

用四苯硼鈉測定鉀的新容量法

周鳴銜 沈冬蓮

(浙江农业科学院土壤农化研究所)

鉀的分析是土壤、肥料、植物灰分、矿物等样品分析中的重要項目，然而慣用的鉀分析方法均不够理想。氯鉀酸法試剂昂貴；亚硝酸鈷鈉法近年来虽然有很大的改进，但尚有一些缺点；火焰光度法需要特殊設備。因此，設計出一种既簡單又准确的鉀分析方法，是当前农业科学研究及土壤肥料实际工作中的一項重要任务。

自从 Wittig 于 1949 年合成了四苯硼鈉試剂以后，分析界对于应用这种試剂来进行鉀的分析已作了很多研究工作。据估計，各国在这方面的研究文献已超过 500 篇^[1]。四苯硼鉀的沉淀具有組成确实、溶解度低、稳定性高、干扰离子少等重要优点，使这种方法可能有很大的发展前途^[2]。

四苯硼鈉測定鉀的重量分析法經過 Geilmann^[3]、Sporek^[4]、Cluley^[5] 等人的研究，在沉淀条件方面已能正确控制，分析結果的正确性較高，其缺点是需要过滤坩堝或古氏坩堝抽气过滤、洗滌、烘干，未能达到快速目的；同时倘沉淀条件掌握不妥，所得結果就偏高。

四苯硼鈉測定鉀的容量分析方法种类很多，其中如 Rüdorff 的几种銀量滴定法^[6]均頗費周折；Иевиньш 等的方法^[7]須在鉀盐沉淀过滤后再加入过量的銨离子，然后再用蒸餾法測定多余的銨，因而不够方便；Flaschka 等的方法^[8]也須將鉀盐沉淀过滤，溶于丙酮，然后加 HgCl₂ 溶液令其分解，最后进行碱量滴定，手續更形緩慢。在容量分析中比較簡便而又准确的方法是 Schall 的方法^[9]。他于样品溶液中加入一定量标准四苯硼鈉溶液后，过滤，吸取一部分滤液，直接用季銨盐标准溶液对过量試剂进行滴定，用溴酚蓝作为吸附指示剂。这种方法比之以往的容量分析快速得多，同时并不影响其准确程度。然而应用这种方法时，季銨盐往往不易找到，且过滤費时較多，尚不够快速。

本文作者拟在 Schall 方法的基础上进行若干改进。不用难于找到的季銨盐而用最普遍的銨盐，同时于加入四苯硼鈉后不进行过滤，于攪拌 1 分鐘后即用銨盐标准溶液进行滴定，以納氏試剂作为外用指示剂，使每份样品的分析从慣用方法的数小时縮短到 5 分鐘左右，仍然得到較高的准确度。設計本方法的依据有下述几点：

1. 銨盐与季銨盐一样，能与四苯硼鈉試剂生成难溶性沉淀，四苯硼銨的溶解度很小 (1.07×10^{-4} 克分子/升)^[10]，这个数值与四苯硼鉀的溶解度值 (1.5×10^{-4} 克分子/升)^[11] 相接近。因此，不但可用銨盐来代替季銨盐滴定过量的四苯硼鈉試剂，而且在滴定之前可以不必將所生成四苯硼鉀沉淀过滤除去。

2. 銨盐易于获得，其标准溶液易于配制。但于应用銨盐时就不能用溴酚蓝做吸附指示剂，因而考虑改用易于配制的納氏試剂做指示剂。但納氏試剂能与四苯硼鈉作用生成白色沉淀，故不能用作內用指示剂，而可以作为外用指示剂。在滴定过程中以細攪拌棒取出一滴液体放在白磁板上，加納氏試剂一滴；倘終点未到，会产生白色沉淀；倘終点到达，

即現黃色,過程十分明顯。假定銨鹽標準溶液的濃度為 $0.1 N$, 被滴定溶液至終點時的總容積為 25 毫升, 有一滴 $0.1 N NH_4^+$ 離子溶液的過量使整個溶液中 NH_4^+ 離子的濃度為 3.6 ppm, 它與納氏試劑即可生成明顯的顏色。

實 驗 部 分

在本試驗中首先以純粹 KCl 作為標準來核對新方法分析結果的準確程度, 然後用粗鉀鹽及土壤作為材料用新方法及各種其他方法進行分析, 將所得結果進行比較。

(一) 主要試劑的配制及標定

1. $0.1 N$ KCl 標準溶液: 準確稱取 7.4557 克在 $105^\circ C$ 下烘乾過的分析試劑氯化鉀, 在 1 升容量瓶中用蒸餾水溶解, 稀釋至標綫, 搖勻。

