

温度滴定法快速测定卤水中的钾和硫酸根

三室 翟宗玺 张元柱

一、前言

盐湖天然卤水及加工工艺中的各种类型卤水,中常量钾和硫酸根的测定,通常采用四苯硼钾和硫酸钡重量法,或者容量法。这些方法操作烦琐,费工费时,远不能满足科研和生产的需要。

温度滴定法基于四苯硼钠与钾离子,氯化钡与硫酸根离子沉淀反应的热效应,指示滴定起始点和终点。两者都是放热反应,当滴定剂加到试样中时,反应体系的温度突然上升,终点过后反应终止,体系的升温速率突然减小,即指示出反应的终点。如果以反应体系温度变化对消耗滴定剂的体积作图,则得到温度滴定曲线。在固定滴定剂浓度,滴定速度和记录图运行速度条件下,以标准试样中待测成份含量对滴定曲线上滴定起始点和终点之间距离作图可得到通过零点的工作曲线。未知试样待测成分可根据滴定剂消耗量在工作曲线上查找或计算。

I. Sajo^[1]曾用温度滴定法快速测定肥料中的钾;P. W. Carr在^[2]用该法测钾时曾指出,为消除铵离子的干扰,可将试样溶液调至pH=12。Rondeau^[3]等人将钾以氟硅化钾 K_2SiF_6 形式进行溶液滴定,因干扰元素太多,尚无实用价值。温度测定法测定硫酸根,许多作者根据不同的试样,做过大量工作。M. B. Williams等人^[4]提出硫酸钡沉淀物的化学计量取决于试样溶

液中乙醇的浓度,当乙醇浓度大于50%v/v时,可以获得精密的结果。

本工作采用对照法测定钾和硫酸根,操作简便,提供结果迅速,每分析一次试样,包括处理数据在内约10分钟。钾的测定下限2.5毫克/10毫升;硫酸根的测定下限5.0毫克/10毫升,数据相对标准偏差约1%。可以作为盐湖卤水中,中常量钾和硫酸根的快速分析方法。

二、实验

1. 主要试剂:

10% $Na[B(C_6H_5)_4]$ 溶液;

6% $BaCl_2$ 溶液;

KCl标准溶液:用优级纯经二次重结晶,以四苯硼钾重量法标定后,配成 K^+ 50.0毫克/毫升溶液作为储备液; Na_2SO_4 标准溶液:用105℃烘过的优级纯无水的 Na_2SO_4 以硫酸钡重量法标出后,配成 SO_4^{2-} 10毫克/毫升作储备液。

2. 仪器和工作条件:

(1)仪器:WD-1型温度滴定快速分析仪,^[5]并用XWQ-100A型长图记录仪(-1~+4毫伏)(上海自动化二厂)。用25毫升圆口烧杯作非保温型滴定槽。用30×200毫米马氏瓶或500毫升高位槽作为匀速滴加滴定装置。

(2)工作条件:

测定方式:双热敏电阻对照法

热敏电阻: $R_{25} = 3000$ 欧姆(上海)

电桥电压: DC 1.2 伏

滴定速度: $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 溶液 1.40 毫升/分钟;

BaCl_2 溶液 2.85 毫升/分钟, 图纸运行速度: 200 毫米/分钟,

输出电压增益: 1

3. 工作曲线的绘制:

将 KCl 或 Na_2SO_4 标准溶液(含 K^+ 分别为 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 和 12.5 毫克, 或含 SO_4^{2-} 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 和 30.0 毫克)及其它必要的试剂加到滴定槽中。保持总体积为 10.0 毫升或 12.0 毫升。对照用滴定槽加入同量蒸馏水(该水是与滴定剂、试样在同样的温度环境中放置)。按 WD-1 型温度滴定快速分析仪的操作程序, 以 10% $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 溶液滴定 K^+ 或以 6% BaCl_2 标准溶液滴定 SO_4^{2-} 。从滴定曲线上求出 t_0 。并以待测成分的含量对 I_0 作图, 分别绘出工作曲线。未知试样的测定按同样的操作进行, 求出 I_x 后, 从工作曲线上查待测成分含量, 或者预先求出工作曲线的平均斜率 \bar{k} (滴定度); K^+ 或 SO_4^{2-} 含量 = $\bar{k} I_x$ 。

