

# 四苯硼钠—季铵盐容量法快速测钾

冉广芬, 马海州, 孟瑞英, 陈育刚

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 用四苯硼钠—季铵盐容量法间接测定钾, 并与四苯硼钠重量法进行比较。测定 1% 以上的钾含量时, 相对误差 < 1%, 平均回收率为 99.52%, 标准偏差分别为 0.008 2 0.007 3 变异系数分别为 0.82%、0.33% (RSD<sub>n=7</sub>)。该方法操作简便、快速、准确, 适用于含钾产品的中间控制分析及钾盐、卤水、盐化工产品、钾肥中钾的快速测定。

**关键词:** 四苯硼钠; 季铵盐; 容量法; 钾测定; 达旦黄; 松节油

中图分类号: O623.731

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)02-0039-04

## 1 引言

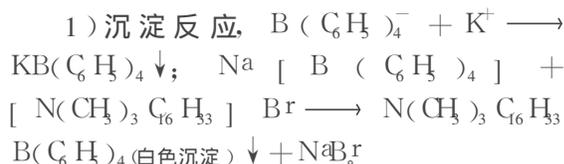
钾在地球上分布较广, 占地壳的 2.35%。钾的用途十分广泛, 其中 95% 以上用于化肥工业, 钾是决定农业丰产的三大营养素之一。钾盐在工业上用途很广, 用于清洗剂、玻璃、建材、医药、纺织、染色、电子等众多领域, 寻找一种测定钾的高灵敏度、高准确度、快速的检测分析方法, 是检测分析人员所关注的热点。在含钾产品生产过程中, 为了及时了解钾的含量, 有效的指导生产, 钾的快速分析极为重要。钾的测定方法很多<sup>[1-9]</sup>, 有火焰光度计法、原子吸收光谱法、四苯硼钠比浊法、ICP-AES 法、四苯硼钾重量法、容量法、电位滴定法、离子选择电极法等。GB15063-94 四苯硼钠重量法测定钾, 其分析方法精密度高、准确度好, 被广泛应用于各种物料中常量钾的测定, 但测定周期长, 操作繁琐, 不能及时提供结果, 不能满足生产的需要。本文介绍四苯硼钠—季铵盐容量法间接测钾。此方法操作过程简单, 省去了过滤、洗涤、干燥、恒

重等步骤, 缩短了测定时间, 适用于含钾产品的中间控制分析及钾盐、卤水、盐化工产品、钾肥中钾的快速测定。

## 2 试验部分

### 2.1 原理<sup>[10-12]</sup>

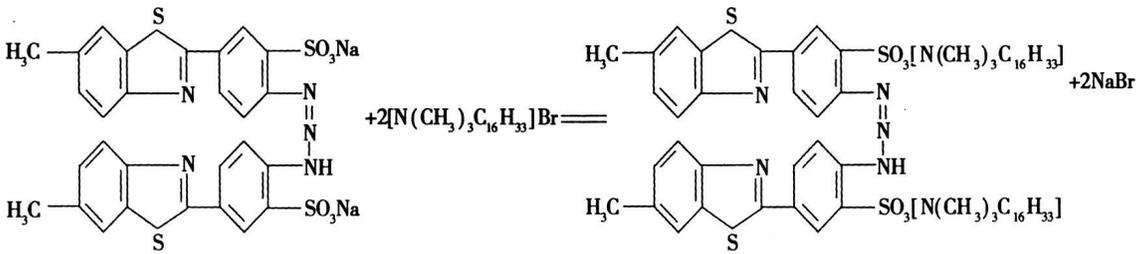
在碱性的介质溶液中, 加入过量的四苯硼酸钠标准溶液与钾定量生成稳定的四苯硼钾白色沉淀, 加入少量松节油包裹四苯硼钾沉淀, 过剩的四苯硼钠同季铵盐 (溴代十六烷基三甲铵) 作用形成四苯硼季铵盐沉淀, 过量季铵盐和达旦黄指示剂反应形成粉红色以指示终点。反应式为:



