

四苯硼钠—季铵盐质量滴定法分析钾含量研究

王 涛^{1,2} 钟 远¹ 李海军¹ 孙 柏¹ 宋彭生¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 依据四苯硼钠—季铵盐容量法滴定 K^+ 离子的原理, 采用质量滴定法, 考察了滴定速度、松节油加入量对四苯硼钠与季铵盐反应的影响及共存离子(包括 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 CO_3^{2-}) 对 K^+ 含量测定结果的影响。当测定 K^+ 离子含量在 5 ~ 15 mg 范围内, 松节油最佳加入量为 25 滴, 分析误差 < 0.3%。

关键词: 钾离子; 质量滴定法; 松节油; 共存离子

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)03-0030-06

引 言

钾元素在工农业生产中起着重要作用, 是肥料中的大量元素之一, 因此钾元素的分析测定显得尤为重要。目前钾的分析方法, 主要有毛细管等速电泳法^[1]、激光诱导击穿光谱法^[2]、中子活化分析法^[3]、阳离子荧光检测法^[4]、钾离子选择电极法^[5]、原子吸收法^[6]、电位滴定法^[7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8-9]、四苯硼酸钾重量法^[10-11]、四苯硼钠—季铵盐(十六烷基三甲基溴化铵)容量法^[12-13]等。仪器分析方法一般需要对样品预处理, 具有快速、简便的特点, 更适合微量钾的分析。四苯硼酸钾重量法分析准确度高, 是我国肥料中钾含量的标准测定方法^[11], 可用于肥料和卤水中钾含量分析, 该方法操作繁琐, 分析时间长。四苯硼钠—季铵盐容量法操作简便、快速, 该方法测定钾含量 > 1% 时, 相对误差 < 1%, 适用于卤水、钾盐矿和盐化工产品中钾的分析^[12-13]。本文依据四苯硼钠—季铵盐容量法原理, 改用质量滴定法, 分析精度进一步提高, 使钾离子分析更加准确、简便、快速。

1 实验部分

1.1 原理

四苯硼钠和钾离子反应, 生成具有固定组成的晶型沉淀四苯硼钾; 过量的四苯硼钠与滴加的季铵盐反应, 生成具有固定组成的胶状沉淀; 过量的季铵盐与溴酚蓝指示剂反应, 使溶液呈蓝绿色, 达到滴定终点。在滴加季铵盐之前, 加入松节油包覆四苯硼钾沉淀, 可防止四苯硼钾沉淀溶解。

1.2 仪器与试剂

水: 经离子交换和二次蒸馏的纯水, 电导率 $< 1.2 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$, 溶液配制及滴定实验均使用此水。

钾标准溶液: 准确称取经 550 °C 恒重后的氯化钾(PT), 溶解转入 500 mL 试剂瓶中, 加水稀释至 500.000 0 g 溶液, 摇匀。溶液含钾 0.600 0%, 实验过程中所用含钾 0.05% ~ 0.15% 溶液均由该标准溶液稀释得到。

四苯硼钠沉淀剂: 称取四苯硼钠(A.R.),

收稿日期: 2013-03-28; 修回日期: 2013-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773152)和青海省科技创新能力促进计划项目(2009-Z-725)资助

作者简介: 王 涛(1985-), 男, 硕士研究生。Email: wd123987@126.com。

通信作者: 孙 柏。Email: sunb@isl.ac.cn。

天津市恒兴化学试剂制造有限公司) 7.53 g 于 500 mL 烧杯中,用约 50 g 蒸馏水溶解,加入新配制的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶,搅拌均匀后,再加入 18.07 g NaCl (A. R., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司) 加入 250 g 蒸馏水,搅拌 15 min,静置 10 min,过滤,用 2 mol/L NaOH 调 pH 为 8~9,稀释至约 1 000.00 g 溶液,摇匀,溶液浓度约为 0.75%。

季铵盐滴定剂:称取 2.00 g 季铵盐(十六烷基三甲基溴化铵 A. R., 天津市光复精细化工研究所)溶于 40 mL 无水乙醇(A. R., 天津市富宇精细化工有限公司)中,待季铵盐完全溶解后用水稀释到 1 000.00 g,溶液浓度约为 0.2%(此溶液低温时有晶体析出,使用前需加热溶解)。

