

示波极谱滴定研究 (IX)

——四苯硼钠滴定钾

潘胜天 高 鸿

(南京大学化学系)

摘 要

提出了一个用四苯硼钠在交流示波极谱图上的切口来指示终点的测定常量钾的容量方法。方法快速、准确，干扰很少。

前 言

四苯硼钠(Na-TPB)是测定钾的最佳试剂。经过不断研究,人们提出了许多用四苯硼钠测定钾的方法,包括重量法和容量法^[1]。

四苯硼钠重量法测钾虽然有准确度高,干扰少等优点,但手续繁杂费时。由于没有合适的终点指示剂,以及K-TPB有一定的溶解度,容量法测钾不能采用直接滴定的方法。常用的方法有二种。第一种方法是将K-TPB沉淀溶解于丙酮溶液,滴定溶液中的TPB离子。它需要将沉淀与溶液完全分离并洗涤干净,几乎与重量法没有太大的差别。第二种方法是加入过量的Na-TPB使钾沉淀完全后,稀释至一定体积,干过滤部分溶液,用银盐或季铵盐滴定滤液中的TPB离子。Tadashi Iwachido进一步提出聚乙烯吡咯烷酮(PVP)能防止K-TPB与季铵盐的相互作用,在溶液中加入适量的PVP后,可用季铵盐溶液直接滴定过量的TPB而不必将K-TPB沉淀过滤^[2]。Ceausescu和Leibovici^[3]也提出用氯化十二烷基吡啶直接反滴定过量的TPB。但是上述滴定方法很容易受到样品中的成分对反滴定试剂的干扰^[1],有色物质和沉淀都可能使滴定方法失败。因此,人们还在不断研究新的方法,包括各种电化学方法,例如电导滴定^[4],高频滴定^[5],电位滴定^[6]和安培滴定^[7]等。这些方法不怕有色物质和沉淀的干扰。但是它们不是视式滴定法,需用作图法确定终点,不如指示剂法方便,例如用安培滴定法进行一次滴定就需2—3小时^[7]。

示波极谱滴定法具有终点直观,方法快速,设备简单,应用广泛等特点^[8-10]。四苯硼钠在交流示波极谱图上有敏锐的切口,是一个很好的示波极谱滴定剂。四苯硼钠示波滴定法测钾,方法简便快速,共存元素干扰很少,其准确、精密度可与重量法比美。

仪器与试剂

(一) 仪器

示波极谱滴定的装置见文献^[10]。容量瓶、移液管和滴定管均经过校正。

(二) 试剂

1. 钾标准溶液：称取一定量优级纯氯化钾（120℃烘至恒重），溶解于蒸馏水中，配成每毫升含钾2—5毫克的溶液。其浓度可由称量值计算。

2. 铊(I)溶液：由分析纯硫酸亚铊（120℃烘3小时）溶于蒸馏水中配成约 $1.5 \times 10^{-2} N$ 溶液。

3. 四苯硼钠溶液：将20克Na-TPB溶于400毫升蒸馏水中，加入适量新制备的氢氧化铝沉淀，滴加几滴0.1N的钾溶液，用NaOH溶液调节溶液pH至8—9，放置10分钟，过滤得Na-TPB清液（如开始过滤所得溶液浑浊，须重新过滤）。用蒸馏水稀至约1000毫升，储藏于塑料瓶中避光保存。配制好的溶液放置48小时后再使用。

这样配制的四苯硼钠溶液在数周之内稳定。如发现溶液浑浊或有强烈的苯气味，表示溶液有部分分解。

测定方法

(一) 方法大意

由于K-TPB沉淀有一定溶解度($K_{sp} = 3.2 \times 10^{-8}$, 25℃^[11])，用Na-TPB直接滴定钾时，在等当点之前就出现TPB的切口。因此只能用间接滴定法，即在被测的含钾溶液中加入过量的Na-TPB溶液，使钾沉淀完全，稀释至一定体积，干过滤部分溶液，用铊(I)溶液滴定滤液中过量的TPB。

