

# 碱熔 - 钼蓝光度法测定萤石中二氧化硅含量

孔海英\*

(福建紫金矿冶测试技术有限公司, 龙岩 364200)

**摘要: 目的** 通过碱熔 - 钼蓝光度法对萤石中二氧化硅含量展开测定。**方法** 样品经氢氧化钾熔融, 以水浸取, 用硫酸酸化, 然后在弱酸性溶液中, 硅酸与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸, 提高酸度, 用还原剂将硅钼黄还原成硅钼蓝, 在波长 700 nm 处测量吸光度, 测得二氧化硅含量。大量氟干扰, 加入铝盐消除。

**结果** 采用碱熔 - 钼蓝光度法进行萤石中二氧化硅含量测定, 二氧化硅具备良好的校准曲线线性, 线性回归方程为  $Y=0.34733\rho+0.00228$ , 相关系数  $R=0.9999$ ; 方法精密度在 1.5% 以内, 用国家标准物质进行准确度测量, 相对标准偏差  $<2\%$ 。**结论** 经研究发现, 采用本方法对萤石样品中二氧化硅含量测定, 精密度和准确度良好, 满足相关标准要求。

**关键词:** 萤石; 二氧化硅; 氢氧化钾; 钼蓝分光光度法

## Determination of silica content in fluorite by alkali melt-molybdenum blue photometry

KONG Hai-Ying\*

(Fujian Zijin Mining and Metallurgy Testing Technology Co., Ltd., Longyan 364200, China)

**ABSTRACT: Objective** Determination of silicon dioxide in fluorite by alkali fusion-molybdenum blue spectrophotometry.

**Methods** The method is melted with potassium hydroxide, extracted with water and acidified with sulfuric acid, then, in a weak acidic solution, silicic acid and ammonium molybdate form soluble yellow silicomolybdic heteropoly acids, to improve acidity, reduce silicomolybdate yellow to silicomolybdate blue by reducing agent, the absorbance was measured at 700 nm and the silicon dioxide content was measured. A large number of fluoride interference, the addition of aluminum salt to eliminate. **Results** Determination of silicon dioxide in fluorite by alkali fusion-molybdenum blue spectrophotometry, the silicon dioxide has good calibration curve linearity, the linear regression equation is  $Y=0.34733\rho+0.00228$ , the correlation coefficient was 0.999; the precision of the method is less than 1.5%, the accuracy was measured with the national reference materials, and the relative standard deviation (RSD) was less than 2%. **Conclusion** It was found that the precision and accuracy of this method for the determination of silicon dioxide in fluorite samples were satisfactory and met the requirements of relevant standards.

**KEY WORDS:** fluorite; silicon dioxide; potassium hydroxide; molybdenum blue spectrophotometer

## 0 引言

萤石又称氟石, 主要成分是氟化钙, 萤石中还含有二氧化硅、

碳酸钙、碳酸镁、磷、硫、砷、铁等杂质。二氧化硅是萤石的主要杂质成分, 它的质量分数是判断萤石精矿等级的重要技术指标, 也是控制工艺条件的重要依据。萤石产量一半以上用来

\* 通信作者: 孔海英, 工程师, 研究方向为化学分析。E-mail: 493281783@qq.com

\*Corresponding author: KONG Hai-Ying, Engineer, Fujian Zijin Mining and Metallurgy Testing Technology Co., Ltd., Longyan 364200, China. E-mail: 493281783@qq.com

制造氢氟酸,常被作为助溶剂,广泛应用于钢铁冶炼、铁合金生产化铁工艺以及有色金属冶炼等行业中。电冰箱里的冷却剂要用到萤石,家用的不粘锅就是锅底涂一层氟塑料,如今科学家正在研制氟化物玻璃。随着萤石用途越来越广,萤石中主要成分和杂质元素含量对萤石的使用至关重要。目前萤石中二氧化硅含量的测定以化学法为主<sup>[1]</sup>,主要有氢氟酸挥发重量法<sup>[2]</sup>,氟硅酸钾容量法<sup>[3]</sup>,分光光度法<sup>[4-8]</sup>等。氟硅酸钾容量法适用含量较高的二氧化硅量的测定;电感耦合等离子体原子发射光谱法存在干扰因素较多<sup>[9]</sup>,而被应用较少;钼蓝光度法应用较广泛,但也存在基体干扰,需要进行处理,且酸度影响较大。

