

# 温度滴定法测定复合肥中的钾离子浓度的研究

孙焕，李涛，陶玲，龚雁

（瑞士万通中国有限公司中心实验室，北京 100005）

摘要：钾元素是肥料的重要组成元素之一，植物体中的钾是酶的活化剂，可促进光合作用、糖代谢、脂肪代谢、蛋白质合成。复合肥中钾元素的检测可有效控制复合肥产品的质量。本研究选取合适的前处理方法并应用温度滴定法对复合肥中的钾离子进行了定量研究。该法测定复合肥中的钾离子以四苯硼钠与钾离子生成沉淀反应为基础，由于反应是放热反应，当滴定到等当点时，反应室的温度变化率最大，指示终点的到达。该方法具有操作简便、快速，灵敏度高优点，非常适合对复合肥中钾离子含量的监控。研究结果表明，使用温度滴定法和离子色谱法及四苯硼酸钾重量法测得的复合肥中钾离子含量一致，该方法准确度高，重现性好，回收率可达 97% 以上。

关键词：温度滴定；钾；等当点；复合肥

钾元素是肥料的三大重要组成元素之一，钾以离子状态存在于植物体中，是酶的活化剂，可促进光合作用、脂肪代谢、糖代谢、蛋白质合成，提高植物抗逆性、抗寒性、抗病和抗倒伏能力。适量施用钾肥，能促使谷物籽粒饱满，促使薯类等块根增大，水果、甘蔗等则能增加糖分，使稻麦等禾本科作物分蘖增多。目前，农业增产的 40% 依靠肥料<sup>[1]</sup>。因此，复合肥质量的优劣对农业生产的影响很大，复合肥中钾元素的检测可有效控制化肥产品的质量。

检测钾离子有 GB/T 8574-2002 规定的四苯硼酸钾重量法<sup>[2]</sup>、离子色谱法、火焰分光光度法和原子吸收分光光度法<sup>[3]</sup>。重量法因技术落后且有干扰沉淀物质已逐渐淘汰，而离子色谱法、火焰分光光度法和原子吸收法检测钾离子，仪器对试样的前处理要求较高且仪器昂贵，不利于推广。本研究仍以四苯硼钠和钾离子生成沉淀反应为基础，采用新型的温度滴定法测定复合肥中的钾离子，旨在开辟一条检测钾离子的新途径。

温度滴定是一种新的物理化学分析方法。近年来，温度滴定作为化学分析方法或化学热力学研究手段获得迅速发展，正引起国内外化学从业者的关注。众所周知，任何化学反应总伴随着热效应，或是放热，或是吸热，而且热效应与反应物的浓度有关。温度滴定就是基于测量化学反应体系的温度变化，或以温度变化来指示反应的起始态和终态，因而确定待测组份含量的一种容量分析方法。与此同时，对滴定曲线的解析，可以得到滴定反应的完整的热力学数据，如  $\Delta G_0$ ， $\Delta H_0$ ， $\Delta S_0$  等，有助于反应的热力学研究<sup>[4]</sup>。温度滴定法具有快速、准确、便于自动化的优点。与电位滴定方法比较，由于作为测量器件的温度传感器是惰性的，

它不显示试样成分参与反应的结果。此外，该方法无试样特性，如离子强度或溶剂等不干扰滴定反应，还可以操作有色溶液、浆液或胶体溶液等。温度滴定法检测复合肥中的钾离子操作简便、快速、准确和干扰小，仅数分钟可完成一次样品的分析。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

在中性和弱碱性介质中，四苯硼钠溶液可与钾离子发生反应生成难溶于水的白色沉淀四苯硼钾。反应方程式为： $K^+ + [B(C_6H_5)_4]^- = K[B(C_6H_5)_4] \downarrow$ 。由于是放热反应，随着滴定的进行，反应瓶中反应液的温度升高。通过玻璃电极将滴定过程产生的温度变化转变成电流变化，反应结束时，温度的变化率突然减小，并出现转折点，该转折点即为滴定终点。