在微酸性和碱性介质中TPB和Tl(I)在 $dE/dt = f(E)$ 曲线上都有切口。考虑到在碱性介质中容易排除杂质离子的干扰，而且图形更好看，所以沉淀和滴定都在碱性(pH=12)的NaOH-NaAc溶液中进行(图1)。

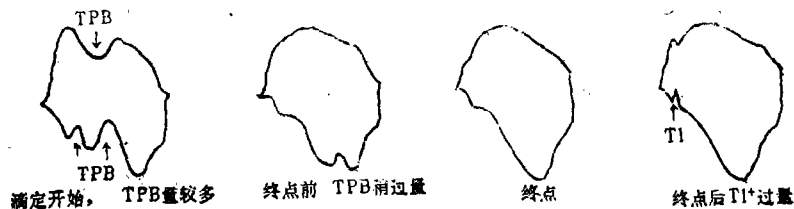


图1 pH=12的NaOH-NaAc介质中, Tl(I)滴定TPB(上部为阳极支)

(二) 滴定步骤

取Na-TPB溶液25.00毫升于100毫升容量瓶中，用蒸馏水稀至刻度，摇匀。准确地取不同量的稀释后的Na-TPB溶液于100毫升烧杯中，加入25% NaOH溶液0.5毫升

表 1 用 Tl(I) 滴定 Na-TPB

Na-TPB(ml)	3.00	5.00	7.00	10.00
Tl(I)(ml)	2.58	4.25	5.95	8.51
Tl(I)/Na-TPB	0.860	0.850	0.850	0.851

和 NaAc 0.5 克 (约半匙), 加入蒸馏水至总体积为 40—50 毫升, 用 Tl(I) 溶液滴定至 TPB 的切口消失为终点。计算与 1 毫升 Na-TPB 相当的 Tl(I) 溶液的毫升数。表 1 列举了一组数据, 说明滴定的精

密度是好的。

取一定量钾标准溶液于 100 毫升容量瓶中, 加入 25% 的 NaOH 溶液 1 毫升, 准确加入已知过量的 Na-TPB 溶液。稀至刻度后摇匀, 放置 10 分钟, 干过滤部分溶液于 25 毫升容量瓶中 (漏斗和容量瓶预先烘干), 将 25 毫升滤液全部移入 100 毫升烧杯中, 加入 NaAc 0.5 克, 加蒸馏水至总体积为 40—50 毫升, 用 Tl(I) 溶液滴定至 TPB 切口消失为终点。

计算公式

$$K(\text{mg}) = (V_1 D - 4V_2) \times T$$

其中 V_1 = 加入的 Na-TPB 溶液的毫升数; D = 与 1 毫升 Na-TPB 相当的 Tl(I) 的毫升数, V_2 = 滴定过量的 TPB 消耗的 Tl(I) 的毫升数; T = Tl(I) 溶液对钾的滴定度, $K(\text{mg})/Tl(\text{ml})$ 。

(三) 方法的准确度和精密度

取含钾量为 4—100 毫克的氯化钾溶液, 作了近 50 次测定, 平均相对误差为 0.3%, 其中仅三次测定的相对误差大于 1% (这时钾量小于 13 毫克)。详见表 2 及表 3。