本试验探讨了萤石中二氧化硅含量的化学分析方法,采用铝盐消除大量氟基体的干扰,以氢氧化钾熔融,水浸取,硫酸酸化后在弱酸性溶液中,硅酸与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸,提高酸度,用还原剂将硅钼黄还原成硅钼蓝,于波长700 nm处测量吸光度,测得二氧化硅含量。本方法应用于科研和生产样大批量分析,操作简单,精密度和准确度高。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

分光光度计,波长200~1000 nm;电子天平,精度为0.1 mg。

离子交换水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ );50.00  $\mu\text{g/mL}$ 硅标准溶液;氢氧化钾(优级纯);无水乙醇; $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+1); $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+5); $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+35); $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(200 g/L); $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(60 g/L);抗坏血酸溶液(10 g/L)。

### 1.2 试验方法

称取0.20 g试样,置于预先铺有2 g粒状氢氧化钾的银坩埚中,以几滴无水乙醇润湿,表面再盖2 g粒状氢氧化钾,加盖时留一小缝,在小电炉上加热至氢氧化钾熔融状态,置于高温炉中,升温至650 $^{\circ}\text{C}$ 熔融10 min。取出冷却,将银坩埚置于聚四氟乙烯烧杯中,加入30 mL沸水浸取,待剧烈反应停止后,趁热在搅拌下加入13 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+5),待熔块全部溶解,用少量热水洗出银坩埚和盖,将溶液连同沉淀迅速倒入预先盛有15 mL  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(200 g/L)的250 mL容量瓶中,充分摇匀,洗净烧杯,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,放置澄清。移取10.00 mL上层清

液置于已有4 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+35)、5 mL乙醇和20 mL水的100 mL容量瓶中,加5 mL  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(60 g/L),摇匀,放置(室温在15 $^{\circ}\text{C}$ 以下,放置20~30 min;室温在15~25 $^{\circ}\text{C}$ 放置5~10 min;25 $^{\circ}\text{C}$ 以上,放置3~5 min;沸水浴放置30 s)。加入15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+1)冷却至室温,加入5 mL抗坏血酸溶液(10 g/L),摇匀,用水稀释至刻度,摇匀。放置30 min。

将部分溶液移入1 cm比色皿中,以空白试验溶液为参比,在分光光度计上于波长700 nm处测量吸光度,从工作曲线上查出相应的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的质量。

### 1.3 工作曲线的绘制

移取0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL硅标准溶液,在摇动下,分别置于已有4 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+35)、5 mL乙醇和20 mL水的100 mL容量瓶中。加5 mL  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液(60 g/L),摇匀,放置(室温在15 $^{\circ}\text{C}$ 以下,放置20~30 min;室温在15~25 $^{\circ}\text{C}$ 放置5~10 min;25 $^{\circ}\text{C}$ 以上,放置3~5 min;沸水浴放置30 s)。加入15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液(1+1)冷却至室温,加入5 mL抗坏血酸溶液(10 g/L),摇匀,用水稀释至刻度,摇匀。放置30 min。将部分溶液移入1 cm比色皿中,以试剂空白为参比,在分光光度计上于波长700 nm处测量吸光度,以硅的浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

## 2 结果与分析

### 2.1 测定波长的选择

按实验方法,对于显色后的2  $\mu\text{g/mL}$ 的二氧化硅标准溶液,在550~850 nm波长范围内进行光谱扫描。硅钼蓝络合物在810 nm处有最大吸收峰,则灵敏度高,适合较低含量 $\text{SiO}_2$ 的测定<sup>[10]</sup>。但是考虑到萤石中高含量二氧化硅的测定,最终选择标准和文献中常采用的700 nm为测定波长。

### 2.2 熔剂氢氧化钾用量的选择

选择2 g氢氧化钾铺于坩埚底部,加入0.2 g试样后,再在样品表面分别铺盖1、2、3 g氢氧化钾进行溶样。根据氢氧化钾加入量的不同分别对2#萤石样品中二氧化硅含量进行3次测定,测定结果见表1。

表1 氢氧化钾加入量试验  
Table 1 Potassium hydroxide test

试验次数	加入1 g 氢氧化钾 $\text{SiO}_2$ (%)	加入2 g 氢氧化钾 $\text{SiO}_2$ (%)	加入3 g 氢氧化钾 $\text{SiO}_2$ (%)
1	4.305	4.510	4.604
2	4.420	4.510	4.484
3	4.368	4.542	4.514
平均值	4.364	4.521	4.534

加入 1 g 氢氧化钾碱熔后, 每个样品都有部分黑渣, 加入 2 g 或 3 g 的氢氧化钾碱熔后透亮无黑渣, 说明加入 2 g 氢氧化钾满足萤石样品中二氧化硅熔样要求, 从成本考虑, 实验选取加入 2 g 氢氧化钾。