### 1.2 仪器：

Metrohm 859 温度滴定仪（带温度电极，瑞士万通公司）；Metrohm 850 离子色谱仪（配备电导检测器、英蓝超滤系统、magIC Net 工作站，瑞士万通公司）；Dosino 加液驱动器；10mL 加液单元；超纯水仪（英国 Elga 公司）；Sartorius BT 224S 型电子天平；电加热板（乐博科技有限公司）；9036A 型干燥箱（上海精宏实验设备有限公司）。

### 1.3 试剂

四苯硼钠溶液：0.2871mol/L（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），现用现配；氢氧化钠溶液：400 g/L（BIO BASIC INC.）；氯化钾（基准级，广东西陇化工厂）；乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液：40g/L（分析纯，国药集团化学试剂有限公司）；酚酞指示剂：10 g/L（北京瀛海精细化工厂）。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 滴定剂四苯硼钠的标定

精确称取经105℃、2h烘干后的基准级KCl 1.0036g，用蒸馏水溶解，定容至100mL。分别移取2mL、4mL、6mL、8mL、10mL KCl标准溶液，分别补加18mL、16mL、14mL、12mL、10mL蒸馏水，用配制好的四苯硼钠溶液进行滴定，分别记录下滴定终点体积。以滴加的KCl毫摩尔数为横坐标，以消耗的四苯硼钠体积为纵坐标，做一条线性回归曲线。四苯硼钠的浓度为这条曲线斜率的倒数。

#### 1.4.2 试样处理步骤

用烧杯称取 25g 复合肥样品，加入适量水，加入 2 滴酚酞指示剂、20ml 40g/L EDTA 溶液，逐滴加入 10 mol/l 氢氧化钠溶液、在电热板上加热煮沸，至红色出现，再过量 1mL，冷却后定容至 500mL，过滤，弃去初滤液，待用。取出一定体积经处理后的试样于滴定杯中，

加入 10ml 蒸馏水，用标定后的四苯硼钠溶液滴定，消耗的四苯硼钠溶液的体积用于计算复合肥中的  $K^+$  浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件的优化

由于四苯硼钠不稳定，在水溶液中逐渐分解而浑浊，实验中的四苯硼钠溶液要现用现配。化肥中的  $NH_4^+$  对四苯硼钠滴定  $K^+$  有干扰，应在滴定前加入氢氧化钠溶液消除干扰。如果样品中有  $Rb^+$  和  $Cs^+$  的干扰，应用 EDTA 溶液络合，消除干扰。由于复合肥样品中  $Rb^+$  和  $Cs^+$  含量极微，可忽略。

### 2.2 过滤系数的优化

温度滴定软件采用功能强、以过滤系数为变量的数字平滑算法函数，可使等当点漂移最小化。当然，漂移是不可避免的。对于高精度的优化，该漂移也要考虑在内，应该考虑过滤系数对等当点的影响<sup>[5]</sup>。

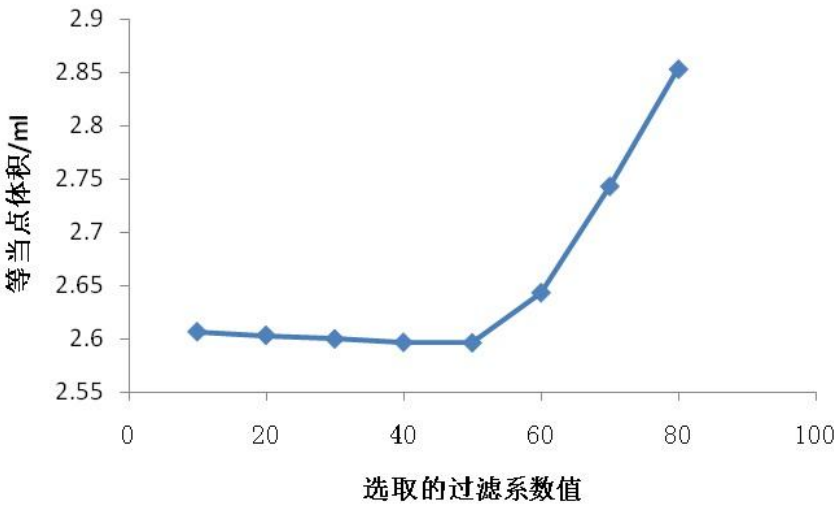


图 1 过滤系数的影响

对于四苯硼钠溶液滴定复合肥中  $K^+$  的实验，我们选取过滤系数分别为 10、20、30、40、50、60、70、80、90 进行考察。由图 1 可知，优化的过滤系数为 30 时，等当点体积比较稳定。