表 2 测定钾的结果

加入钾量 (mg)	Na-TPB量 (ml)	Tl(I)量 (ml)	测得钾量 (mg)	绝对误差 (mg)	相对误差 (%)
5.163	7.50	3.73	5.158	-0.005	-0.1
5.163	7.50	3.73	5.158	-0.005	-0.1
10.33	10.00	3.46	10.34	+0.01	+0.1
10.33	10.00	3.47	10.31	-0.02	-0.2
15.49	12.50	3.21	15.48	-0.01	-0.06
15.49	12.50	3.21	15.48	-0.01	-0.06
20.69	15.05	2.95	20.73	+0.04	+0.2
20.75	15.05	2.91	20.82	+0.07	+0.3
31.08	25.01	6.35	31.13	+0.05	+0.2
31.08	25.01	6.32	31.20	+0.12	+0.4
41.44	30.03	5.78	41.49	+0.05	+0.1
41.44	30.07	5.88	41.45	+0.01	+0.02
51.65	35.06	5.40	51.66	+0.01	+0.02
51.65	35.06	5.45	51.55	-0.10	-0.2

表 2 中钾标准液的浓度为 2.065 mg/ml; 1 毫升 Na-TPB 溶液相当于 3.19 毫升 Tl(I) 溶液; Tl(I) 溶液对钾的滴定度为 0.5725 mg/ml。Tl(I) 溶液的滴定度是由取已知量的钾, 按上述测定方法测得的。

表3 测定钾的结果

加入钾量	测得钾量	绝对误差	相对误差	加入钾量	测得钾量	绝对误差	相对误差
mg	mg	mg	%	mg	mg	mg	%
3.965	4.095	0.13	+3	29.74	29.68	-0.06	-0.2
4.978	4.979	+0.001	+0.02	29.74	29.68	-0.06	-0.2
4.978	4.993	+0.015	+0.3	31.82	31.78	-0.04	-0.1
5.163	5.158	-0.005	-0.1	39.65	39.54	-0.11	-0.3
5.163	5.158	-0.005	-0.1	39.65	39.64	-0.01	-0.03
5.305	5.298	-0.007	-0.1	31.08	31.13	+0.05	+0.2
9.912	10.039	+0.127	+1.3	31.08	31.20	+0.12	+0.4
9.912	9.924	+0.012	+0.1	41.44	41.49	+0.05	+0.1
10.61	10.61	0	0	41.41	41.45	+0.01	+0.02
10.33	10.34	+0.01	+0.1	42.43	42.30	-0.13	-0.3
10.33	10.31	-0.02	-0.2	42.57	42.54	-0.03	-0.1
12.45	12.60	+0.15	+1.2	49.95	49.96	+0.01	+0.02
12.45	12.53	+0.08	+0.6	49.95	49.91	-0.04	-0.1
15.49	15.48	-0.01	-0.1	51.65	51.66	+0.01	+0.02
15.49	15.48	-0.01	-0.1	51.65	51.55	-0.10	-0.2
19.82	19.80	-0.02	-0.1	53.04	52.91	-0.13	-0.2
19.82	19.87	+0.05	+0.3	59.47	59.41	-0.06	-0.1
19.91	19.96	+0.05	+0.3	59.47	59.32	-0.15	-0.3
19.91	20.05	+0.14	+0.7	62.27	62.06	+0.09	+0.1
20.69	20.73	+0.04	+0.2	63.56	63.45	-0.11	-0.2
20.75	20.82	+0.07	+0.3	79.30	79.35	+0.05	+0.1
21.21	21.14	-0.07	-0.3	79.30	79.11	-0.19	-0.2
24.94	25.02	+0.08	+0.3	84.97	84.70	-0.27	-0.3
24.94	25.00	+0.06	+0.2	99.12	99.04	-0.08	-0.1
25.01	25.07	+0.06	+0.2				

(四) 干扰试验

从原理上讲, 干扰本法测定的离子有二类: 一是能与 Na-TPB 产生沉淀的离子; 二是在 NaOH-NaAc 溶液中, 在示波极谱图上靠近 TPB 切口的位置上能产生切口的离子或能使 TPB 的示波极谱图形严重变形的离子。

