

钾的检测方法及其应用

冉广芬

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:就近年来钾检测方法及其应用进行综述,并着重对检测钾的方法—重量法、滴定法、离子选择电极法、离子色谱法、比浊法、原子吸收法、ICP-AES、X 射线荧光法等进行了评述。为在化工、石油、地质、医药卫生、农业等领域提供了检测依据。

关键词:钾;检测;应用;方法

中图分类号:TQ440.72

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2014)03-0068-05

钾在地球表面的平均含量为 2.59%,以各种形式存在于土壤、矿物、岩石、油田水、盐湖和生物体中。世界上 95% 的钾盐产品用作肥料,钾是植物生长的三大营养元素之一,其余 5% 用于工业,钾盐在工业上用途很广,如洁净剂、玻璃和陶瓷、纺织和染色、化学药品、皮革、电器和冶金等。钾的化合物还用于印刷、电池、电子管、照相等,还用于航空汽油及钢铁、铝合金的热处理。因此,在实际工作中正确、灵活选择检测钾的方法具有重要作用。本文着重综述了钾的检测方法及其应用。

1 重量法

四苯硼化钠重量法测定钾,是最经典的常量钾的检测方法。该方法是在微酸性溶液中,四苯硼化钠与钾离子反应,生成一种晶态的、具有一定组成、溶解度很小的白色沉淀,成功地被应用于钾的测定。试样如果含有 NH_4^+ ,则应在沉淀前将被测溶液加酚酞指示剂 1 滴,用 2 mol/L NaOH 碱化,加热 10 ~ 15 min 以逐除 NH_3 ,然后重新调节酸度并进行测定。该方法准确度高(小于 $\pm 0.3\%$)、测定周期长、操作繁琐、不能及时提供结果,适宜地质、化工、医药卫生、土壤、卤水及钾盐等领域中钾的常量检测^[1-2]。

2 容量法

四苯硼钠—季胺盐容量法测钾,是在碱性的介质溶液中,加入过量的四苯硼钠标准溶液与钾定量生成稳定的四苯硼钾沉淀,过剩的四苯硼钠同季胺盐(溴化三甲基十六烷基铵)作用形成四苯硼季铵盐沉淀,使用松节油包裹四苯硼钾沉淀,以免其在回滴时解离,过量季铵盐和达旦黄指示剂反应形成粉红色以指示终点。若待测溶液中有 NH_4^+ 干扰,可加入中性甲醛,使之生成六次甲基四胺,消除干扰。待测溶液的 K_2O 含量应控制在 0.5 ~ 1.6 mg 范围,滴定体积应尽量相等,以便提高滴定的精度。冉广芬等^[3]用四苯硼钠—季胺盐容量法测定钾,通过对四苯硼钠容量法与四苯硼钠重量法测定结果的比较,测定 1% 以上的钾含量时,相对标准偏差小于 1%,平均回收率为 99.52%。该方法操作过程简单,省去了过滤、洗涤、干燥、恒重等步骤,缩短了测定时间,同时样品与试剂用量减少,降低了成本,适用钾产品生产过程中的中间控制分析及半成品、卤水、盐化工产品、钾肥中

收稿日期:2014-03-04;修回日期:2014-05-15

作者简介:冉广芬(1964-),女,高级实验师,主要从事无机化学分析。Email:rangf@isl.ac.cn。

钾的快速检测,特别对乡镇企业的含钾分析有现实意义。宴华中^[4]提出在水和三氯甲烷的两相介质中,以溴酚蓝为指示剂,加入过量的四苯硼钠标准溶液与钾定量生成稳定的四苯硼钾沉淀,过剩的四苯硼钠同季铵盐(溴化三甲基十六烷基铵)作用形成四苯硼季铵盐,直至三氯甲烷层中蓝色消失,水相呈蓝色为终点。通过对四苯硼钠容量法与四苯硼钠重量法测定结果的比较,测定8%~10%的钾含量时,回收率在99.04%~100.84%之间,相对标准偏差小于0.35%。该方法适用钾产品生产过程中的中间控制分析及半成品、卤水、盐化工产品、钾肥中钾的快速检测^[5]。

