浮选法生产氯化钾成品及尾矿中低浓度脂肪胺的测定

本所三室　俞通武

前　言

浮选法生产工业氯化钾的工艺中，以脂肪族伯胺作为浮选捕收剂。其中最常用的为十八烷基胺。在生产过程中捕收剂最后大部分富集在产品氯化钾中。如产品作工业用（例如，用于电解法制取氢氧化钾的原料），少量有机胺的存在将影响产品质量。因此有必要测定氯化钾产品少量脂肪胺。尾矿主要为氯化钠，如作食用，测定有机胺尤为必要。

Лурбе[1]等曾用苦味酸和曙红作试剂测定浮选工业废水中所含微量脂肪胺。此法需蒸馏分离，操作麻烦。Pearce[2]及Mukayjce[3]等用磺钛类试剂测定水溶液中低浓度脂肪胺。该法灵敏度高，干扰离子少，是一个较好的方法。Silverstenin[4]用甲基橙代替磺钛类试剂测定水溶液中伯、仲、叔脂肪胺，含量在0—2ppm范围内符合比尔定律，方法比磺钛法更简便。Larrack[5]在此基础上对甲基橙染料复合剂及缓冲液的配制方法进行了改进，增加了显色反应的灵敏度。

本报告主要引用上述方法于浮选法生产氯化钾产品及尾矿中少量脂肪胺的测定，方法灵敏度高，简便易行。

一、试验方法

（一）仪器和药品

1．72型分光光度计

2．染料复合剂配制方法：

称取0.1克甲基橙用蒸馏水溶解，然后加入无水醋酸钠17.85克，氯化钾50克及100毫升冰醋酸，将上述溶液移入500毫升容量瓶中，稀释至刻度摇匀。

此溶液的pH值约为3.4—3.6。使用前将溶液过滤。

3．十八胺标准溶液配制：

在分析天平上准确称取0.1924克十八胺（$C_{18}H_{37}NH_2$），用0.5N醋酸50毫升加热溶解，并用0.5N醋酸稀释至1000毫升摇匀。此溶液含氮10微克/毫升。用时稀释10倍得含氮1微克/毫升溶液。

（二）标准曲线绘制

于100毫升分液漏斗中加入50毫升蒸馏水，分别在各分液漏斗中加标准十八胺溶液1、2、3、4、5微克（以氮计），加5毫升染料复合剂摇匀，放置10分钟后用10毫升三氯甲烷萃取，摇动三分钟，等溶液

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

分层后将有机相放入10毫升离心试管中，经离心分离后放置10分钟于72型分光光度计上(波长430 mμ，1厘米液槽)以试剂为空白进行测定，结果如表1、图1。

表1　十八胺含量与光密度的变化

胺含量(以氮计的微克数)	光密度
1.0	0.112
2.0	0.236
3.0	0.360
4.0	0.470
5.0	0.572

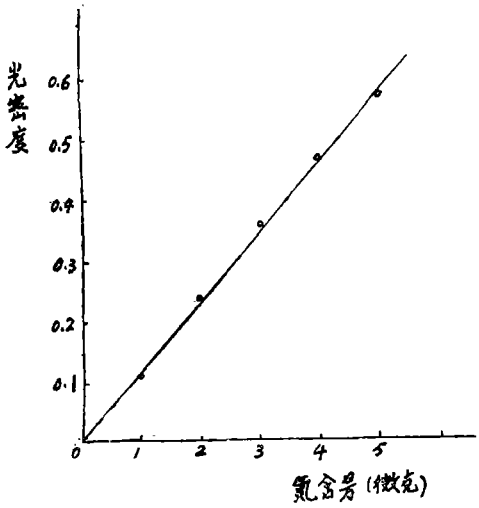

图1　标准曲线

(三)测定方法

在分析天平上精确称取0.1—0.3克工业氯化钾产品(如测尾矿时应称4—5克)，用蒸馏水溶解并移入100毫升分液漏斗中，用蒸馏水稀释至总体积约为50毫升。如入5毫升染料复合剂，以下按标准曲线绘制手续进行。经72型分光光度计测定光密度后，从标准曲线上查得相应含量，以下式计算样品中十八胺的含量：

$$十八胺含量(毫克/公斤)=\frac{A\times 19.24}{G}$$

式中：

A——标准曲线上查得的氮含量(微克)

G——样品重(克)