醋酸-醋酸钠缓冲溶液:称取 10.00 g 乙酸钠(A. R., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)溶于 150 g 蒸馏水中,加入冰乙酸(A. R., 天津市富宇精细化工有限公司) 50 g,稀释至 500.00 g。

0.1% 溴酚蓝指示剂:称取 0.1 g 溴酚蓝(北京化工厂)溶于 3 mL 0.05 mol/L NaOH 溶液中,转移至指示剂瓶中加水稀释至 100 g。

松节油(C. P., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

1.3 分析方法

1) 四苯硼钠和季铵盐溶液的标定 准确称取 10g(m_{K1}) 钾标准溶液于锥形瓶中,加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,加入过量的四苯硼钠溶液约 15 g(m_{S1}),滴加溴酚蓝指示剂 6 滴,滴入 25 滴松节油,用季铵盐溶液(m_{J1}) 滴定至溶液呈蓝绿色为终点。

准确称取四苯硼钠溶液 3.2 g(m_{S}) 于锥形瓶中,加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,加入蒸馏水使溶液量与上述溶液质量大致相同,然后滴加溴酚蓝指示剂 6 滴,滴入 25 滴松节油,用季铵盐溶液(m_{J}) 滴定至溶液呈蓝绿色为终点。四苯硼钠浓度计算公式

$$w_{\text{S}} = \frac{m_{\text{K1}} \cdot m_{\text{J}} \cdot M_{\text{S}} \cdot w_{\text{K}}}{M_{\text{K}} \cdot (m_{\text{S1}} \cdot m_{\text{J}} - m_{\text{S}} \cdot m_{\text{J1}})} \times 100. \quad (1)$$

季铵盐浓度计算公式

$$w_{\text{J}} = \frac{m_{\text{S}} \cdot M_{\text{J}} \cdot w_{\text{S}}}{m_{\text{J}} \cdot M_{\text{S}}} \times 100. \quad (2)$$

式(1)和(2)中 w_{S} 四苯硼钠质量分数; w_{J} 季铵盐质量分数; w_{K} 标准样钾的质量分数; m_{S1} 标准样四苯硼钠溶液用量(g); m_{J1} 标准样季铵盐溶液用量(g); m_{K1} 标准样取样量(g); m_{S} 空白样四苯硼钠溶液用量(g); m_{J} 空白样季铵盐溶液用量(g); M_{S} 四苯硼钠分子量; M_{J} 季铵盐分子量; M_{K} 钾原子量。

2) 试样分析 称取含钾约 10 mg 的样品溶液(m_{K2}) 于锥形瓶中,加入 5 mL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,加入约 15 g 四苯硼钠溶液(m_{S2}),滴加溴酚蓝指示剂,混合均匀后滴入 25 滴松节油,用季铵盐溶液(m_{J2}) 滴定至蓝绿色为终点。样品溶液钾含量为 $w_{\text{K2}} =$

$$\frac{(m_{\text{S2}} \cdot w_{\text{S}} \cdot M_{\text{J}} - m_{\text{J2}} \cdot w_{\text{J}} \cdot M_{\text{S}}) \cdot M_{\text{K}}}{M_{\text{S}} \cdot M_{\text{J}} \cdot m_{\text{K2}}} \times 100. \quad (3)$$

式(3)中 w_{K2} 未知样钾的质量分数; m_{S2} 未知样四苯硼钠溶液用量(g); m_{J2} 未知样季铵盐溶液用量(g); m_{K2} 未知样取样量(g)。

2 结果与讨论

2.1 滴定速度实验

四苯硼钠和季铵盐都是有机盐类,相对于无机离子反应速度较慢,在不同滴定速度下,用季铵盐滴定四苯硼钠,以四苯硼钠的配制浓度为准,估算季铵盐浓度,考察滴定速度对二者反应的影响,获得最佳滴定速度。滴定结果见表 1。

从表 1 可以看出,滴定速度越快季铵盐测定浓度越小。四苯硼钠的加入量增多时,滴定速度对季铵盐测定浓度的影响更大。滴定速度太慢影响样品分析效率,速度太快时很难使平行样之间的滴定速度保持一致。因此在滴定样品时应尽量保持滴定速度一致,滴定速度以 2.0 滴/秒为宜。