3 电位滴定法

电位滴定法是根据滴定过程中指示电极电位的突跃,确定滴定终点的一种电容量分析法。通常采用离子选择性电极或金属惰性电极作为指示电极。对于那些没有合适指示剂的滴定体系,如有色溶液、混浊溶液或具有荧光的溶液,以及某些离子的连续滴定和某些非水滴定等,都可以采用电位滴定法。董丽丽^[6]采用钾离子选择电极作指示电极,用自动电位滴定法快速测定钾盐中的钾含量。钾离子选择电极的测量线性范围为 $1 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,检出限达 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$,相对标准偏差小于0.18%,回收率在99.2%~101%。自动电位滴定法测钾具有周期短、选择性好、方法准确、成本低等优点。该法适用于化工、石油、地质、医药卫生、环境等领域中钾的常量、微量检测^[7]。

4 离子选择电极法

离子选择电极是近年来获得广泛应用的化学传感器。离子选择电极对某种特定的离子具有选择性响应,它能够将溶液中特定的离子含量转换成相应的电位,从而实现化学量—电学量的转换。其适当参比电极组合,插入被测溶液,就构成化学电池。电池电动势反映出的离子选择电极的电位与被测离子的活度对数成线性关系,并遵循能斯特方程,因此通过简单的电

位测量就可以直接测定溶液中某一离子含量。何斌^[8]采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 在自控远红外消煮器上快速消化植物样品,以甲醛掩蔽 NH_4^+ ,用钾离子选择电极测定全钾量。该方法检测范围在 $1.0 \sim 100 \mu\text{g}$ 之间,对4种植物样品进行检测,其相对标准偏差小于3.52%,回收率97%~101%。该法快速、灵敏、测量设备简单,能做到在线测量,适用于连续自动分析,适合医疗临床、土壤、环境、钾肥等领域中钾的检测^[9-10]。

5 离子色谱法

离子色谱法是一种先进的分离检测技术,也是分析化学领域中发展最快的分析技术之一。离子色谱是高效液相色谱的一种分析离子的液相色谱,其利用离子交换原理,在离子交换柱内快速分离各种离子,由抑制器除去淋洗液中强电解质以扣除其本底电导,再用电导检测器连续测定流出的电导值,便得到各种离子色谱峰,峰面积不同和标准相对应而建立定量分析方法。离子色谱法具有操作简便、准确度高、速度快、样品用量少、多组分可同时测定的特点,适用于微量、痕量组分的测定。离子色谱法可检测无机阴、阳离子,也可检测阴离子价态形态。李亚军^[11]采用离子色谱法测定复方聚乙二醇电解质散中钾的含量,用 11 mmol/L 硫酸溶液为流动相进行测定。钾在 $1 \sim 8 \text{ mg/L}$ 的线性范围内,标准曲线的相关系数均为0.9998,回收率97%~98.5%,相对标准偏差小于1.0%。离子色谱技术广泛应用于水文地质、医药、食品、烟草、工业等领域中钾的检测^[12-14]。

6 比浊法

四苯硼钠比浊法测定钾,关键是要选择一个良好的表面活性剂作为分散剂,分散剂能吸附在液—固界面上,从而降低其界面自由能,对沉淀具有很好的分散作用,且不会重新聚集在一起。采用比浊法测定钾时,表面活性剂使钾离子与四苯硼钠形成均匀、稳定的胶体。四苯硼钠比浊法测钾是通过 K^+ 与 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 反应生成不溶性的 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$,产生的浊度在一

定范围内与钾离子的浓度成正比,根据浊度可检测出样品中钾的含量。该方法有较高的灵敏度、准确度和实用价值。王立群等^[15]在聚乙烯醇介质中,基于钾离子和四苯硼钠形成稳定的胶体沉淀,建立了流动注射浊度法测定钾的快速分析方法。钾离子浓度在 $0 \sim 25.0 \mu\text{g/mL}$ 范围内符合比耳定律,相关系数 0.9985,回收率在 94.6% ~ 103.4% 之间,相对标准偏差小于 3%。该方法适用环境水样、茶叶中钾的检测^[16-17]。