19.24——以氮换算为十八胺的系数

如测定其它脂肪胺则此系数相应改变。

二、方法最佳条件的探讨

(一)有色溶液吸收峰的测定

于100毫升分液漏斗中加蒸馏水50毫升，加入标准胺液2毫升，染料复合剂5毫升摇匀。以下按标准曲线绘制手续进行，有色溶液在岛津QR—50型分光光度计上于不同波长(λ mμ)测定其光密度。结果见表2、图2：

此有色溶液的吸收峰在420—430mμ。在72型分光光度计上测定波长大于420mμ的一段结果和上述一致。

表2　有色溶液吸收峰测定结果

波长(mμ)	光密度	波长(mμ)	光密度	波长(mμ)	光密度
340	0.015	415	0.215	440	0.210
360	0.035	420	0.225	450	0.190
380	0.095	425	0.225	470	0.134
390	0.135	430	0.225	500	0.035
400	0.170	435	0.225		

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

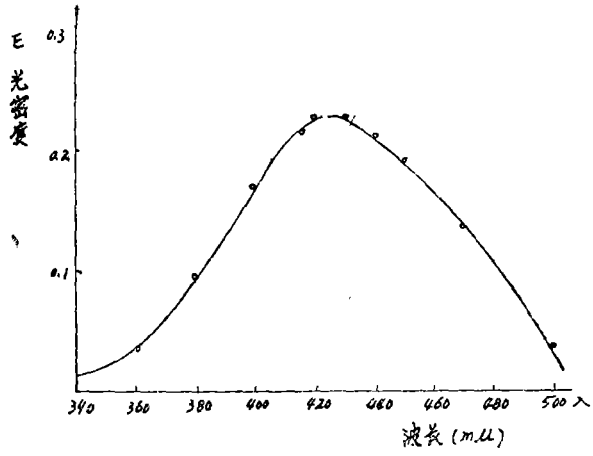

图 2　有色溶液的吸收峰

(二)染料复合剂用量测定

于 100 毫升分液漏斗中加入标准胺溶液 2 毫升及 50 毫升蒸馏水，加入不同量染料复合剂，放置 10 分钟，以下按标准曲线绘制手续进行，结果见表 3、图 3。

染料复合剂大于 5 毫升后即出现平台，数值较为稳定。

(三)络合物生成时间测定

于 100 毫升分液漏斗中加 50 毫升蒸馏水，2 毫升胺标准溶液及 5 毫升染料复合

表 3　　染料复合剂添加量的影响

试剂添加量(毫升)	光　密　度	试剂添加量(毫升)	光　密　度
0.5	0.185	5.0	0.220
1.0	0.223	6.0	0.219
2.0	0.235	7.0	0.220
3.0	0.245	8.0	0.220
4.0	0.238		

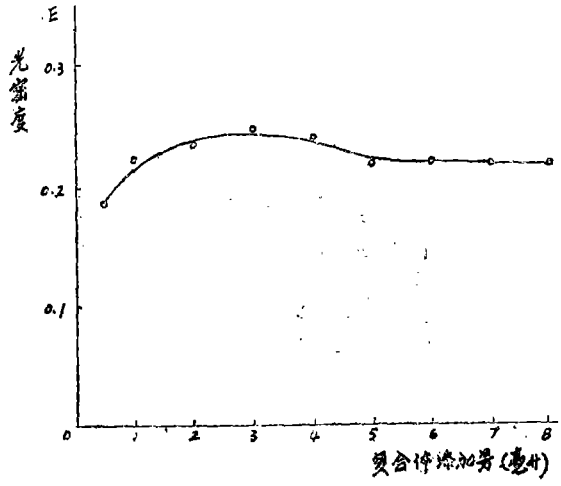

图 3　染料复合剂添加量与光密度的关系

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

剂，放置不同时间，然后加入三氯甲烷10毫升萃取，以下按标准曲线绘制法进行，结果如表4：

表4　络合物形成时间与光密度关系

络合物生成时间(分)	光　密　度
即　时	0.180
5	0.210
10	0.215
15	0.215
20	0.215
25	0.215

(四)有色络合物萃取后颜色稳定时间的测定

于100毫升分液漏斗中加50毫升蒸馏水，2毫升胺标准溶液及5毫升染料复合剂放置10分钟，加入10毫升三氯甲烷萃取，待分层后将有机相放入离心试管中，放置不同时间再经离心分离后按标准曲线绘制手续测定光密度，结果见表5。