三、实验结果和讨论

1. 钾的测定

(1) 滴定曲线如图 1 所示。试样介质为中性或酸性。当含量低于 2.0 毫克, 滴定曲线终点指示钝化, 引起 I 测量上的较大误差, 其原因是反应速度慢, 总的反应热小。工作曲线数据列于表 1 中, 在 K^+ 2.5—12.5 毫克/10 毫升范围内获得良好的直线。

(2) 用 $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 滴定卤水中钾, 主要干扰是 NH_4^+ ; 在中性介质中 K^+ , NH_4^+ 同时存在时, 测定结果系 K^+ 和 NH_4^+ 的含量。 NH_4^+ 的干扰仅借助调正试样溶液成碱性的方法并不能完全消除。本法在含 NH_4^+ 试样溶液中各加 1.0 毫升 2N NaOH 和甲醛, 可以有效地排除与 K^+ 同量的 NH_4^+ 的干扰,

数据列于表(2)。其他干扰离子的实验表明, 含量为 K^+ 4 倍的 Fe^{+3} , Cu^{+2} 和 Al^{+3} ; 8 倍的 Li ; 28 倍 Mg^{+2} 均不干扰 K^+ 的测定。

(3) 精密度实验: 取含 K^+ 10.0 毫克标准溶液, 11 次连续测定, I 值列于表(4) 相对标准偏差 0.7%。

(4) 试样分析: 取不同类型的盐湖卤水测定钾含量, 结果如表(5) 所示。

2. 硫酸根的测定

(1) 工作曲线数据列于表(1)。当试样介质为氨碱性时, 滴定曲线的终点非常敏锐, 但在盐湖卤水中经常含有 CO_3^{2-} , 它与 Ba^{+2} 生成沉淀物, 干扰 SO_4^{2-} 的测定: 本文选择在酸性介质($\text{pH} = 1$) 中滴定 SO_4^{2-} , 然而滴定终点不十分明晰。若同时于试样中加无水乙醇, 则明显地改善了终点。按 Williams 的建议无水乙醇在试样中的含量超过 50% v/v, 可获精密的结果。本工作的试验表明, 12 毫升试样含 2 毫升无水乙醇就足以改善终点的指示。

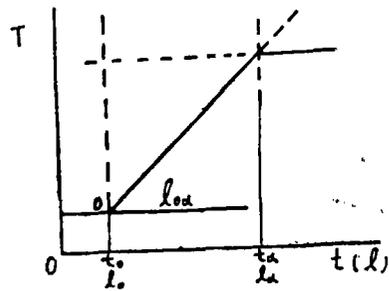


图 1 钾或硫酸根的温度滴定曲线

t_0, t_x : 滴定起始点和终点 α 时间(秒)或 I_0, I_x : 滴定起始点和终点 α 横坐标距离(毫米)

(2) 在 2 毫升无水乙醇存在下的酸性介质中, 对 30 毫克 SO_4^{2-} 进行了干扰试验, 结果表明, 大量 Li^+ , B^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Br^- 等离子存在下, 没发现干扰; 而 NO_2^- , NO_3^- 的存在使测定结果偏高, 如表(3) 所示; 和 SO_4^{2-} 等量的 Al^{+3} , 使测定结果偏高。10 倍以上 K^+ 的存在, 测定结果有偏高的趋势, 而 Mg^{+2} 的存在消除 K^+ 偏低的趋势。通常天

然卤水中,同时存在较大量 K^+ 、 Mg^{2+} 故不影响分析结果。

3.精密度实验和试样分析结果列于表(4)和(5)。

表 1 测定钾和硫酸根的工作曲线数据

K^+ 毫克/10 毫升	0.25	5.0	7.5	10.0	12.5	
l 毫米	30.0	61.0	90.0	128.0	150.0	
SO_4^{2-} 毫克/12 毫升	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
l 毫米	15.5	30.4	45.3	60.5	74.8	90.0