2) 指示剂反应, 由于四苯硼钠与季铵盐所生成沉淀的稳定性大于季铵盐与达旦黄所形成

收稿日期: 2008-11-19

作者简介: 冉广芬 (1964-) 女, 高级实验师, 主要从事化学分析。E-mail: ranguangfen198@sina.com



离子的稳定性, 所以, 可用达旦黄指示滴定终点, 从而间接测定出钾含量。

## 2.2 试剂与仪器

氯化钾标准溶液: 称取 550 °C 干燥恒重的基准  $\text{KCl}$  1.9067 g 溶解转入 1000 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 此溶液  $1\text{ mL} = 1.0000\text{ mg K}^+$ ; 质量分数为 1% 四苯硼钠溶液: 称取 10 g 四苯硼钠溶于 500 mL 水中, 加入 2 g  $\text{AlCl}_3$  溶解后, 加入 1 滴甲基红指示剂, 在用  $2\text{ mol/L NaOH}$  溶液调至红色变为浅黄色 [有  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀产生] 摇匀, 放置 2 d 过滤, 稀释至 1000 mL, 质量分数为 0.35% 季铵盐 (溴代十六烷基三甲铵); 称取 17.5 g 季铵盐, 加入 250 mL 乙醇溶解, 用二次蒸馏水稀释至 5000 mL, 质量分数为 10%  $\text{NaOH}$  溶液; 质量分数为 10% EDTA 溶液; 0.5% 甲基红指示剂; 0.5% 达旦黄指示剂; 甲醛 (分析纯); 松节油 (分析纯)。

## 2.3 分析方法

### 2.3.1 标定方法

准确吸取标准氯化钾溶液 5 mL 于锥形瓶中, 加入 5 mL 10% EDTA 溶液, 2 mL 10%  $\text{NaOH}$  溶液, 然后缓慢加入 10 mL 四苯硼钠标准溶液, 边加边摇, 放置 10 min 加松节油 15 滴, 6 滴达旦黄, 用季铵盐 (溴代十六烷基三甲铵) 标准溶液滴定至溶液粉红色为终点 ( $V_1$ )。取 10 mL 四苯硼钠标准溶液进行空白试验 ( $V_0$ ), 计算滴定度 ( $T_k$ ),  $T_k = m / (V_0 - V_1)$ 。式中,  $V_0$  空白溶液消耗季铵盐的体积 (mL),  $V_1$  标准  $\text{K}^+$  溶液中过量四苯硼钠消耗季铵盐的体积 (mL),  $m$  所取标准钾溶液中钾的质量数 (mg)。

### 2.3.2 样品分析

吸取含  $\text{K}^+$  (2 ~ 7 mg) 的试样液于锥形瓶

中, 加入 5 mL 10% EDTA 溶液, 1 滴达旦黄, 用 10%  $\text{NaOH}$  溶液调至溶液由亮黄变为橘黄, 使高价金属离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等能产生氢氧化物沉淀的阳离子) 与 EDTA 充分络合; 再将 10%  $\text{NaOH}$  补加至 2 mL, 然后缓慢加入 10 mL 四苯硼钠标准溶液, 边加边摇, 放置 10 min 加松节油 15 滴, 5 滴达旦黄, 用季铵盐 (溴代十六烷基三甲铵) 标准溶液滴定至溶液粉红色为终点 ( $V_2$ )。按下式  $\text{K}^+ = (V_0 - V_2) T_k \times 100\% / (W \times 1000)$  计算  $\text{K}^+$  的含量 (%)。

式中,  $V_0$  空白溶液消耗季铵盐的体积 (mL),  $V_2$  标准  $\text{K}^+$  溶液中过量四苯硼钠消耗季铵盐的体积 (mL),  $V_2$  试样溶液中过量四苯硼钠消耗季铵盐的体积 (mL),  $T_k$  每毫升季铵盐相当钾的毫克数 (mg/mL),  $W$  试样取样量 (g)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 松节油的影响

松节油作钝化阻滞剂可包裹生成的四苯硼钾沉淀, 防止沉淀在回滴时解离而影响测定结果的准确性。加入松节油测定钾时, 不需分离沉淀, 用季铵盐直接滴定过量的四苯硼钠, 从而使分析操作简便、迅速。松节油使用后应密闭保存, 否则受空气氧化, 会使测定结果不准确。