2. $0.05 N$ 四苯硼鈉標準溶液: 稱取 17 克四苯硼鈉試劑, 溶解後加 $0.2 N Al(NO_3)_3$ 溶液 30 毫升及 $0.1 N NaOH$ 溶液 100 毫升; 加蒸餾水稀釋成 1 升, 放置至次日過濾。用下述方法標定。試劑放在暗處可保存一個月左右。

3. $0.1 N NH_4Cl$ 標準溶液: 稱取 5.4 克 NH_4Cl , 配成 1 升溶液。用下述方法標定。

4. 納氏試劑: 按照一般方法配制。

四苯硼鈉及 NH_4Cl 溶液的標定: 用吸量管準確吸取 $0.1 N$ KCl 標準液 5 毫升, 放在 100 毫升錐形瓶中, 再加 20 毫升四苯硼鈉溶液, 微微搖動後從微量滴定管逐滴加入 NH_4Cl 溶液, 一邊用細玻璃棒攪拌, 並沾出一滴, 放在白磁板上, 加納氏試劑一滴, 至剛現淡黃色即為終點。設所加 NH_4Cl 溶液為 A 毫升。

另單獨吸取四苯硼鈉溶液 20 毫升, 用同樣方法滴定之。設所加 NH_4Cl 溶液為 B 毫升, 則

$$0.1 \times 5 + AN_1 = 20 N_2 \quad (\text{第一次滴定}) \quad (1)$$

$$BN_1 = 20 N_2 \quad (\text{第二次滴定}) \quad (2)$$

解(1)和(2)式得

$$N_1 = \frac{0.5}{B - A} \quad (3)$$

$$N_2 = \frac{B}{20} N_1 = \frac{0.5B}{20(B - A)} \quad (4)$$

式中, N_1 為 NH_4Cl 溶液的當量濃度, N_2 為四苯硼鈉溶液的當量濃度。

(二) 純鉀鹽中鉀回收率的測定

稱取一系列已知量的純 KCl, 分別放在 100 毫升三角瓶中, 以 10 毫升水溶解後, 加入一定量(過量一倍以上)的四苯硼鈉標準液, 以微量滴定管滴入 NH_4Cl 標準液, 用納氏試劑作外用指示劑, 計算所測定的 KCl 量, 實驗結果見表 1。

(三) 粗鉀鹽中鉀含量的比較測定

稱取混合均勻的粗鉀鹽肥料樣品數種, 每種 2—3 份, 用(1)新方法(2)氯鉍酸重量分析法^[12], (3)亞硝酸鈷鈉容量分析法^[13], 分別測定各份樣品的含鉀量。

為了進一步明確四苯硼鈉新容量法的应用價值及準確程度, 再將該方法的測定結果與四苯硼鈉重量法的結果進行比較。四苯硼鈉重量法用 Иезицьш 的方法^[7]在 1% 醋酸

表 1 純 KCl 回收率測定的結果

加入量(毫克K)	測得量(毫克K)	回 收 率 (%)
7.82	7.94	101.5
11.73	11.88	101.3
15.64	15.60	99.7
19.55	19.46	99.5
23.46	23.75	101.2
27.37	27.24	99.5
31.28	31.04	99.2

的酸性溶液中进行沉淀,用古氏坩埚抽气过滤,烘干后称重。样品均为粗钾盐肥料,分析結果列于表 2。

表 2 四种方法所得結果的比較(K %)

样品号码	四苯硼鈉重量法 (%)	新 方 法 (%)	亚硝酸鈷鈉法 (%)	氯鉍酸法 (%)	新方法对亚硝酸鈷鈉法的相对誤差 (%)	新方法对氯鉍酸法的相对誤差 (%)
101	39.07	38.49	38.62		-0.34	
102	42.62	41.49	41.75		-0.62	
103	8.35	8.17	8.25		-0.97	
104	35.89	35.36	35.66	35.55	-0.84	-0.53
105	—	26.57	26.38	26.25	+0.72	+1.22
106	22.70	21.86	21.53	21.59	+1.53	+1.25
107	36.27	34.50	34.88	34.34	-1.09	+0.47
108*	54.22	—	52.27	52.19	—	—

