第1卷 第2期 盐湖研究 Vol. 1 No. 2
1993年 JOURNAL OF SALT LAKE SCIENCE 1993

# 氯化钾生产工艺中钾的快速测定

沈彩娣 王瑞陵 王凤琴 吴国梁
(中国科学院盐湖研究所,西宁 810008)

缬氨霉素钾离子选择电极性能甚优,是现有电极精品之一,已有多种商品钾电极供选用.我们利用试剂缬氨霉素,以邻苯二钾酸二辛酯为增塑剂,制成了PVC膜钾电极,其性能与进口美国Orion93－91钾电极类似,而成本不到进口电极的1%,已推广工厂商品化[1].已用缬氨霉素钾电极指示,以四苯硼化钠电位滴定法、样品加入法、标准比较法、标准加入法和已知稀释—标准加入法测定了各种样品中的钾含量[1-4].本报告用钾电极配合Orion901离子计,氯化镁为离子强度调节剂.以样品加入增量法快速测定光卤石为原料生产氯化钾过程中各种样品的钾含量.该法分析一样品约10min,与重量法或电位滴定法比较,相对偏差一般在5%以内,适用于生产工艺中的控制分析.

## 原 理

将一定量的样品(可溶性固体W克或液体样品$V_x$ ml)加入到一定量($V_s$ ml)浓度为$C_s$的标准A溶液中,由加入前后的电位差$\triangle E(E_{终}-E_{始})$和电极的响应斜率S可算得样品中待测物的含量$C_x$[5].

对固样加入法 $$C_x = C_s(10^{\triangle E/S} - 1)$$

对液样加入法 $$C_x = C_s[(1 + P)10^{\triangle E/S} - P]$$

式中$P=V_s/V_x$.样品加入增量法适用于稍高浓度的液样和较高含量的固样的测定,标准A液的最低浓度为电极线性响应范围的下限.为使测定有较高准确度,在斜率校正和测定过程中温度应保持一致;样品加入后,待测物浓度宜增大二倍以上,离子强度不应有明显变化;斜率校正用标准B(溶液或固体)尽可能与待测物一致.

Orion901是一种带微处理器的离子分析仪,功能较多,其中样品加入法(AA),由加入的体积校正0、1%、5%、10%和100%,分别为AA/0(固样加入法)、AA/1、AA/5、AA/10和AA/100.KA(标准加入法)和AA可为增量法,也可以是减量法,只要按规定程序操作,可直接显示分析结果.

## 实 验

### 1. 仪器和试剂

Orion901型离子计,参比电极为带0.5mol/L LiAc琼脂盐桥的饱和甘汞电极,缬氨霉素钾



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

电极自制[1].

标准 A 液： 称取经烘干恒重的基准氯化钾0.1000g 溶于1000ml浓度为0.1mol/L的$MgCl_2$溶液中.氯化镁为 AR 级,应做空白试验,免用钾含量过高的产品.

标准 B 液： 称取经烘干恒重的基准氯化钾 2.0000g 定容到100ml.

## 2 测定方法

氯化钾生产过程中各种样品的钾含量相差甚大,为便于测定,减少校正手续,适当改变Orion901型离子计的操作方法.

### 2.1 固样加入法

操作方式置AA/0,STD 置 1.000.用于固体或粘稠样品的测定.操作如下：

#### 2.1.1 斜率校正

漂洗电极,擦干,置于100ml标准 A 液中,按CLEAR/READ MV钮。中速搅拌 3min,即按下SET CONCN钮,加入称好的经烘干恒重的基准 KCl 0.0900g,搅动 3min,缓慢调节斜率拇指开关(SLOPE)到显示 9.000.也可以分别测定电极对 0.1mol/L $MgCl_2$ 中的 $1.00\times10^{-3}$ 和 $1.00\times10^{-2}$mol/L KCl 溶液的响应电位,将电位差值输入到斜率开关中.

#### 2.1.2 样品测定

视样品钾含量准确称取 W g(0.05—1.2,含 KCl 0.01—0.1g).漂洗电极,擦干,置于100ml标准 A 液中,按CLEAR/READ MV钮,中速搅拌 3min,即按SET CONCN钮,加入称好的固样,搅动 3min,记录显示的读数 N,该样品含 KCl 的百分数为N/W.

### 2.2 液样加入法

用 AA/1 或 AA/5.如液样钾含量很高,加入的体积小于 1%标准 A 液,可用AA/0方式,操作方法同固样加入法,加入的样品如为重量,计算同2.1.1,如为液体$V_x$ml,则该液样含 KCl 为 10 N/$V_x$g/L.