7 红外光谱分析法

红外光谱分析法已成为仪器分析的重要组成部分,是科学研究、生产、环保、外贸等不可缺少的检测手段,特别在化学工业上应用更为广泛。红外光谱分析法可对产品或原材料进行分析与鉴定,确定物质的化学组成和化学结构,检查样品的纯度。红外光谱分析法具有快速、可靠、无损、无公害、多组分同时分析等优点。何智慧等^[18]用傅立叶变换近红外技术,根据卷烟的化学分析数据和卷烟样品粉末的近红外光谱,建立了卷烟有效钾的分析方法,能准确测定和预测卷烟的有效钾含量,了解卷烟的燃烧特性,检测结果与常规化学分析的结果具有良好的相关性。该法适用烟草领域中钾的检测^[19-20]。

8 火焰光度计法

火焰光度分析法是一种发射光谱分析方法。样品中的原子因火焰的热能被激发处于激发态,激发态的原子不稳定,迅速回到基态,放出能量,发射出元素特有的波长辐射谱线,利用此原理进行光谱分析。溶液中钾浓度越高,所发射的光谱也越强,因此在一定激发条件下,钾浓度与火焰光度计检流计的读数成正比。通过与已知标准液的比较,可以求得溶液中钾的浓度。沈治荣等^[21]采用火焰光度法测定复混肥料中钾含量(K_2O 的含量在 4% ~ 15% 之间)。该方法回收率 98.0% ~ 104.0%,标准偏差 0.4% ~ 1.6%。火焰光度法测钾具有操作简

便、灵敏度高、选择性强、分析速度快、成本低等优点。该法适用于医疗临床、土壤、玻璃、陶瓷、钾肥等领域中钾的检测^[22-23]。

9 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法适宜分析微量和痕量金属和半金属元素,是在待测元素特定和独有的波长下,通过测量试样所产生的原子蒸汽对辐射光的吸收,来测定试样中该元素浓度的一种方法。原子吸收光谱法采用主灵敏线可检测样品中微量和痕量的钾,采用次灵敏线可检测样品中高含量的钾。张晓等^[24]采用火焰原子吸收光谱法测定环境标准样品中钾。应用钾的 769.9nm 主灵敏吸收线测定钾,线性范围为 $0 \sim 2.5 \text{ mg/L}$,标准曲线相关系数均为 0.999 5,相对标准偏差小于 0.93%,回收率为 94.0%。该方法操作简单,检测快速,结果准确。罗盛旭等^[25]用火焰原子吸收分光光度法测定复合肥料中的钾含量,以次灵敏线钾 404.4 nm 作为分析线,研究火焰原子吸收分光光度法测定复合肥料中钾含量。该方法的线性范围为 $0 \sim 208 \text{ mg/L}$,标准曲线的相关系数均为 0.999 2,相关标准偏差为 2.4% ~ 5.0%,回收率为 95.6% ~ 101.3%。该方法有灵敏度高、选择性强、范围宽、操作简便、快速、结果准确的特点,适用于地质、化工、医药卫生、土壤、卤水及钾盐等领域中钾的检测^[26]。

10 ICP - AES 法

ICP - AES 法既具有原子发射光谱法多元素同时测定的优点,又具有原子吸收光谱法溶液进样的灵活性和稳定性,已经成为元素分析最通用的分析技术之一。ICP - AES 法是当氩气通过等离子体火炬时,经射频发生器所产生的交变电磁场使其电离,加速并与其他氩原子碰撞,这种连锁反应使更多的氩原子电离,形成原子、离子、电子的粒子混合气体,即等离子体。不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,所以等离子体发射光谱可用来定性测定样品中存在的元素。特征光谱的强弱与样品中

待测元素的浓度有关,与标准系列溶液进行对比,即可定量测定样品中各元素的含量。陈辉^[27]采用 ICP-AES 测定岩盐中钾的含量,检测结果钾的回收率为 98.0%,相对标准偏差为 1.51%。魏丰华^[28]采用 ICP-AES 法测定工业和农业用氯化钾中钾含量,相对标准偏差为 0.32%,与重量法进行比较检测结果无显著差异。等离子体发射光谱法测钾具有灵敏度高、精密度好、线性范围宽、可进行多元素同时测定的优点,适合于大批量测定含多种元素的高钾样品,但其检出限高,不适合测定低钾样品。该法适用于地质、化工、医药卫生、土壤、卤水及钾盐等领域中钾的检测^[29-31]。