当变动滴定剂加入速度, 滴定剂浓度和记录图纸运行速度时, 重新绘制工作曲线。

如绘制工作曲线和测定试样用相同浓度的滴定剂溶液, 则滴定剂的浓度不必标定。

表 2 甲醛——氢氧化钠对 NH_4^+ 离子干扰的抑制作用
取氯化钾标准溶液作试样

10 毫升 K^+ 标准溶液	加甲醛, 2N NaOH 各 1.0 毫升		
	加入 NH_4^+ (毫克)	l , (毫米)	K^+ 的定值 (毫克)
K^+ 10.0 毫克, $l = 125.8$ 毫米	4.0	123.4	9.81
K^+ 10 毫克	10.0	124.8	9.92
K^+ 5.0 毫克	2.0	62.0	4.91
K^+ 5.0 毫克	5.0	63.0	5.01

取实际卤水 5.0 毫升, 共含 K^+ 8.25 毫克, 稀释至 10.0 毫升作为试样。

试样 (空白)	加 甲 醛, 2 N NaOH 各 1.0 毫升			
	试样, l (毫米)	加 NH_4^+ (毫克)	l (毫米)	K^+ 测定值, (毫克)
99.9	100.0	4.0	99.7	8.23
100.0	99.9	8.0	99.7	8.23
100.0	99.9	10.0	100.0	8.25

表 3 硝酸根和亚硝酸根对硫酸根测定的干扰
取 30 毫克 SO_4^{2-}

加 NO_3^- (毫克)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
l , (毫米)	95.6	96.7	96.8	98.2	98.5	100.0
相对误差 (%)		+1.2	+1.2	+2.7	+3.0	+4.6
加 NO_2^- (毫克)	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
l , (毫米)	95.4	95.4	96.0	96.0	96.3	97.0
相对误差 (%)		0	+0.6	+0.6	+0.9	+1.7

表 4

精 密 度 试 验 数 据

含 K^+ , 10.0 毫克标准溶液, 11 次连续测定的 t 值 (毫米)						
128.5,	128.3,	129.5,	129.5,	128.4,	128.0,	128.5,
128.5,	128.5,	126.2,	127.0			
128.3 ± 0.9			相对标准偏差 0.7%			
含 SO_4^{2-} 20.0 毫克的标准溶液, 20 次连续测定的 t 值 (毫米)						
60.6,	60.7,	60.6,	61.1,	60.9,	60.5,	61.0,
61.0,	60.5,	60.8,	60.5,	60.0,	60.8,	61.0,
60.9,	60.4,	60.3,	60.8,	61.0,	61.2	
60.7 ± 0.3			相对标准偏差 0.5%			

表 5

实际卤水试样分析结果

试 样	温度滴定法钾测定值 毫克/毫升	重量法钾测定值 ⁽⁶⁾ 毫克/毫升	相对误差 %
1	22.17	22.16	+0.45
2	22.29	22.06	+1.0
3	25.17	24.86	+1.2
4	25.29	24.88	+1.6
5	28.96	28.64	+1.1
6	31.63	32.10	-1.5
7	40.66	40.72	-0.14
8	60.52	60.79	-0.45
试 样	温度滴定法 SO_4^{2-} 测定值 毫克/毫升	重量法, SO_4^{2-} 测定值 毫克/毫升	相对误差 %
0 1	31.45	31.47	-0.06
0 2	37.27	38.32	-2.7
0 3	39.70	40.28	-1.4
0 4	55.62	54.92	+1.4
0 5	57.65	57.74	-0.14
0 6	226.3	225.5	+0.37
0 7	234.8	233.6	+0.48

以重量法的测定结果为计算相对误差的
标准

文 献

1. I. Sajo, Bsipos, Talanta, 19, 669(1972)
2. P. W. Carr, Anal. Chem., Vol. 43, 756(1971)

3. J. Rondeau, M. Legrand, R. A. Paris, C. R. Acad. Sci. (paris), 263c, 579(1966)

4. M. B. Williams and J. Janata, Talanta 17, 548(1970)

5. 本所资料, “温度滴定快速分析仪的研制”(1977)

6. 本所三室, 样品分析报告。(1977)