第一类物质中, Cu^+ , R_s^+ , Cs^+ , Hg^{2+} 在一般分析钾的样品中很少存在; Ag^+ , NH_4^+ 的干扰很容易消除。

第二类物质中, 许多二价、三价的金属离子在碱性介质中生成沉淀, 在干过滤时除去; 在碱性介质中有较大溶解度的金属离子可以在滴定前加入 EDTA 来消除其干扰。但 EDTA 不能加入过多, 否则在接近滴定终点时, TPB 的切口变化不明显。合适的 EDTA 加入量可以从示波极谱图上干扰离子的切口消失或图形恢复正常来判断; 也可以由络合指示剂的变色来控制, 如在含 Zn^{2+} 的溶液中, 先将滤液用醋酸调节 pH 为 5, 加入二甲酚橙指示剂, 滴加 EDTA 至指示剂变色, 再加入 NaOH 溶液使 pH=12。

各种离子存在时测定钾的结果见表 4。测定是在钾标准溶液中加入一定量的其他离子, 按前面钾标准液测定方法进行的。由表 4 可知, 实际上本法受到其他阳离子的干扰很少, 常用无机酸阴离子 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 均不干扰测定。

Bi^{3+} , Sb^{3+} 在量大时干扰测定. 因为 EDTA 与 Bi^{3+} 的络合物在示波极谱图上 TPB 切口附近产生切口, 所以不能用 EDTA 来消除干扰. Sb^{3+} 量大时, 使示波极谱图形收缩而干扰测定.

表 4 干 扰 试 验

加入离子种类	使用的化合物	加入离子量 (mg)	加入钾量 (mg)	测得钾量 (mg)	相对误差 (%)	现象	注
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	120	24.89	24.77	-0.5	↓ 沉淀	
Ca^{2+}	CaCl_2	100	24.89	24.85	-0.2	↓ "	
Ba^{2+}	BaCl_2	100	24.89	24.82	-0.3	↓ "	
Al^{3+}	AlCl_3	100	24.89	25.04	+0.6		
SiO_3^{2-}	Na_2SiO_3	125	24.89	24.84	-0.2		
Mn^{2+}	MnCl_2	100	24.89	24.87	-0.1	↓ 沉淀	
Co^{2+}	CoCl_2	100	24.89	24.79	-0.4	↓ "	
Ni^{2+}	NiCl_2	100	24.89	24.92	+0.1	↓ "	
Fe^{3+}	FeCl_3	100	24.89	24.92	+0.1	↓ "	
Cu^{2+}	CuCl_2	100	24.89	24.92	+0.1	↓ "	
Cd^{2+}	CdCl_2	100	24.89	24.85	-0.2	↓ "	
Zn^{2+}	ZnCl_2	100	24.89	24.90	+0.04	↓ "	
Bi^{3+}	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	25	24.89	25.01	+0.5	↓ "	
Sb^{3+}	SbCl_3	25	24.89	24.90	+0.04	↓ "	
Sn^{2+}	SnCl_2	100	24.89	24.90	+0.04		加 0.1M EDTA 2ml
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	100	24.89	24.79	-0.4	↓ 沉淀	加 0.1M EDTA 5ml

(五) 闪长岩中钾的测定

称取 1.000 克或 0.500 克样品 (120°C 烘 3 小时) 置于铂皿中, 加入 HF 10 毫升, 低温慢慢加热, 直至样品分解完全 (一般要重复添加 HF 2—3 次), 加入 1:1 H_2SO_4 2 毫升, 蒸干至有浓白烟冒出为止. 取下冷却后, 加 1:1 HNO_3 1 毫升, 用蒸馏水吹洗铂皿, 加热使盐类溶解, 将溶液移入 100 毫升烧杯中, 加热煮沸数分钟, 冷却后转移入 100 毫升容量瓶中, 用 50% 的 NaOH 溶液中中和至 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全, 并过量 1 毫升, 使溶液 pH=12, 准确加入已知过量的 Na-TPB 溶液, 使钾沉淀完全, 稀至刻度后摇匀. 以下干过滤和用 $\text{Tl}(\text{I})$ 溶液滴定步骤与钾标准溶液测定的操作相同. 测定结果列于表 5. 10 次测定的均方根偏差为 0.013, 本法测得结果与管理样的原数据一致, 说明本法的准确度和精密度是好的.