11 X 荧光光谱法

近年来,X 荧光光谱分析在各行业应用范围不断拓展,已成为一种广泛应用于冶金、地质、有色、建材、商检、环保、卫生等各个领域。可分析固体、粉末、熔珠、液体等样品,能分析 F(9)~U(92)之间所有元素。X 荧光光谱分析具有自动化程度高、分析速度快、制样简单、测量范围宽、干扰小等优点。X 射线荧光光谱法是样品受射线照射后,其中各元素原子的内壳层电子被激发、逐出原子而引起壳层电子跃迁,并发射出该元素的特征 X 射线(荧光)。每一种元素都有特征波长(或能量)的特征 X 射线。通过检测样品中特征 X 射线的波长(或能量),便可确定样品存在何种元素,即为 X 射线荧光光谱定性分析。元素特征 X 射线的强度与该元素在样品中的原子数量成正比例。因此通过测量样品中某元素特征 X 射线的强度,采用适当方法进行校准与校正,便可求出该元素在样品中的百分含量,即为 X 射线荧光光谱定量分析。杜天军等^[32]采用 X 射线荧光光谱法测定钾、钠长石中主次量组分,试验结果 K_2O 的相对标准偏差为 0.67%;郭寿兴等^[33]采用 X 射线荧光光谱法测定叶腊石中的钾,试验结果 K_2O 的相对标准偏差为 0.009%^[34-36]。

12 测钾仪

测钾仪是一种放射性测钾方法。基于自然

界中钾的 3 种同位素³⁹K、⁴⁰K 和⁴¹K 中,仅⁴⁰K 具有放射性。它的半衰期为 1.3×10^9 年,所以⁴⁰K 的含量在钾元素中可视为固定的($\approx 0.012\%$)。通过测定⁴⁰K,便可得知钾元素的总含量。⁴⁰K 在衰变过程中能放射出具有连续光谱的、最大能量为 $E(\beta) = 1\,325\text{ keV}$ 的 β 粒子(88%,转化为⁴⁰Ca)和能量为 $E(\gamma) = 1\,460.8\text{ keV}$ 的 γ 量子(12%,转化为⁴⁰Ar),它同时具有 β 衰变和 K 电子俘获。平均 1 g 钾每分钟放射出 1 650 个 β 粒子和 180 个 γ 量子。中国科学院青海盐湖所王相明 2013 年研制出便携式高精度 β 射线塑料闪烁体测钾仪,测钾仪使用塑料晶体作为探测器测量⁴⁰K 衰变产生的 1 325 keV 的射线。 β 射线进入晶体中激发而产生光子,配合灵敏度极高的光电倍增管收集晶体中的光子加以倍增后,将光子转换成电信号,再对电信号进行分析和处理,并可进而实现便携式钾测量过程的数据自动收集和处理。测钾仪不破坏样品(不经过化学处理样品)测定物质(固体和液体)中钾含量,可使用于现场盐湖卤水、钾矿、油田水或钾肥中钾含量快速测定,测量相对误差 $\leq 5\%$,该成果正在申请专利中。

结 论

综上所述,钾的检测方法多样而成熟,能对各种不同组分的钾样品进行检测。由于经济条件不一,一些应用大型仪器检测钾的方法,虽然手段先进,但在基层单位尚难普及。随着科学技术和经济建设的不断发展,简捷、灵敏、准确度高的检测钾的方法,将会不断完善和推广。

参考文献:

- [1] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京:科技出版社,1988.
- [2] 中华人民共和国国家标准 GB/T 1998 [S].
- [3] 冉广芬,马海州,孟瑞英,等. 四苯硼钠-季胺盐容量法快速测定钾[J]. 盐湖研究,2009,17(2):39-42.
- [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):39-42.
- [5] 张进棠,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.

