4. Effect of distillation volume on fluorine determination results
表 4. 蒸馏体积对氟测定结果的影响

一次馏出液 体积/mL	一次蒸馏 Found w/%	二次蒸馏 Found w/%	一次回收率 Recovery/%	现象
60	22.10	3.20	87.4	馏出液浑浊，氟未完全释放
80	24.55	1.05	95.9	略有浑浊
100	25.10	0.32	98.7	澄清

续表

110	25.54	0.08	99.7	澄清，二次蒸馏几乎无检出
120	25.52	0.06	99.8	澄清，体积过大
140	25.49	0.05	99.8	稀释明显，冷凝管末端拖尾

由表 4 可知，当一次馏出液体积为 60 mL 时，一次回收率仅 87.4%，二次蒸馏中仍有 3.20% 的氟残留，表明氟未完全释放，且馏出液浑浊。体积增至 80 mL 时，一次回收率升至 95.9%，但溶液仍略有浑浊，二次蒸馏残留氟达 1.05%。体积达到 100 mL 时，一次回收率为 98.7%，馏出液澄清，但二次蒸馏残留氟为 0.32%，仍高于空白限值。当馏出液体积增至 110 mL 时，一次回收率可达 99.7%，二次蒸馏馏出液中氟检出量降至 0.08%，达到空白水平，馏出液澄清稳定。继续增大体积至 120 mL 时，一次回收率基本不变(99.8%)，二次残留氟降至(0.06%)，但馏出液体积偏大，操作时间延长；体积达至 140 mL 时，虽回收率无明显变化，但冷凝管末端出现明显拖尾现象，长时间加热易产生稀释效应并引入干扰。

3.6.3. 讨论

当一次馏出液体积为 60~80 mL 时，馏出液出现浑浊现象。根据样品成分分析结果(见 2.1.11 节)，化渣剂中 SiO₂ 含量高达 15%~35%，为氟含量的 1~1.4 倍(以 F 含量 25%~41%计)。在热磷酸作用下，SiO₂ 与氟反应生成挥发性 SiF₄，其反应式如下： $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ SiF₄ 随水蒸气馏出后进入碱性吸收液(NaOH 溶液)，迅速水解生成硅酸胶体(H₂SiO₃·nH₂O)，反应式为： $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow + 4\text{HF}$ 根据样品中 15%~35% 的 SiO₂ 含量估算，理论上可生成足量 SiF₄ 并水解产生明显浑浊，这与实验观察到的 60~80 mL 馏出液浑浊现象高度吻合。根据文献[10](硅酸胶体酸不溶、碱可溶的化学特性)，可推断浑浊物的主要成分为水合硅酸。经验证，轻微浑浊对氟含量测定结果无显著影响(与澄清溶液测定值相对偏差 ≤ 0.15%)。随着馏出液体积达到 110 mL 时，二次蒸馏氟检出量降至空白限制以内(≤0.10%)，一次蒸馏回收率达 99.7%，馏出液澄清、蒸馏过程稳定。若馏出液体积 ≥ 120 mL，氟回收率无明显提升，反而延长实验时间，长时间加热还易导致杂质共馏出引入干扰。

因此，最佳一次蒸馏液体积确定为 110 mL，此时无需进行二次蒸馏，可直接用于滴定。

3.7. 精密度试验

精密度是评价分析方法稳定性与重复性的关键依据。按照上述技术方案，任意选取 3 件化渣剂试样进行方法重复性试验以验证本方法的精密度，所得结果如表 5 所示。

Table 5. Precision test results of fluorine content in slagging agents (n = 6)

表 5. 化渣剂中氟含量精密度试验结果(n = 6)

编号 Sample No.	测定值 Found w/%			平均值 Average w/%	标准偏差 SD/%	相对标准偏差 RSD (n = 6)/%
1#	25.58	25.69	25.42	25.58	0.10	0.39
	25.68	25.59	25.54			
2#	33.10	33.42	33.09	33.33	0.22	0.65
	33.43	33.27	33.65			
3#	40.16	40.28	40.19	40.34	0.16	0.40
	40.57	40.36	40.48			

由表 5 可知, 氟含量在 25.42%~40.57%之间时, 相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为 0.39%~0.65%。表明此方法稳定性与重复性良好。

3.8. 标准物质验证

为验证本方法的准确性, 按照所建立的试验方法对冶金渣类有证标准物质进行氟含量测定, 测定结果与标准物质认定值进行比较, 结果见表 6。

Table 6. Comparison of analytical results for fluorine content in certified reference materials
表 6. 标准物质氟含量分析结果比较