### 2.3 滴定曲线

温度滴定曲线又称为热谱图，它是在滴定反应过程中，以滴定剂的加入体积(V)为横坐标，以反应体系的温度(T)为Y1轴纵坐标，以温度变化的二阶导数(ERC)为Y2轴纵坐标绘制的V-T- ERC曲线。以四苯硼钠溶液滴定复合肥中的钾离子曲线如图2所示，由图2可以看出，该反应为放热反应，当持续加入四苯硼钠滴定剂到待测物中，体系的温度逐渐升高，当

滴定到等当点EP1时，反应体系的温度有降低的趋势，获得尖锐而对称的二阶导数峰，此点为精确定位折点。

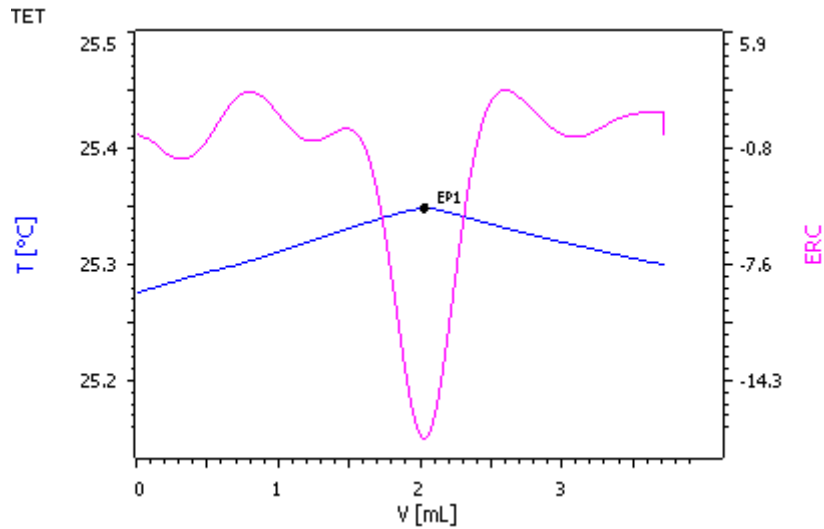


图2 四苯硼钠滴定曲线

#### 2.4 四苯硼钠滴定剂浓度的标定结果和方法空白测量

温度滴定是恒速滴定，有恒定热量的释放和吸收，也就是在等当点前或多或少有恒速温度变化。理想情况下，滴定过程中，溶液的温度值即刻被传送到软件，并立刻处理完毕。实际上不会有这种理想情况，溶液温度变化的采集、计算需要一定的时间。由于以恒速滴加，温度信息传达及处理的时间滞后可以表述为一定体积的滴定剂。对于给定的滴定条件，该误差为一个常数，即滴定方法空白值。配制一系列经标定好的 KCl 标准梯度溶液，使用四苯硼钠溶液进行滴定。将消耗的 KCl 物质的量 (mmol) 对消耗的四苯硼钠溶液等当点的体积 (ml) 作图。该方法的空白值，即为用所测得的滴定数据作线性回归的 Y 轴截距。