- [6] 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.
- [7] 李世相, 龚家竹. 电位滴定法测定钾的改进[J]. 分析化学 1984 12(8):738-740.
- [8] 何斌. 甲醛掩蔽铵离子-钾电极法快速测定植物中全钾[J]. 广西农业大学学报 1992 11(4):43-46.
- [9] 季国亮, 孔晓玲. 钾离子选择电极在土壤研究中的应用[J]. 化学传感器 1997 17(2):110-116.
- [10] 崔洪波, 孙君燕, 姜兆远, 等. 集成微管路离子选择电极动态块研究[J]. 分析化学 1992 20(7):790-793.
- [11] 李亚军, 刘建军, 沈华. 离子色谱法测定复方聚乙二醇电解质散中钾的含量[J]. 医学导报 2010 29(9):1211-1214.
- [12] 房宁, 巩俐彤, 李倩. 离子色谱法测定奶粉中蛋白质氮、钠、钾、钙及镁[J]. 理化检验(化学分册) 2010 46(9):1028-1030.
- [13] 牟世芬, 等. 离子色谱方法与应用[M]. 北京: 化学工业出版社 2005.
- [14] 夏炳乐, 郝一新, 时吉, 等. 烟草中氮、钾组分的离子色谱法快速分析[J]. 色谱 2001(4):378-379.
- [15] 王立群, 杨俊, 夏玲. 流动注射浊度分析法测定茶叶中钾的研究[J]. 食品科学 2001 22(11):82-84.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 何智慧, 罗嘉, 汪修步, 等. 傅里叶近红外技术测定卷烟中的有效钾[J]. 湖南文理学院学报 2008 20(1):52-55.
- [19] 陆婉珍, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石油出版社 2000.
- [20] 刘岱松, 金兰椒, 杨朝辉, 等. 烤烟烟草叶钾含量的近红外光谱法快速测定[J]. 土壤通报 2010 (2):75-79.
- [21] 沈治荣, 张晓波, 何红莲. 复合肥料中钾含量的火焰光度法测定[J]. 云南化工 2011 38(1):39-41.
- [22] 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.
- [23] 张道兰, 左继林. 火焰光度计法与四苯硼钠比浊法测 K 的对比分析[J]. 江西林业科技 2006 5:26-28.
- [24] 张晓, 李菩仑, 岳喜云, 等. FAAS 测定环境标准样品中的钠、钾、钙和镁[J]. 光谱实验室 2012 29(50):3060-3062.
- [25] 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.
- [26] 束彤, 贾彩惠, 黄莉. 火焰原子吸收光谱法测定氯化钾中钾[J]. 理化检验-化学分册 2005 41(8):575-576.
- [27] 陈辉, 魏振海. ICP-AES 测定岩盐中钾、钠、钙、镁的含量[J]. 光谱实验室 2010 27(3):1221-1222.
- [28] 魏丰华, 牛林. ICP-AES 法测定氯化钾中的钾含量[J]. 化学分析计量 2002 11(4):17-18.
- [29] 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.
- [30] 赵藩藩, 周性尧, 赵文宽. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社 1992.
- [31] 刘俊, 毕贵华. 老挝钾盐矿床钾元素测定[J]. 云南地质 2007.
- [32] 杜天军, 何沙白, 赵亚男, 等. X 射线荧光光谱法测定钾、钠长石中主次量组分[J]. 河南科学 2013 13(5):585-588.
- [33] 郭寿兴, 吴玉庆. X 射线荧光光谱法测定叶腊石中的铝、铁、钾、钠[J]. 岩矿测试 1993 12(4):290-291.
- [34] 王小欢, 孟庆芬, 董亚萍, 等. X 射线荧光光谱法快速分析盐湖粘土矿物元素含量[J]. 光谱学与光谱分析 2010 30(3):829-833.
- [35] 罗立强, 詹秀春, 李国立. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社 2008.
- [36] 应晓浒, 曹国渊. 熔融制样射线荧光光谱法测定钠长石钾长石中多元素[J]. 岩矿测试 2003 22(3):221-224.

Potassium Detection Methods and Their Applications

RAN Guang-fen

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

Abstract: The present paper summarized the detection methods and their application of potassium in recent years. The detection methods such as weighted titration, ion selective electrode, ion chromatography, atomic absorption, ICP-AES, X-ray and fluorescence were mainly discussed. These methods can provide basis for the monitoring fields as chemical engineering, petroleum, geology, pharmaceutical and health, agriculture etc.

Key words: Potassium; Detection; Application