#### 2.2.1 斜率校正

操作方式置 AA/1 或 AA/5. STD 置 0.1000. 漂洗电极,擦干,置于 100ml 标准 A 液中,按CLEAR/READ MV钮.中速搅动 3min,即按SET CONCN钮,视操作方式AA/1或AA/5,加入1ml或5ml标准 B 液,搅动 2min,缓慢调节斜率姆指开关到显示 20.000.

#### 2.2.2 样品测定

漂洗电极,擦干,置于100ml标准 A 液中,视样品钾含量取AA/1或AA/5方式.按CLEAR/READ MV钮,中速搅动 3min,即按SET CONCN钮.加入1ml(AA/1)或5ml(AA/5)液样,搅动 2min,记录显示的读数 N.该液样含 KCl 为N g/L.如该样密度为 D,则其含KCl%为 N/10D.

# 结　　果

## 1 电极性能

### 1.1 缬氨霉素钾电极的响应特性

以 0.1mol/L $MgCl_2$ 为离子强度调节剂,缬氨霉素钾电极对 KCl 的响应如图所示.线性下限～$1\times10^{-4}$mol/L.由于欲测样品的钾含量均不甚低,因而通用以0.01g KCl/100ml 0.1mol/L $MgCl_2$ 为标准 A 液.对此标准 A 液,本法检测低限为固样～1%,液样～2 g/L KCl.

### 1.2 干　扰

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

样品中通常共存的 $Na^+$、$Li^+$、$Mg^{2+}$、$Ca^{2+}$、$Sr^{2+}$、$Ba^{2+}$、$Cl^-$ 和微量重金属离子等不干扰测定. 较大量 $SO_4^{2-}$ 有负误差. 100ml 标准 A 中分别加入下列物质，导致的电位变化小于 ±1.0mV： NaCl 1g， LiCl 0.7g， $CaCl_2$ 0.4g， $SrCl_2$ 1g， 十八胺 0.006% 0.1ml， $BaCl_2$ 0.7g， $Na_2SO_4$ 0.1g， $NaNO_3$ 0.4g， $NH_4Cl$ 0.01g， $Mg(Ac)_2 \cdot 4H_2O$ 1g. 所以只要加入的样品含 KCl≥0.02g，既使分别共存上述各量的物质，由共存物导致的测定误差在 5% 以内. $Rb^+$、$Cs^+$ 如同 $K^+$ 被测定，不过通常的样品中它们的含量极低. 钾电极的 $K_{K^+,NH_4^+}^{pot} \sim 2\times10^{-2}$，共存 5 倍的 $NH_4^+$ 导致 $K^+$ 的测定误差达10%，因而过量的 $NH_4^+$ 如预先以碱化加热法除去，可消除干扰. 待测物含 $SO_4^{2-}$ > 0.07g时，标准 A 液和标准 B 液宜用 $K_2SO_4$.

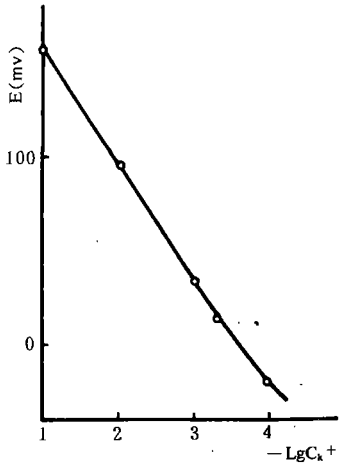

图 钾电极对 $K^+$ 浓度的响应

## 2 测定结果

氯化钾和硫酸钾生产过程中各种类型样品 27 个(5 个液样)利用本法测定结果与四苯硼钾重量法或电位滴定法对照如下：相对偏差在 1% 以内 7 例，1－2% 6 例，2－3% 8 例，3－4% 4 例，4.1% 1 例，5.2%1 例.

## 3 操作注意事项

测定在搅动下进行，未恒温，因而采用定时读数方法，应尽可能使测定和校正条件相同. 在温度变化大的环境中工作时，斜率校正应经常进行，通常可以 4 小时校正一次.

## 参 考 文 献


1 吴国梁等，化学世界，1981，22(10)：291

2 王凤琴等，分析试验室，1987，6(7)：4

3 王凤琴、吴国梁，离子选择电极通讯，1982，2(3)：46

4 王瑞陵、吴国梁，化学传感器，1989，9(4)：65

5 中国科学院青海盐湖研究所分析室编著，《卤水和盐的分析方法》，第二版，科学出版社，1988 年，315 页




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