表 1 滴定速度的影响实验

Table 1 Experiment of the effect of titration rate

编号	滴定速度 $/(d \cdot s^{-1})$	测定季铵盐的 w /%	理论季铵盐的 w /%	相对误差/%	滴定速度 $/(d \cdot s^{-1})$	测定季铵盐 w /%	理论季铵盐 w /%	相对误差/%
8 g 四苯硼钠					10 g 四苯硼钠			
1	0.93	0.203 0	0.2026	0.20	0.72	0.199 3	0.1984	0.45
2	0.90	0.203 1		0.25	0.73	0.198 9		0.25
3	1.42	0.203 1		0.25	1.10	0.199 2		0.40
4	1.49	0.203 1		0.25	1.07	0.199 1		0.35
5	2.36	0.202 8		0.10	1.52	0.197 9		-0.25
6	2.37	0.202 8		0.10	1.76	0.198 1		-0.15
7	-	-		-	2.55	0.197 4		-0.50
8	-	-		-	2.80	0.197 8		-0.30

$d \cdot s^{-1}$ 为: 滴数/秒。

2.2 松节油加入量对滴定结果的影响实验

加入松节油可以包裹四苯硼钾沉淀, 以防止其溶解。本文考察了松节油加入量对该滴定

反应的影响, 结果列于表 2。松节油加入量越多, 滴定偏差越大, 因此标定四苯硼钠、季铵盐和滴定样品时应加入相同量的松节油, 以消除松节油的影响。

表 2 松节油加入量对实验结果的影响

Table 2 The effect of the addition of turpentine on experiment results

编号	松节油/滴	季铵盐测定浓度 w /%	季铵盐理论浓度 w /%	相对误差/%
1	0	0.202 3	0.2026	-0.15
2		0.202 2		-0.20
3		0.203 3		0.35
4	8	0.203 2		0.30
5		0.203 5		0.44
6		0.204 1		0.74
7	24	0.204 1		0.74
8		0.203 9		0.64
9		0.204 4		0.89
10	32	0.204 4		0.89
11		0.204 8		1.09
12		0.204 9		1.14

2.3 不同浓度钾溶液的松节油加入量实验

分别配制钾含量为 0.05% 和 0.15% 的标准溶液, 准确取 0.05% 和 0.15% 钾含量的溶液各 10 g, 加入过量的四苯硼钠溶液, 滴加不同滴数的松节油, 用季铵盐溶液进行反滴定。实验结果列于表 3 和表 4。

从图 1 中还可以看出, 钾溶液浓度为 0.05% (钾含量为 5 mg) 时, 加入 24 ~ 28 滴松节油可以使分析相对误差在 0.3% 以内; 钾溶

液浓度为 0.15% (钾含量为 15 mg) 时, 加入 20 ~ 36 滴松节油可使分析误差在 0.3% 以内。因此, 在本实验研究浓度范围内, 加入 24 ~ 28 滴松节油滴定效果较好, 以下实验均加入 25 滴的松节油。

2.4 共存离子干扰实验

实际卤水和钾盐产品中, 常伴随有其它共存离子, 需要考察共存离子对该滴定反应的影响。已知微酸性溶液中, 四苯硼酸钠与 Rb^+ 、

表 3 钾含量 0.05% 的松节油加入量实验
Table 3 Results of different turpentine addition in 0.05% potassium solution

编号	松节油量/滴	钾理论量/mg	钾测定量/mg	相对误差/%
0.05%				
1	16	5.01	4.91	-2.00
2		5.02	4.91	-2.19
3		5.02	4.98	-0.80
4	20	5.01	4.96	-1.00
5		5.02	5.01	-0.20
6		5.02	5.01	-0.20
7	24	5.02	5.02	0.00
8		5.02	5.02	0.00
9		5.01	5.04	0.60
10	28	5.01	5.03	0.40
11		5.00	5.02	0.40
12		5.01	5.02	0.20

表 4 钾含量 0.15% 钾含量松节油加入量实验结果
Table 4 Results of different turpentine addition in 0.15% potassium solution

编号	松节油量/滴	钾理论量/mg	钾测定量/mg	相对误差/%
1	20	15.01	14.93	-0.54
2		15.03	14.97	-0.40
3		15.02	15.03	0.07
4	24	15.02	15.01	-0.07
5		15.03	15.04	0.07
6		15.05	15.08	0.20
7	28	15.03	15.04	0.07
8		15.01	15.03	0.13
9		15.02	15.04	0.13
10	32	15.03	15.03	0.00

