

# 四苯硼化铷重量法测定铷

岳涛, 高世扬, 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 陕西 西安 710043)

**摘要:** 研究了用四苯硼化钠在水溶液中沉淀铷的影响因素, 如沉淀剂用量、溶液体积、pH 值、温度和不同含量的锂、钠氯化物以及硫酸盐。提出了重量法测定铷的条件和步骤。本法可适用于铷盐混合溶剂体系中溶度的研究。

**关键词:** 四苯硼化铷; 重量法; 条件实验

中图分类号: O655

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000) 03-0001-05

在自然界中, 铷作为典型的稀有元素, 很难形成具有一定规模的矿床, 它总是和其它元素共生。如光卤石、锂云母和硼铯铷矿等<sup>[1]</sup>。此外, 地热水、卤水中也含有铷的化合物。从不同的分析对象出发, 人们采用过许多方法进行铷的分析, 我们已作过系统的总结。概括地说, 通常在铷含量很低时采用光谱方法。近年来又发展了一些新的仪器分析方法, 例如 ICP-AES<sup>[2]</sup>、ICP-MS<sup>[3]</sup>、PIX E<sup>[4]</sup>、中子活化分析<sup>[5]</sup>、X-射线荧光光谱<sup>[6]</sup>等。这些方法对于不需要进行元素分离的快速分析很适用, 尤其是用于铷的微量及半微量分析。然而对于铷的反应和性质研究往往是在高浓度或中等浓度下进行, 此时仪器分析产生的误差较大, 因此重量法比上述仪器分析方法更具有优势。重量法与放射性方法相比较, 其结果是相近的<sup>[7]</sup>。由文献可知, 四苯基硼盐可以作为铷盐的理想沉淀剂<sup>[8]</sup>, 原因是四苯硼化铷沉淀在水中具有极小的溶解度, 100 mL 水中仅溶解 0.378 g 四苯硼化铷。本文就是以四苯硼化钠作为沉淀剂, 利用重量法来分析铷, 详细研究了对此反应的影响因素, 确定了重量法测定铷的条件和误差。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

RbCl (A. R.), 上海化学试剂采购供应站试剂厂出品

1% NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 溶液 取 10g NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (A. R., 上海试剂一厂生产) 溶解于水中, 稀释至 1000 mL, 转入棕色瓶中, 放置过夜, 使用前过滤

NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 饱和溶液 取 3~4g NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 沉淀于 1L 水中, 强烈振荡并放置过夜, 使用前过滤

收稿日期: 2000-01-20

作者简介: 岳涛 (1970-), 男, 硕士研究生, 研究方向为稀碱金属盐类在混合溶剂中的性质。

其它常用试剂皆为分析纯试剂

Sartorius 电子天平 (精度± 0. 0001g)

1. 2 实验方法

取一定量 (10~ 20mg)试样于 100mL 烧杯中,加 1 滴 1% 甲基红指示剂,用 2mol· L<sup>-1</sup>的 HCl 溶液调节到酸性,再加入 1∶ 100 的 HAc 1mL。在不断搅拌下滴加 1% NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 试剂 (每 mg Rb<sup>+</sup> = 0. 45mL 试剂),在 2min 左右加完。沉淀在室温放置约 10min,用事先恒重过的 No. 4 玻璃砂芯坩埚进行抽滤,以 RbB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 饱和溶液进行沉淀的定量转移并洗涤沉淀到无 Cl<sup>-</sup> (用 AgNO<sub>3</sub> 检查),最后沉淀物于 120℃ 烘至恒重。

2 结果与讨论

分别在不同的沉淀剂用量、不同的试液体积、不同 pH 值、不同温度、不同浓度锂和钠的氯化物以及硫酸盐的条件下沉淀铷,实验结果分别列于表 1~ 表 6 中。

表 1 过量沉淀剂对沉淀结果的影响  
Table 1 Effect of overdose of precipitate on precipitation

| No | 沉淀剂过量<br>百分数 (%) | 沉 淀 量<br>(g) | Rb <sup>+</sup> |          | 相对误差<br>(%) |
|----|------------------|--------------|-----------------|----------|-------------|
|    |                  |              | 加入量 (mg)        | 测出量 (mg) |             |
| 1  | 0                | 0. 1249      | 26. 56          | 26. 4    | - 0. 69     |
| 2  | 5                | 0. 1254      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 29     |
| 3  | 20               | 0. 1255      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 21     |
| 4  | 30               | 0. 1255      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 21     |