表5　比色放置时间与光密度的关系

比色放置时间(分)	光　密　度（E）
即　时	0.230
5	0.228
10	0.225
15	0.225
25	0.225
50	0.225

从表4和表5结果看，络合物生成时间和比色放置时间均以大于10分钟较好。这时有色溶液在较长时间内均稳定。

(五)溶剂萃取率

于100毫升分液漏斗中加蒸馏水50毫升，胺标准溶液2毫升及染料复合剂5毫升摇匀放置10分钟，用10毫升三氯甲烷萃取数次，结果如表6，一次萃取率在97%以上。两次萃取率接近100%。

表6　萃取次数与光密度及萃取率的关系

萃取次数	光密度(E)	萃 取 率（%）
第一次	0.224	97.8
第二次	0.005	—
第三次	0	—

(六)方法最佳条件的确定

根据上述实验方法所得最佳条件如下：

于100毫升分液漏斗中加入0—5微克胺(以氮计)，用蒸馏水稀释至总体积约为50毫升，加染料复合剂5毫升摇匀，放置10分钟，用10毫升三氯甲烷一次萃取，振摇3分钟，离心分离脱水(亦可加0.5毫升异丙醇进行脱水)，测其光密度。与标准曲线对照测得胺含量。

三、干扰物质

浮选法制得的氯化钾和排出的尾矿中存在的主要物质对本法并不干扰(见表7)，镁量如不超过100毫克对本法没有显著影响。而一般工业生产的氯化钾中镁含量远远低于该值。因此实际上对本法不干扰。产品中其它少量物质如：$SO_4^{=}$、$CO_3^{=}$、NO_3、Br^-、I^-、Fe^{+++}、Pb^{++}等离子达最高含量时对本法均不干扰。结果见表7。

用十八胺作捕收剂时实际样品测定结果见表8。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n

表 7　干扰物质对十八胺测定结果的影响

加胺量(微克N)	干扰物质加入量	测得胺量(微克N)
2.0	KCl　(1克)	2.0
2.0	KCl　(2克)	2.0
2.0	NaCl　(2克)	2.0
2.0	NaCl　(5克)	2.0
2.0	NH_4Cl　(1克)	2.0
2.0	松油　(0.1克)	2.0
2.0	羧甲基纤维素(0.5克)	2.0
2.0	Mg^{++}　(40毫克)	2.0
2.0	Mg^{++}　(60毫克)	2.0
2.0	Mg^{++}　(100毫克)	2.0
2.0	Mg^{++}　(150毫克)	1.9
2.0	Mg^{++}　(200毫克)	1.7
2.0	Mg^{++}　(300毫克)	1.5

表 8　实际样品测定结果

样品	十八胺含量(毫克/千克)
精钾 1#	320
精钾 2#	290
精钾 3#	290
尾矿 1#	10
尾矿 2#	10
尾矿 3#	6

四、结　论

本方法用于浮选法生产的工业氯化钾成品及排出的尾矿中少量脂肪胺测定，过程简便快速，干扰因素少，可直接对样品进行测定。方法灵敏度为0.00085微克/厘米^2，克分子消光系数为16520(以十八胺计)。本法中的反应并非局限于十八胺，其它直链脂肪胺均有同类反应，但其标准曲线斜率稍有改变。对于短碳链胺类(如甲胺、乙胺、丙胺等)反应不显著。本法如稍加改变，加入水杨醛、醋酐等不同试剂，可分别测定伯、仲、叔脂肪胺，因不属本题范围不详述。

本法如用于生产控制时，建议胺类标准溶液可用工业用的脂肪胺类配制，有利于直接折算成原料胺的消耗。用工业脂肪胺品位比试剂低得多，而且标准曲线斜率更符合于实际使用情况。

参考文献

(1) Ю. Ю. Лурье И В. А Лапава, Зав. Лаб., 1961, 11, 1333.

(2) Pearce, A. S., Chem. and Ind., 1961, (24), 825.

(3) Mukarjce, A. and Mukarjce, P., J. Appl. Chem., 1962, 12 Part 3, 127.

(4) Silverstein, R. M., Anal. Chem., 1963, 35(2), 154.

(5) Larrack, R. A., Anal. Chem., 1963, 35(11), 1760.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.n