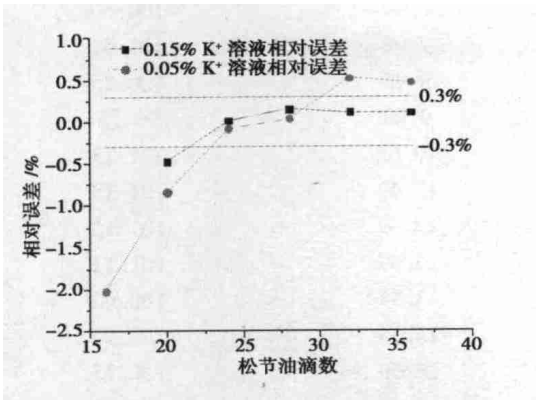


图 1 松节油加入量对滴定结果的影响
Fig.1 The effect of titration result by amount of turpentine

Cs⁺、NH₄⁺、Ce⁴⁺、Hg²⁺ 等 离 子 发 生 沉 淀 反 应^[10] 因此不再对这几种离子作研究。本文考

查 Li⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、CO₃²⁻、B₄O₇²⁻、SO₄²⁻ 六种常见离子对滴定结果的影响。共存离子溶液浓度见表 5 所用试剂中 MgCl₂ 为分析纯 ,CaCl₂ 为优级纯经二次重结晶试剂 ,其余皆为优级纯试剂。将配制的共存离子溶液 加入到钾标准溶液中 ,测定溶液中钾离子浓度 ,将测定浓度与标准溶液浓度进行对比。

首先 定性考察 LiCl、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、Na₂B₄O₇、Na₂CO₃ 是否与四苯硼钠和季铵盐反应 , 分别向四苯硼钠和季铵盐溶液中逐滴加入表 5 中 LiCl、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、Na₂B₄O₇、Na₂CO₃ 溶液 ,加入 20 滴(约 0.8 g) 时四苯硼钠和季铵盐溶液中均未出现沉淀。这说明上述盐所含离子不与四苯硼钠和季铵盐反应。

表 5 加入的盐溶液浓度

Table 5 Concentration of the added salt solution

	CaCl ₂	LiCl	MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇
盐质量分数 $w/\%$	7.81	3.17	15.69	2.59	3.52	1.78

在探索性实验中发现,被测溶液中存在少量 CaCl₂时,可使滴定过渡期变短,终点突变明显。为将氯化钙作为背景扣除掉,在后续实验的标定和测定中,均加入 10 滴(约 0.4 g)

CaCl₂溶液。取一定质量钾标准溶液(含钾约 10.5 mg),加入配制的含共存离子的盐溶液,考察各离子对滴定结果的影响。实验结果见表 6。

表 6 共存离子对实验结果的影响

Table 6 Effect of coexisted ions on experiment results

编号	加入盐溶液	考察离子	与钾离子质量比	钾理论量/mg	钾测定量/mg	相对误差/%
1	CaCl ₂	Ca ²⁺	13.8	10.51	10.52	0.10
			13.7	10.51	10.53	0.19
2	LiCl	Li ⁺	1.5	10.50	10.52	0.19
			1.5	10.50	10.51	0.10
3	MgCl ₂	Mg ²⁺	21.4	10.49	10.67	1.72
			21.4	10.49	10.67	1.72
4	MgSO ₄	SO ₄ ²⁻	14.5	10.50	10.52	0.19
			14.5	10.53	10.55	0.19
5	Na ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	9.5	10.50	10.45	-0.48
			9.6	10.48	10.45	-0.29
6	Na ₂ B ₄ O ₇	B ₄ O ₇ ²⁻	7.5	10.53	10.53	0.00
			7.5	10.53	10.50	-0.28

表 7 加标回收实验结果

Table 7 Results of the spiked recovery experiment

编号	测定量/mg	加标量/mg	总测定量/mg	回收率/%
1	5.96	1.99	7.96	100.50
			7.98	101.51
2		3.98	9.95	100.25
			9.93	99.75
3	7.99	2.66	10.68	101.13
			10.68	101.13
4		5.34	13.39	101.12
			13.39	101.12
5	9.99	3.33	13.34	100.60
			13.35	100.90
6		6.65	16.69	100.75
			16.68	100.60

从表 6 中可以看出,MgCl₂中 Mg²⁺离子对滴定结果有一定影响,平均相对误差为 1.72%。在探索性实验中,发现使用分析纯 CaCl₂溶液进行滴定实验时,相对误差接近