* 108 号为純 KCl 的标准样品,含钾 52.44%。

根据上述比較試驗的結果,可知四苯硼鈉新容量法的分析結果与氯鉍酸法的結果基本符合,相对誤差最高的为 1.2%,一般为千分之几;与亚硝酸鈷鈉法的結果也基本符合,相对誤差最高的为 1.09%,一般也是千分之几;至于四苯硼鈉重量法的結果則一般偏高,与其他三种方法的結果不太符合。为了便于核对,特进行了一个标准样品的分析,所得結果也偏高,偏高的原因是由于在酸性溶液中进行沉淀的条件(包括加热的温度及放置的时间)不容易掌握。在文献中也提到了結果容易偏高的問題^[7]。这說明四苯硼鈉新方法的操作技术比老的重重量法易于掌握。

(四) 土壤全钾量分析的初步結果

土壤样品用碱熔法分解后,以热水溶解,調节至微碱性以除去 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 等离子,再調节至微酸性以除去 CO_3^{--} 离子,即可用本方法分析。然而滴定終点不如单纯钾盐分析时来得明确,其原因与土壤中含钾量較低有关。表 3 为土壤样品用新方法及亚硝酸鈷鈉法分析結果的对比。

(五) 其他离子干扰的可能性及其除去方法的試驗

根据 Sporek 等人的研究^[1],下列离子对四苯硼钾的沉淀无干扰:阳离子如 Ca^{++} 、

表 3 新方法用于土壤分析与亞硝酸鈉法之比較*(K_2O %)

样品号碼	土壤名称	亞硝酸鈉法(%)**	平均(%)	新方法(%)	平均(%)	相对誤差(%)
2	溫 岭 青紫埤粘土	2.30	2.26	2.36	2.36	+4.42
		2.33		2.33		
		2.16		2.39		
3	华家池 小粉土(1)	1.58	1.59	1.59	1.59	±0.00
		1.59				
4	餘 姚 青 紫 泥	2.71	2.63	2.73	2.69	+2.28
		2.59		2.70		
		2.59		2.64		
5	紹兴岭江 黄斑埤(1)	2.03	2.04	2.05	2.05	+0.49
		2.04		2.11		
				2.00		
6	紹兴岭江 黄斑埤(2)	2.01	2.05	2.17	2.17	+5.85
		2.08		2.18		
				2.15		
7	华家池 小粉土(2)	1.72	1.76	1.88	1.87	+6.25
		1.79		1.85		
				1.88		
8	德 清 油 灰 土	2.48	2.41	2.39	2.41	±0.00
		2.36		2.39		
		2.40		2.45		
9	瑞 安 白 石 泥	3.22	3.23	3.20	3.20	-0.93
		3.24		3.20		
10	紹兴东湖 黄 斑 埤	2.25	2.21	2.36	2.37	+7.24
		2.24		2.38		
		2.14		2.37		

* 第 1 号样品为紅壤,由于含鉀量过低,用新方法未能得到正确的分析結果。

** 亞硝酸鈉法的結果均已乘以校正系数 1.089 校正过,此系根据与样品分析同时分析的 4 份标准氯化鉀 (23.55 毫克 K_2O) 的分析結果 (21.62; 21.68; 21.81; 21.41 毫克 K_2O , 平均为 21.63 毫克 K_2O) 求得。校正系数 = $23.55/21.63 = 1.089$ 。

Mg^{++} 、 Al^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 、 Ba^{++} 、 Sr^{++} 、 Cd^{++} 、 Cr^{+++} 、 Co^{++} 、 Cu^{++} 、 Pb^{++} 、 Ni^{++} 、 Sn^{++} 、 Sn^{++} 、 Ti^{+++} 、 Zn^{++} 、 UO_2^+ ，阴离子如 SO_4^- 及 NO_3^- 。下列离子可与四苯硼鈉試剂生成沉淀： NH_4^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Tb^+ 、 Hg^{++} 。

由于分析方法有所改变,特别是所用指示剂不同,故再对一般样品中(鉀肥及土壤)可能存在的或可能作为試剂而加入的一些主要离子进行干扰可能性及除去方法的試驗。試驗时,在一定量純鉀盐中加入 5—20 倍量的某种离子,然后用新方法进行回收率的測定,并观察測定的过程,試驗結果如表 4 所示。