### 2.3 熔融温度的选择

称取 0.2 g 样品, 按照实验方法分别于 550、600、650、700°C 下熔融 10 min 根据熔融的温度不同分别对 2# 萤石样品中二氧化硅含量进行 3 次测定, 测定结果见表 2。

表 2 熔样温度试验

Table 2 Melting sample temperature

Test 试验次数	熔融温度为 550°C SiO <sub>2</sub> (%)	熔融温度为 600°C SiO <sub>2</sub> (%)	熔融温度为 650°C SiO <sub>2</sub> (%)	熔融温度为 700°C SiO <sub>2</sub> (%)
1	4.333	4.404	4.627	4.440
2	4.320	4.450	4.785	4.454
3	4.461	4.412	4.829	4.407
平均值	4.371	4.422	4.747	4.434

根据数据显示, 熔融温度在 550°C 和 600°C 时样品未完全熔出, 熔融温度为 650°C 时, 样品溶解完全, 熔融温度为 700°C 时, 坩埚易与坩埚盖黏连, 坩埚底部外部有样品溢出现象。实验选取 650°C 为碱熔温度。

### 2.4 钼酸铵用量的选择

取熔好后的 2# 样品上清液 10 mL 6 份于 100 mL 容量瓶中, 改变钼酸铵用量, 其他实验条件不变, 沸水浴放置 30 s, 冷却后定容 100 mL。此时硅与钼酸铵生成硅钼黄, 用 3 cm 比色皿于 410 nm 处测量吸光度。测定结果见表 3。

表 3 钼酸铵用量试验

Table 3 Ammonium molybdate dosage test

钼酸铵用量	3 mL	5 mL	8 mL
吸光度	0.3175	0.3311	0.3318
吸光度	0.3168	0.3300	0.3310

根据数据显示, 钼酸铵用量在 3 mL 时, 吸光度明显偏低, 说明钼酸铵加入量不足。钼酸铵用量在 5 mL 和 8 mL 时, 吸光度相接近并趋于稳定, 从成本考虑, 实验选取钼酸铵用量为 5 mL。

### 2.5 显色时间的选择

称取 0.2 g 样品, 按照实验方法硅钼蓝显色后分别放置 10、20、30、40 min 根据显色时间不同分别对 2# 萤石样品中二氧化硅含量进行 3 次测定, 测定结果见表 4。

表 4 显色时间试验

Table 4 Color development time test

试验次数	显色时间	显色时间	显色时间	显色时间
	10 min SiO <sub>2</sub> (%)	20 min SiO <sub>2</sub> (%)	30 min SiO <sub>2</sub> (%)	40 min SiO <sub>2</sub> (%)
1	4.363	4.652	4.734	4.726
2	4.433	4.689	4.724	4.721
3	4.590	4.759	4.823	4.831
平均值	4.462	4.700	4.760	4.759

根据数据显示, 显色时间在 30 min 和 40 min 时, 硅钼蓝显色完全并趋于稳定, 实验选取显色时间为 30 min。

### 2.6 浸取后酸化用酸的选择

称取 0.2 g 样品, 按照实验方法 30 mL 沸水浸取后加入 13 mL 硫酸溶液 (1+5) 和加入 13 mL 盐酸溶液 (1+1) 酸化进行比对, 其

他实验条件不变, 测定结果见表 5。

表 5 浸取后酸化用酸选择试验

Table 5 Acid selection test for acidizing after leaching

实验次数	1# 样品		2# 样品	
	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)
1	7.860	7.923	4.412	4.433
2	8.026	7.954	4.544	4.474
3	8.024	8.000	4.611	4.466
平均值	7.970	7.959	4.522	4.458

根据数据显示, 使用硫酸和盐酸酸化, 结果无明显差异, 鉴于使用贵金属银坩埚熔样, 银会与盐酸反应生成氯化银, 银损失较大, 使用硫酸酸化较好。

### 2.7 还原时用酸的选择

称取 0.2 g 样品, 按照实验方法生成黄色硅钼杂多酸后, 加入 15 mL 盐酸溶液 (1+1) 和加入 15 mL 硫酸溶液 (1+1) 酸化进行比对, 其他实验条件不变, 测定结果见表 6 (使用盐酸介质作工作曲线) 和表 7 (使用硫酸介质作工作曲线)。

表 6 还原时用酸选择试验 1

Table 6 Acid selection test 1 for reducing

实验次数	1# 样品		2# 样品	
	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)
1	7.800	7.774	4.459	4.283
2	7.991	7.584	4.579	4.340
3	8.143	7.808	4.530	4.365
平均值	7.978	7.722	4.523	4.329