表 2 溶液体积对沉淀结果的影响  
Table 2 Effect of solution volume on precipitation

| No | 体 积<br>(mL) | 沉 淀 量<br>(g) | Rb <sup>+</sup> |          | 相对误差<br>(%) |
|----|-------------|--------------|-----------------|----------|-------------|
|    |             |              | 加入量 (mg)        | 测出量 (mg) |             |
| 1  | 21. 18      | 0. 1255      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 19     |
| 2  | 42. 36      | 0. 1254      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 30     |
| 3  | 63. 54      | 0. 1253      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 38     |
| 4  | 84. 72      | 0. 1249      | 26. 56          | 26. 4    | - 0. 68     |

表 3 pH值对沉淀结果的影响  
Table 3 Effect of pH on precipitation

| No | pH         | 沉 淀 量<br>(g) | Rb <sup>+</sup> |          | 相对误差<br>(% ) |
|----|------------|--------------|-----------------|----------|--------------|
|    |            |              | 加入量 (mg)        | 测出量 (mg) |              |
| 1  | 1. 0- 1. 5 | 0. 1254      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 30      |
| 2  | 3. 0- 4. 0 | 0. 1254      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 30      |
| 3  | 5. 0- 6. 0 | 0. 1252      | 26. 56          | 26. 4    | - 0. 45      |
| 4  | 7. 0- 8. 0 | 0. 1254      | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 30      |

表 4 温度对沉淀结果的影响  
Table 4 Effect of temperature on precipitation

| No | 温 度<br>(° C) | 沉淀重量<br>(g) | Rb <sup>+</sup> |          | 相对误差<br>(% ) |
|----|--------------|-------------|-----------------|----------|--------------|
|    |              |             | 加入量 (mg)        | 测出量 (mg) |              |
| 1  | 1. 5         | 0. 1256     | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 19      |
| 2  | 17           | 0. 1255     | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 19      |
| 3  | 30           | 0. 1257     | 26. 56          | 26. 6    | 0. 11        |
| 4  | 40           | 0. 1256     | 26. 56          | 26. 5    | - 0. 19      |

表 5 不同浓度锂、钠氯化物对沉淀结果的影响  
Table 5 Effect of lithium and sodium Chloride with different concentration on precipitation

| No | 盐    | 加入比例<br>( Rb <sup>+</sup> : Li ) | 沉淀重量<br>(g) | Rb <sup>+</sup> |          | 相对误差<br>(% ) |
|----|------|----------------------------------|-------------|-----------------|----------|--------------|
|    |      |                                  |             | 加入量 (mg)        | 测出量 (mg) |              |
| 1  | LiCl | 1 : 10                           | 0. 1259     | 26. 56          | 26. 6    | + 0. 11      |
| 2  | LiCl | 1 : 20                           | 0. 1264     | 26. 56          | 26. 7    | + 0. 53      |
| 3  | LiCl | 1 : 50                           | 0. 1283     | 26. 56          | 27. 1    | + 2. 03      |
| 4  | LiCl | 1 : 100                          | 0. 1306     | 26. 56          | 27. 6    | + 3. 84      |
| 5  | NaCl | 1 : 50                           | 0. 0129     | 2. 66           | 2. 7     | + 2. 26      |
| 6  | NaCl | 1 : 100                          | 0. 0131     | 2. 66           | 2. 8     | + 4. 14      |
| 7  | NaCl | 1 : 200                          | 0. 0131     | 2. 66           | 2. 8     | + 4. 14      |
| 8  | NaCl | 1 : 500                          | 0. 0132     | 2. 66           | 2. 8     | + 4. 89      |
| 9  | NaCl | 1 : 1000                         | 0. 0134     | 2. 66           | 2. 8     | + 6. 39      |

表 6 不同浓度锂、钠硫酸盐对沉淀结果的影响

Table 6 Effect of lithium and sodium sulphate with different concentration on precipitation

| No | 盐                               | 加入比例<br>( Rb <sup>+</sup> : Li <sup>+</sup> ) | 沉淀重量<br>( g ) | Rb <sup>+</sup> |            | 相对误差<br>( % ) |
|----|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|-----------------|------------|---------------|
|    |                                 |                                               |               | 加入量 ( mg )      | 测出量 ( mg ) |               |
| 1  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 50                                        | 0. 0131       | 2. 66           | 2. 8       | + 4. 14       |
| 2  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 100                                       | 0. 0134       | 2. 66           | 2. 8       | + 6. 39       |
| 3  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 500                                       | 0. 0137       | 2. 66           | 2. 9       | + 8. 65       |
| 4  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 1000                                      | 0. 0142       | 2. 66           | 3. 0       | + 12. 78      |
| 5  | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 50                                        | 0. 0128       | 2. 66           | 2. 7       | + 1. 50       |
| 6  | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 100                                       | 0. 0132       | 2. 66           | 2. 8       | + 4. 89       |
| 7  | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 500                                       | 0. 0151       | 2. 66           | 3. 2       | + 19. 92      |
| 8  | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1 : 1000                                      | 0. 0178       | 2. 66           | 3. 8       | + 41. 35      |