表 4 各种离子对新方法的影响*

离子种类	影响情况
Na ⁺	高至鉀含量的 20 倍对鉀的分析結果及指示剂的应用均无影响
Mg ⁺⁺	同上
Ca ⁺⁺	同上
Al ⁺⁺⁺	同上
Mn ⁺⁺	对鉀的沉淀过程无影响,但与指示剂生成棕黑色沉淀
Fe ⁺⁺⁺	对鉀的沉淀过程无影响,但与指示剂生成黄棕色沉淀,溶液本身亦呈色
SO ₄ ⁻	高至鉀含量的 20 倍对鉀的分析結果及指示剂的应用均无影响
Cl ⁻	同上
PO ₄ ⁻	同上
NO ₃ ⁻	同上
NO ₂ ⁻	使 NH ₄ Cl 标准溶液的滴定用量偏低,溶液本身呈淡黄色
CO ₃ ⁻	使 NH ₄ Cl 标准溶液的滴定用量低得很多

* 干扰离子試驗时所用的盐类,阳离子部分为: NaNO₃, MgCl₂, CaCl₂, Al(NO₃)₃, MnSO₄, FeCl₃; 阴离子部分均用其鈉盐。

由上述試驗可知阳离子中 Mn⁺⁺ 及 Fe⁺⁺⁺ 的存在对指示剂应用有干扰。阴离子中 CO₃⁻ (包括 HCO₃⁻) 及 NO₂⁻ 的存在对分析有影响。这二种阴离子可能与四苯硼鈉試剂形成可溶性絡合物,因而滴定終点提前达到,其中 CO₃⁻ 离子的影响特別大。

Mn⁺⁺、Fe⁺⁺⁺ 二种离子的消除可在溶液中加入溴水数滴煮沸后調节至微碱性,过滤。再調节至微酸性即可除去 CO₃⁻ 离子。NO₂⁻ 离子不应作为試剂加入,样品中一般不会含有。

NH₄⁺ 离子与 K⁺ 离子有同样的沉淀反应。样品应先进行 NH₄⁺ 离子的定性檢驗。倘 NH₄⁺ 离子存在,样品应进行灼燒。先除尽 NH₄⁺ 离子,再进行分析。

分 析 方 法

1. 样品处理: (1) 水溶性鉀盐: 先用少量样品檢驗 NH₄⁺、Fe⁺⁺⁺、Mn⁺⁺ 及 CO₃⁻ 离子是否存在。前三种离子仅須用鈉氏試剂檢驗之,后一种可用稀酸檢驗之。倘有这些离子中的一种或数种存在,用上面所述的方法除去之,然后将一定量的样品配成一定体积的溶液。

(2) 土壤: 称取 2 克土用 Na₂CO₃ 熔化^[1], 熔块溶于热水。用 H₂SO₄ 調节至微碱性,沉淀三价阳离子。过滤洗滌。然后調节至微酸性,除去 CO₃⁻。在 100 毫升容量瓶中稀释并校正到刻度。根据我們的試驗結果,如此配制的溶液中已无 NH₄⁺、Fe⁺⁺⁺、Mn⁺⁺、CO₃⁻ 等离子的存在。

2. 分析过程: 吸取 25 毫升上述供試溶液(如含鉀低于 10 毫克左右,吸取 50 或 100 毫升浓缩至約 25 毫升),放在 100 毫升錐形瓶中,准确地加入 10 毫升四苯硼鈉标准液,輕微振搖后即可用 0.1 N NH₄Cl 标准液进行回滴,以鈉氏試剂为外用指示剂,至沾出一滴溶液放在白磁板上,加鈉氏試剂一滴,呈淡黄色时即达反应終点,重复滴定数次,取其平均值。

滴定溶液最終體積以 25—50 毫升左右為宜，其中含鉀以 10—20 毫克左右為宜，含鉀過少則分析的相對誤差增大。含鉀更多則須加入更多的四苯硼鈉標準液。滴定結果的準確性不受一般室溫範圍內溫度變化的影響。

為了更易于掌握滴定終點，對於含量範圍不甚明確的樣品溶液可先進行一次約測，然後再進行精確測定，則滴定過程只須進行 3—4 次檢驗即可準確掌握滴定終點。接近終點時溶液中含多餘的試劑甚少，每次檢查終點時僅需取出 1/50 毫升的溶液，對終點檢查並無影響¹⁾。

3. 結果計算：原樣品中含鉀的百分數可用下式計算之：

$$K \% = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2)}{W} \times 0.0391 \times A \times 100$$