表 7 还原时用酸选择试验 2

Table 7 Acid selection test 2 for reducing

实验次数	1# 样品		2# 样品	
	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	盐酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)	硫酸酸化 SiO <sub>2</sub> (%)
1	8.276	8.265	4.734	4.566
2	8.522	8.061	4.874	4.606
3	8.677	8.330	4.810	4.626
平均值	8.492	8.219	4.806	4.599

根据表中结果显示,无论是用盐酸介质作工作曲线还是用硫酸介质作工作曲线,还原用酸盐酸酸化的结果会比用硫酸酸化的结果高,试验选取硫酸作为还原用酸的选择。

### 2.8 还原剂种类及用量的选择

相关标准采取加入 15 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 (1+1) 和 2.5 mL 抗坏血酸溶液 (10 g/L) 做还原液,用水稀释至刻度,混匀,放置后硅钼黄可以充分还原为硅钼蓝,本方案加以借鉴、采用。

### 2.9 精密度试验

本试验选择萤石样品中 1#、2#、3# 样品中二氧化硅含量测定进行精密度试验。试验结果见表 8。

从表 8 结果可知,3 种萤石样品测定结果的 RSD 在 0.65%~1.21% 之间,说明方法精密度良好,能够满足分析要求。

### 2.10 准确度试验

通过萤石国家标准物质 GBW07250 按照此实验方法测定二

氧化硅含量,测定结果见表 9。

表 8 精密度试验  
Table 8 Precision test

试验次数	1# SiO <sub>2</sub> (%)	2# SiO <sub>2</sub> (%)	3# SiO <sub>2</sub> (%)
1	8.798	4.772	0.609
2	8.809	4.756	0.612
3	8.890	4.674	0.618
4	8.901	4.675	0.614
5	8.889	4.803	0.610
6	8.763	4.809	0.606
7	8.788	4.792	0.606
平均值	8.834	4.754	0.611
RSD	0.65	1.21	0.71

表 9 准确度试验  
Table 9 Accuracy test

标准物质名称	标准物质证书示值 (%)	标准物质测定值 (%)	标准物质测定平均值 (%)	相对标准偏差 (%)
		4.772		
		4.779		
		4.897		
GBW07250	4.72	4.660	4.726	1.98
		4.655		
		4.653		
		4.664		

从表 9 结果可知,采用本方法对国家标准物质萤石样品 GBW07250 中二氧化硅含量进行测定,测定值在允差范围内,能够满足分析要求。

## 3 讨论与结论

本试验通过加入铝盐消除了萤石中大量氟对二氧化硅测定的干扰,通过对碱熔-钼蓝光度法测定萤石中二氧化硅含量的多个条件试验,选择最优条件测定萤石中二氧化硅含量,测定结果准确性好,精密度高,本方法适用于萤石中二氧化硅含量的测定,符合相关标准要求,完全可以满足生产需要。

### 参考文献

- [1] 尹明,李家熙. 岩石矿物分析 (第四版) [M]. 北京:地质出版社, 2011: 348-366.
- [2] 鞍钢钢铁研究所,沈阳钢铁研究所. 实用冶金分析-方法与基础 [M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1990.
- [3] 黄仁彬. 氟硅酸钾法测定萤石中二氧化硅 [J]. 四川冶金, 2003, 25(01): 32-33.
- [4] 杨朝帅,周建辉,孔幸花,等. 硅钼蓝光度法测定萤石及其精矿中二氧化硅含量 [J]. 冶金分析, 2012, 32(07): 59-62.

- [5] 邱红绪,杨建博. 硅钼蓝光度法测定萤石中二氧化硅含量 [J]. 世界有色金属, 2018, (01): 210-212.
- [6] 王冬珍. 萤石选矿过程中二氧化硅的快速测定 [J]. 湿法冶金, 2001, 77(20): 41-43.
- [7] 陈涛. 硅钼蓝分光光度法测定氟化钙中二氧化硅 [J]. 分析实验室, 2008, 27(增): 181-182.
- [8] GB/T 5195.8-2006 萤石 二氧化硅含量的测定 [S]. 北京:中国标准出版社, 2007.
- [9] 董园园,张俊美,徐智宝,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铅精矿中二氧化硅含量 [J]. 冶金与材料, 2023, 43(05): 67-69.
- [10] 黄萍,左鸿毅,江秀智. 钼蓝光度法测定高铁铅锌精矿中二氧化硅 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(01): 59-62.

### 作者简介



孔海英, 工程师, 研究方向为化学分析。