### 3.2 氢氧化钠用量及加入顺序的影响

通过试验发现, 如果试样溶液中存在高含量的碱土金属或能与氢氧化钠产生沉淀的其它金属离子, 在测定钾时, 碱的加入顺序非常重要。必须先加入 EDTA 溶液, 然后加入 1 滴达旦黄指示剂, 用 10%  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液颜色由黄色变为橘黄色使金属离子与 EDTA 充分络合, 按 2.3.2 分析方法进行测钾。否则, 先加氢

氧化钠, 产生的金属氢氧化物沉淀 (如  $Mg(OH)_2$  沉淀) 与 EDTA 起不到络合作用, 而直接影响测定结果 (终点不敏锐)。当试样溶液中高价金属离子含量低时 (加入 2 mL 10% NaOH 溶液不产生金属氢氧化物沉淀), 氢氧化钠的加入顺序对测定无影响。试验结果表明, 10% 氢氧化钠溶液加入量 2~8 mL 时, 滴定无泡沫, 结果准确。氢氧化钠的加入量选择 2 mL 为宜。

### 3.3 干扰离子的影响

能与四苯硼根离子生成沉淀的有铵、银、汞、铷、铯和钴离子, 干扰测定, 应予以消除。而除  $NH_4^+$  外, 其它离子在钾产品生产过程中及钾盐、卤水、复合肥和钾肥中含量极小, 可不必考虑。天然地下卤水和油田水通常含有一定量的

铵盐,  $NH_4^+$  离子的存在直接影响四苯硼钠—季铵盐容量法测钾。如果试样中  $NH_4^+$  离子含量高时, 取试样溶液后用 10% NaOH 溶液碱化, 加热使  $NH_4^+$  转化为  $NH_3$  从溶液中逸出, 溶液中  $NH_4^+$  的有效浓度大大降低, 冷却后, 然后按照 2.3.2 分析方法进行测定钾。当溶液中  $NH_4^+$  离子含量较低时, 在碱性介质中, 铵盐与甲醛反应生成六次甲基四胺来掩蔽少量的  $NH_4^+$  离子。由于是在碱性条件下测定钾, 所以有些金属离子在碱性条件下能生成沉淀干扰测定, 可用 EDTA 进行掩蔽。

### 3.4 加标回收试验

取适量的试样液, 向试样液中准确加入一定量的钾标准溶液, 试验方法同 2.3.2 测定钾含量, 结果见表 1。

表 1 四苯硼钠容量法的回收率试验结果 (n=4)

Table 1 Determination results of recovery test by sodium tetraphenylborate volumetric method (n=4)

样品号	样品测值 /mg	K <sup>+</sup> 加入量 /mg	测值 /mg	回收率 /%	平均回收率 /%
1	6.680 9	1.060 4	7.735 1	99.41	99.52
2	6.680 9	1.590 6	8.262 2	99.41	
3	4.329 3	1.060 4	5.388 0	99.84	
4	4.329 3	0.530 2	4.856 4	99.41	

由表 1 可知, 本样品的其它成分对测定无干扰。其平均回收率 99.52%, 说明该方法具有较高准确度。

### 3.5 重量法与容量法分析结果对比

取 5 个含钾样品, 分别用四苯硼钠容量法和重量法测定钾含量, 结果见表 2。

表 2 四苯硼钠容量法与四苯硼钠重量法测定钾含量的结果比较

Table 2 Comparison of the determination results of potassium contents between sodium tetraphenylborate volumetric method and sodium tetraphenylborate gravimetric method

样品号	重量法 (K <sup>+</sup> /%)	容量法 (K <sup>+</sup> /%)	相对误差 /%
1	17.66	17.62	0.23
2	9.12	9.11	0.11
3	17.66	17.61	0.28
4	1.26	1.25	0.79
5	2.18	2.16	0.92

从表 2 可知, 通过对含钾样品进行了四苯硼钠容量法与四苯硼钠重量法测定钾的对比试验。以重量法的测定结果为准值, 容量法测定钾的准确度与重量法接近, 其相对误差都在 1% 以内, 符合测定要求。