式中， N_1 為四苯硼鈉標準液的當量濃度； V_1 為四苯硼鈉標準液的用量（毫升）； N_2 為 NH_4Cl 標準液的當量濃度； V_2 為 NH_4Cl 標準液的滴定用量（毫升）； W 為樣品的烘乾重（克）； A 為樣品配製成溶液的稀釋倍數；0.0391 為鉀的毫克當量值。

結 論 及 討 論

設計了四苯硼鈉分析鉀的新容量法，進行了回收率測定並與其他各種方法作了对比試驗。試驗結果可以歸納為下述幾點：

1. 用純 KCl 樣品為標準進行回收率測定，回收率為 99.2% 至 101.5%，證明新方法可以應用。

2. 以可溶性鉀肥為材料與氯鉍酸法及亞硝酸鈷鈉法進行比較，所得結果均比較接近，但四苯硼鈉重量法的測定結果偏高。新方法的分析時間僅為其他三種方法的十分之一左右。

3. NH_4^+ 、 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 、 CO_3^- 等離子對新分析方法有干擾，這些離子可事前除去，其方法比較簡單。

4. 土壤鉀的測定也可用本方法進行，但其滴定終點比較難于掌握，因而分析誤差稍大，需增加滴定的重複次數。

5. 根據目前試驗的結果，作者認為本方法適宜於實際工作中對鉀肥等進行大批樣品的鉀分析之用。

6. 本方法的缺點有二：（1）靈敏度有一定限制，不適於含鉀很低的樣品（如土壤有效鉀）；（2）外用指示劑的使用技術須經過一段時間的熟練才能掌握好，對含量範圍不明确的樣品需進行一次約測，否則終點難以掌握。

參 考 文 獻

- [1] Янсон, Э. Ю. и А. Ф. Иевиньш: Успехи химии. 28, 180 (1959).
 [2] 曾兆民: 化学通报. 1961 年 6 期, 23—28.
 [3] Geilmann, W. W. Gebauhr: Z. Anal. Chem., 139, 161 (1953).
 [4] Sporek, K., A. F. Williams: Analyst. 80, 347 (1955).

1) 在接近終點時，溶液中 S. T. P. B 的濃度在 0.001 N 以下，設總共檢查終點 5 次，共取出溶液 1/10 毫升，共計取出 S. T. P. B 0.0001 個毫克當量以下，相當於 0.1 N NH_4Cl 標準溶液千分之一毫升以下。

- [5] Cluley, H. J.: *Analyst*, 80, 354 (1955).
[6] Rüdorff, W., H. Zannier: *Z. Anal. Chem.*, 137, 1 (1953), 140, 1 (1953).
Rüdorff, W., H. Zannier: *Angew. Chem.*, 66, 638 (1954).
[7] Иевиньш, А. Ф., Э. Ю. Гудрянице: *ЖАХ*, 9, 270 (1954).
[8] Flaschka, H., A. Holasek, A. Amin: *Z. Anal. Chem.*, 133, 161 (1953).
[9] Schall, E. D.: *Anal. Chem.*, 29, 1044 (1957).
[10] Pflaum, R. T., L. C. Howick: *Anal. Chem.*, 28, 1542 (1956).
[11] Geilmann, W., W. Gebauhr: *Z. Anal. Chem.*, 139, 161 (1953).
[12] А. А. 彼坚布尔斯基(陈家坊等译): *农业化学分析*. 科学出版社, 1955年。
[13] 索可洛夫(袁可能等译): *土壤的农业化学研究法*。
[14] 李庆达等: *土壤分析法*. 40—42, 科学出版社, 1958年。

A NEW VOLUMETRIC PROCEDURE OF SODIUM TETRAPHENYLBORON METHOD FOR THE DETERMINATION OF SOIL POTASSIUM

M. T. CHOW AND T. L. SEN

(Institute of Soil and Agricultural Chemistry, Agricultural Academy of Chekiang)

(SUMMARY)

Introduce a given quantity of standard sodium tetraphenylboron solution to the prepared sample solution to precipitate potassium, and the excess reagent is then titrated by a standard solution of ammonium chloride using Nessler's reagent as an outside indicator. Carbonate ions interfere. But this interference can be eliminated by acidifying the sample solution previously. Ferric and manganous ions form colored precipitates with the Nessler's reagent. They should be precipitated in slightly alkaline solution after oxidation.

The modified procedure of tetraphenylboron is suggested for the determination of total potassium of soils following Na_2CO_3 decomposition.