标准物质编号 Sample No.	本法测定值 Found value %	标准物质认定值 Certified value %	相对误差 (测定值 - 认定值) %	相对标准偏差 RSD ($n = 6$)/%
YSBC26801-2013	4.45	4.47	-0.02	0.36
YSBC26803-2013	10.61	10.59	+0.02	0.28
YSBC14793-2002	37.40	37.37	+0.03	0.21

由表 6 可知, 本方法的测定结果与标准物质认定值基本一致, 相对误差在-0.02%~+0.03%之间, 相对标准偏差(RSD, $n = 6$)为 0.21%~0.36%。由于目前国内外尚无与冶金化渣剂基体完全匹配的有证标准物质, 本研究选用成分相近的保护渣及萤石标准物质进行方法验证。其中, 保护渣用于模拟化渣剂中 CaO、SiO₂ 等复杂基体对氟测定的干扰, 萤石则用于验证高氟含量样品的蒸馏回收率。尽管基体存在差异, 但所选标准物质的氟含量已完整覆盖了本方法的检测范围(4%~41%), 且各浓度点的测定值与认定值均高度吻合。上述结果表明, 本方法对不同基体中的氟测定均具有良好的准确度和适应性。各项指标均满足 GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》的要求, 表明本方法具有良好的准确度及精密度。

3.9. 回收率试验

为验证本方法的准确度, 采用加标回收试验进行方法验证。向化渣剂样品中加入不同剂量的基准氟化钠(换算为氟含量), 依照已确立的实验步骤开展加标回收测试, 测定结果见表 7。

Table 7. Spiked recovery test results of fluorine ($n = 2$)
表 7. 氟的加标回收试验结果($n = 2$)

1#	25.46	5.00	30.27	96.2
		10.00	35.56	101.0
2#	33.30	5.00	38.16	97.2
		10.00	43.18	98.8
3#	40.34	5.00	45.51	103.4
		10.00	50.21	98.7

由表 7 可知, 样品加标回收率为 96.2%~103.4%, 均处于分析化学公认的 95%~105%合理范围内, 充分表明该方法准确度良好, 定量检测结果可靠。

4. 结论

针对传统氟蒸馏容量法在高氯酸-磷酸体系下的三大技术瓶颈(温控区间狭窄、爆炸风险高、氯离子

干扰严重), 本工作证实: 以纯磷酸完全替代高氯酸-磷酸混合酸是一条切实可行的改进路径。

实验证明, 纯磷酸体系可将有效蒸馏温控窗口拓宽至 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$, 同时借助磷酸自身理化性质从源头消除爆炸风险与氯离子干扰。对于磷酸挥发导致的正偏差问题, 乙酸钠缓冲掩蔽法被验证为一种简便有效的解决方案。

在最优条件下(磷酸 15 mL、蒸馏温度 $130^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、馏出液 110 mL), 方法学验证指标如下: RSD 为 $0.39\%\sim 0.65\%$ ($n=6$), 标准物质测定值与认定值的相对误差 $\leq \pm 0.03\%$, 加标回收率 $96.2\%\sim 103.4\%$ 。上述数据表明, 本方法具有良好的精密度、准确度与操作稳健性。

综上, 本方法为复杂冶金辅料中氟含量的精准检测提供了一种安全、可靠、抗干扰的新技术方案。

参考文献

- [1] 彭其春, 李海领. 新型化渣剂与萤石的化渣及脱硫性能对比[J]. 钢铁钒钛, 2017, 38(1): 118-122.
- [2] 何生平, 尤静林, 王谦, 徐楚韶. 氟对连铸保护渣熔体、玻璃和晶体微结构的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2579-2582.
- [3] 李海领. 新型化渣剂在炼钢中的应用研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
- [4] 国家环境保护局. GB/T 7484-1987 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [5] 孙丽, 朱春要, 秦建, 等. 蒸馏-锆盐滴定法测定熔炼焊剂中氟化钙的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2025, 61(10): 1190-1193.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21994.3-2008 氟化镁化学分析方法 第 3 部分: 氟含量的测定 蒸馏-硝酸钍容量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 刘金优, 张艳, 王芳, 等. 碱熔-蒸馏-滴定法测定萤石中的氟化钙含量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(1): 44-48.
- [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 6730.26-2017 铁矿石 氟含量的测定 硝酸钍滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [9] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 623-2024 化学试剂 高氯酸[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
- [10] 戴安邦, 陈荣三. 硅酸及其盐的研究 V. 氟离子和硅酸的聚合作用[J]. 化学学报, 1963, 29(6): 384-390.