由表 1 中实验结果可见 , 只有当沉淀剂四苯硼化钠溶液过量 5% 以上才能将铷离子沉淀完全

由表 2 的结果可以看出 , 随着反应体积的增大 , 沉淀反应的负误差增加 , 测得的结果偏低是因为四苯硼化铷在水中也具有一定的溶解度。因此溶液体积对反应结果有明显的影响 , 沉淀时要合理控制试液的体积

表 3 结果表明 , pH 值在 1. 8~ 8. 0 时氢离子浓度对沉淀结果的影响不大

从表 4 实验结果可以看出 , 反应温度对实验结果没有影响。但在实验过程中可以观察到 , 随反应温度的升高 , 沉淀的颗粒增大 , 可能是胶溶体与沉淀混合在一起 , 形成一种絮状物 , 漂浮于溶液表面。这种沉淀便于转移、过滤和洗涤

由表 5 实验结果可以看出 , 随着加入盐量的比例增大 , 不管是氯化钠或是氯化锂对四苯硼化钠沉淀铷的反应结果都是正误差。另外 , 从实验中还观察到 , 在加入沉淀剂的过程中 , 随着盐浓度的增大 , 沉淀的颗粒也不断增大 , 盐的浓度在 50 倍时沉淀呈雪花片状 , 100 倍盐浓度时沉淀浮于液面上 , 沉淀易于过滤和洗涤。其原因可能是由于这时候盐溶液的密度增大所致。该实验说明随卤化物浓度增大 , 误差也增大

由表 6 结果可见 , 随盐溶液浓度增大实验误差明显增大且为正值 , 在阳离子相同的情况下与同比例的氯化物相比硫酸盐对沉淀反应的影响比氯化物的影响要大得多。

本研究结果提供了以 RbB( C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> )<sub>4</sub> 重量法沉淀铷的测定条件和方法。方法的准确度在 ± 0. 5% 以内 , 精密度可达 ± 0. 3%。在大量锂和钠离子存在下 , 不影响该方法的测定。由于四苯硼化钠也是钾离子的优秀沉淀剂 , 因此铷的样品中若含有钾离子时 , 可用本法沉淀总量钾铷 , 再用原子吸收法测定钾含量 , 用总量扣除钾量即为铷含量。所以 , 四苯硼化铷重量法适用于对铷化合物溶解反应和溶液化学性质的研究中纯化合物的测定。我们已采用该法研究 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O H-H<sub>2</sub>O 三元体系 , 用以测定三相平衡时各相中 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的含量 , 得到了较好的结果

## 参考文献:

- [1] 郭承基. 稀有元素矿物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1965.
- [2] Souleva, A., Yandova, D., Konstantinov, K. Determination of alkali metals in high-temperature Bi-containing superconductors by ICP-AES[J]. Fresenius' J. Anal. Chem., 1995, 352(6): 605-7.
- [3] Rautiainen, I., Hagel Brunnstrom, Heiskanen, L., Kallio, E. Production oriented method for the determination of rare earth and other trace elements in rock by ICP-MS[J]. Fresenius' J. Anal. Chem., 1996, 355(3-4): 393-396.
- [4] Sha, Yin. Liu, Pingsheng, et al. Study on PIXE for analysis of trace elements in Whole blood of patients with acute leukemia[J]. Fenxi Shiyanshi, 1993, 12(3): 7-12.
- [5] Taskaev, E. Neutron-activation determination of rubidium and cesium in mineral water[J]. J. Radioanal. Nucl. Chem, 1987, 118(5): 319-22.
- [6] Lebedev, V. A., Alvares, u. v., Krasnyanskii, A. V. X-ray fluorescent determination of rubidium in seawater[J]. Vestn. Mosk. Univ. Ser2 Khim, 1987, 28(2): 174-7.
- [7] W. Geilman und W. Gebauhr. Zur Fallung der Alkalimetalle als Tetraphenylborverbindungen[J]. Z. anal. chem, 1953, 139: 161-81.
- [8] F. M. Perelman. Rubidium and caesium. New York: Pergamon press, 1965.

## Study on Gravimetric Determination of Rubidium by $\text{RbB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ Precipitation

YUE Tao, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping

(The Second Part of Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy  
of sciences, Xi'an 710043, China)

**Abstract** In this paper, the effects of solution volume, pH, temperature, quantity of precipitant and the sodium or Lithium chloride and sulfate on the precipitation quantity of Rubidium tetraphenylboron during quantitative determination of rubidium have been studied and providing the conditions and methods of determination can be used in studying on solubility of mixed solvent system.

**Key words** rubidium tetraphenylboron; gravimetric; condition experiment