表 3 四苯硼钠容量法的精密度试验结果 (n=7)

Table 3 Determination results of precision test by sodium tetraphenylborate volumetric method (n=7)

次数	样品 1		样品 2	
	实测值 /%	误差	实测值 /%	误差
1	9.97	0	2.15	0.01
2	9.96	-0.01	2.14	0
3	9.96	-0.01	2.14	0
4	9.98	+0.01	2.14	0
5	9.98	+0.01	2.15	0.01
6	9.97	0	2.14	0
7	9.97	0	2.15	0.01
均值	9.97		2.14	
标准偏差	0.008 2		0.007 1	
变异系数 /%	0.082		0.33	

### 3.6 精密度试验

取 2 个含钾样品,用四苯硼钠容量法测定钾含量 7 次,测定方法同 2.3.2 结果见表 3。

从表 3 可知,其标准偏差分别为 0.008 2、0.007 3,变异系数分别为 0.082%, 0.33% (RS),  $n=7$ )。采用此方法测定钾产品生产过程中钾含量精密度较高。

## 4 结 论

用该方法测定钾产品生产过程中钾的含量,使用松节油包裹四苯硼钾沉淀,以免其在回滴时解离,不需过滤,操作简便、快速、准确。季铵盐标准溶液的浓度在 0.01 mol/L 左右,终点变色敏锐、测定误差小、重现性好、回收率高。该方法可适用于含钾产品的中间控制分析及钾盐、卤水、盐化工产品、钾肥中钾的快速测定。

### 参考文献:

[1] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析

方法[M]. 北京:北京科技出版社,1988.

- [2] GB15063—1994 四苯硼钠重量法测定钾[S].
- [3] 董丽丽. 自动电位滴定法快速测定钾盐中的钾含量[J]. 分析试验室, 2004, 23(1): 83—85.
- [4] 宴华中. 四苯硼钠滴定法快速测定钾[J]. 理化检验—化学分册, 2001, 37(1): 39—40.
- [5] 凌褚德. 简便控制火焰光度计测定钾钠的方法[J]. 苏州医学院学报, 1995, 15(6): 1189.
- [6] 马淑英. ICP-AES法测定镀金溶液中氯化钾含量[J]. 理化检验—化学分册, 2006, 42(7): 580.
- [7] 林洪, 黄庆斌, 杨艳. 用光度比浊法测定环境水样中的钾含量[J]. 光谱实验室, 2004, 21(3): 514—515.
- [8] 雷红霞, 孟昭设, 贾彩霞, 等. 土壤速效钾速测方法探讨[J]. 土壤肥料, 2004(5): 46—48.
- [9] 罗盛旭, 梁振益. 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.
- [10] 刘俊, 毕贵华. 老挝钾盐矿床钾元素测定[J]. 云南地质, 2007, 26(1): 89—92.
- [11] 张进堂, 齐小玲. 某盐田日晒工艺过程中钾的容量法测定[J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(4): 15—17.
- [12] 武汉大学. 分析化学[M]. 第四版. 北京:高等教育出版社, 2000.

## Rapid Determination of Potassium Content by Sodium Tetraphenylboron-Quaternary Ammonium Salt Volumetric Method

RAN Guang-fen, MA Hai-ou, MENG Rui-ying, CHEN Yu-gang

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract:** The paper determines the sample potassium content by sodium tetraphenylboron-quaternary ammonium salt volumetric method and compares this method with sodium tetraphenylborate gravimetric method. The relative error of determination of potassium content is less than 1% when potassium content is more than 1%. Experimental results show that average recovery is 99.52%, standard deviations are 0.008 2 and 0.007 3 respectively and coefficients of variation are 0.82% and 0.33% (RS), respectively. This simple, rapid and accurate method can be applied to the middle control analysis of potassium product and rapid determination of potassium content in potassium salt brine, chemical salt product and potassium fertilizer.

**Key words:** Sodium tetraphenylborate, Quaternary ammonium salt, Volumetric method, Determination of potassium content, Titan yellow, Turpentine