表 5 闪长岩中钾的测定结果

原结果*	样品重(g)	测得钾(mg)	$\text{K}_2\text{O}(\%)$
3.23%	1.000	26.65	3.21
	1.000	26.72	3.22
	1.000	26.87	3.24
	1.000	26.91	3.24
	1.000	26.72	3.22
	1.000	26.54	3.20
	1.000	26.75	3.22
	0.500	13.34	3.21
	0.500	13.37	3.22
	0.500	13.37	3.22

* 为江苏省地质局管理样数据.

(六) 优级纯邻苯二甲酸氢钾中钾的测定

称取 0.200 克样品 (120°C 烘 3 小时) 置于 100 毫升烧杯中, 加蒸馏水微热溶解后转

表6 邻苯二钾酸氢钾中钾的测定结果

样品重 (g)	含钾量 (mg)	测得钾 (mg)	测得K (%)	平均K (%)	理论K (%)
0.200	38.28	38.42	19.21		
0.200	38.28	38.41	19.20	19.15	19.14
0.200	38.28	38.06	19.03		

移入100毫升容量瓶中,加25% NaOH 溶液1毫升,使溶液 $\text{pH} \approx 12$,准确加入已知过量的Na-TPB使钾沉淀完全,稀至刻度后摇匀,以下干过滤和用Tl(I)滴定的步骤与钾标准液测定的操作相同。测定结果(表6)与理论计算值相符。

参 考 文 献

- [1] Flashka, H. and Barnard, Jr. A. J., in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, 1, 1-118, Ed. by Charles N. Reilley, New York (1960).
- [2] Tadashi Iwachido, *Talanta*, 13, 1697-1699 (1966).
- [3] Ceausescu, Dumitru and Leibovici, Noemi, *Revta chim.*, 27 (8), 722(1976). C. A. 86, 15626k.
- [4] Raff, P. and Brotz, W., *Z. Anal. Chem.*, 133, 241-248 (1951).
- [5] Lane, E. S., *Analyst*, 82, 406-415 (1957).
- [6] Crane, F. E., Jr., *Anal. Chim. Acta*, 16, 370-377 (1957).
- [7] Amos, W. R. and Sympson, R. F., *Anal. Chem.*, 31, 133 (1959).
- [8] 高鸿、彭慈贞、俞秀南、吴美玉, *南京大学学报(自然科学)*, 8 (3), 417 (1964).
- [9] 高鸿、彭慈贞、张文彬, *化学学报*, 31, 428 (1965).
- [10] 翁筠蓉、吴财郁、张文彬、高鸿, *南京大学学报(自然科学)*, 1, 53 (1980).

INVESTIGATIONS ON OSCILLOPOLAROGRAPHIC TITRATIONS (IX)

—Titration of Potassium With Na-TPB

Pan Sheng-Tian and Kao Hung

(Chemistry Department, Nanjing University Nanjing)

ABSTRACT

In slightly acidic or alkaline solution of acetate, sodium tetraphenylborate (Na-TPB) gives a sharp incision on its oscillopolarogram which can be used to indicate the end point of titration involving Na-TPB. In the determination of K, excess of standard Na-TPB solution is added to precipitate the K ions in alkaline ($\text{pH} \approx 12$) solution and part of the mixture is filtered through dry filter paper and the excess TPB in the filtrate is titrated with Tl(I) solution. Divalent and trivalent ions that precipitate in alkaline solution do not interfere with the determination. Pb^{+2} and Sn^{+2} ions that distort the oscillopolarogram of TPB can be masked by EDTA. The method is very simple, accurate and rapid. Thin film Hg electrode is used as a polarized electrode, and the Hg-coated Ag electrode as a depolarized electrode.