20%。采用二次重结晶后的 CaCl₂优级纯试剂进行相同实验时,相对误差 < 0.3%。因此,Mg²⁺离子引起的相对误差,有可能是分析纯试剂的纯度造成的。碳酸钠中 CO₃²⁻离子也有一

定影响,滴定相对误差 $\leq -0.48\%$ 。实验发现在实际测定样品时,可以通过稀盐酸调节 pH 值,使 CO_3^{2-} 转变为 CO_2 被赶出,以降低溶液中 CO_3^{2-} 离子浓度,从而减小分析偏差。

2.5 加标回收实验

分别配制含钾 0.06%、0.08% 和 0.10% 的氯化钾溶液。各取 10 g 氯化钾溶液 3 份,一份直接用蒸馏水稀释,另外两份分别加入一定量钾标准溶液。考察不同浓度、不同加标量下方法的准确度。分析操作方法同 1.3,测定钾含量结果见表 7。

从表 7 可以看出,钾回收率在 99.75% ~ 101.51% 之间,平均回收率为 100.78%。此方法适合钾的分析,具有较高的准确度。

3 结 论

该方法采用质量法使读数更加快捷、准确,用松节油包裹沉淀,避免了过滤操作,使分析操作更加简便、快速、准确。该分析方法适用于不含铷、铯和铵的卤水、含钾盐产品以及相图研究过程中液固相的钾分析。

参考文献:

- [1] Fukushi K, Hiroy K. Determination of potassium in sea-water by capillary isotachopheresis [J]. *Fresenius Z Anal Chem*, 1988, 332(2): 125-129.

- [2] Groisman Y, Gaft M. Online analysis of potassium fertilizers by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65(8): 744-749.
- [3] Mohamad K M, Maragheh M G. Simultaneous Determination of Sodium, Potassium Manganese and Bromine in Tea by Standard Addition Neutron Activation Analysis [J]. *Food Anal. Methods*, 2011, 4(1): 73-76.
- [4] Destandau E, Lefèvre J P, Eddine A C F, et al. A novel microfluidic flow-injection analysis device with fluorescence detection for cation sensing. Application to potassium [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387(8): 2627-2632.
- [5] Dimante A I, Veveris A Y. Determination of potassium in preparations using a potassium-selective electrode [R]. New York: Plenum Publishing Corporation, 1983: 319-322.
- [6] 罗盛旭,梁振益,黄艳. 火焰原子吸收分光光度法测定复合肥料中的钾含量 [J]. *化学分析计量*, 2003, 12(1): 11-12.
- [7] 董丽丽. 自动电位滴定法快速测定钾盐中的钾含量 [J]. *分析实验室*, 2004, 23(1): 83-84.
- [8] 梁少俊,秦勇之. ICP-AES 法测定复合肥中磷、钾、锌、锰和硼 [J]. *光谱实验室*, 1997, 14(2): 15-18.
- [9] 彭青枝,鲁西亚,陈玲玲. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定复混肥料中有效磷和钾 [J]. *分析实验室*, 2010, 29(10): 37-39.
- [10] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水与盐的分析方法 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1988: 35-37.
- [11] GB/T 8574-2010. 复混肥料中钾含量的测定四苯硼酸钾重量法 [S].
- [12] 张进荣,齐小玲. 某盐田日晒工艺过程中钾的容量法测定 [J]. *盐湖盐与化工*, 1998, 27(4): 15-17.
- [13] 冉广芬,马海州,孟瑞英,等. 四苯硼钠-季铵盐容量法快速测钾 [J]. *盐湖研究*, 2009, 17(2): 39-42.

Mass Titration to Analyze Potassium Content by Sodium Tetraphenylboron and Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

WANG Tao^{1,2}, ZHONG Yuan¹, LI Hai-jun¹, SUN Bai¹, SONG Peng-sheng¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: According to the principle of sodium tetraphenylborate-ammonium ions volumetry, the effects of the titration speed, the terebinthine quantity addition and the coexist ions including Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, and CO_3^{2-} were studied by mass titration method. The experiment results confirmed that when the content of potassium is between 5 mg and 15 mg, the best addition of turpentine oil is 25 drops and the analytical error is less than 0.3%.

Key words: Mass titration; Turpentine oil; Coexisted ions