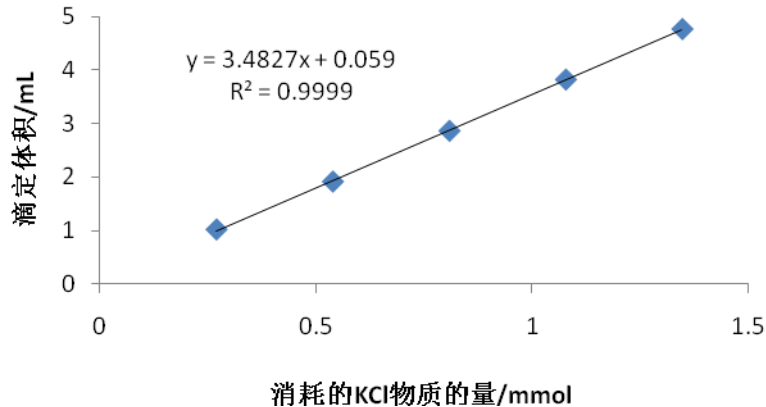


图3 四苯硼钠滴定剂的标定曲线

从图3中可以计算出， $C_{\text{四苯硼钠}} = 1/3.4827 = 0.2871 \text{ mol/L}$ ，空白值即y轴截距0.059ml。

#### 2.5 方法精密度测试

取处理后的复合肥样品10mL，用标定过的四苯硼钠溶液连续滴定六次，所得滴定数据如表1：

表1		精密度结果		
序列号	滴定体积（mL）	样品中K <sup>+</sup> 含量（mg/g）	平均值（mg/g）	RSD(%)
1	2.6067	57.05	56.80	0.32
2	2.6000	56.90		
3	2.5967	56.83		
4	2.5967	56.83		
5	2.5833	56.53		
6	2.5900	56.68		

由表1可知，使用四苯硼钠溶液温度滴定K<sup>+</sup>，RSD在1%以内，说明该方法的重现性较好。经验证，使用温度滴定法和离子色谱法测得的复合肥中钾离子含量一致。

2.6 样品加标回收率实验结果

分别准确量取处理后的复合肥样品2mL、4mL、6mL、8mL、10mL，根据样品中的实际K<sup>+</sup>含量进行100%的加标实验，所得回收率数据如表2：

表2		回收率实验结果				
序列号	样品体积(mL)	样品中K含量(mg)	加标量(mg)	测定量(mg)	回收率(%)	RSD(%)
1	2	5.704	5.018	10.61	98.96	0.80
2	4	11.41	10.04	20.98	97.81	
3	6	17.11	15.05	31.86	99.07	
4	8	22.82	20.07	41.84	97.55	
5	10	28.52	25.09	52.23	97.43	

由表2可知，该方法的一组加标回收率均在97%以上。

2.7 离子色谱法及四苯硼酸钾重量法对K离子检测的确认

将前处理好的复合肥样品，用蒸馏水稀释300倍，经0.2μ m水相膜过滤后，用Metrohm 850型离子色谱仪进样分析，标准曲线法定量，用离子色谱法验证温度滴定法检测复合肥中K离子的检测结果。同时按照GB /T 8574—2002四苯硼酸钾重量法验证钾离子的含量，检测结果如表3所示。

表3 离子色谱法和四苯硼酸钾重量法检测K<sup>+</sup>离子的数据

方法	序列号	样品中K <sup>+</sup> 含量 (mg/g)	平均值 (mg/g)
离子色谱法	1	56.91	56.94
	2	56.96	
四苯硼酸钾重量法	3	56.86	56.83
	4	56.82	

由表3可知, 离子色谱法、四苯硼酸钾重量法和温度滴定法检测复合肥中的K<sup>+</sup>离子的结果吻合, 方法可靠。

## 2.8 市售样品检测结果

在市场上随机购买了四种复合肥产品, 使用该温度滴定法进行K<sup>+</sup>离子含量的检测, 检测结果如表4所示。该结果与样品提供单位的测定结果符合。这样的结果进一步证明了, 基于温度滴定的新方法可以在实际样品测定中起到较好的效果。

表4 市售样品检测结果及标准值对照表

样品号	检测结果 (mg/g)	样品标准值 (mg/g)
1	170.3	170
2	157.3	157
3	42.69	42
4	42.30	42

## 3 结论

本研究采用温度滴定法对复合肥中的钾离子进行了定量分析。与传统方法相比, 温度滴定法测定复合肥中的钾离子操作简单, 大大提高了工作效率, 适合大批量样品的连续分析; 此外, 该方法测定准确, 重现性好, 回收率可达 97%以上。温度滴定法测定钾离子可以有效监控复合肥的质量。

## 参考文献

- [1]张传斌, 娄玉洁.化肥质量提高的途径.中国质量技术监督,2006,7:39
- [2]GB /T 8574-2002 《复混肥料中钾含量的测定 四苯硼酸钾重量法》
- [3]刘长风, 林志锋. 肥料中氮、磷、钾的检测方法与实践经验.磷肥和复肥,2009,24(1):76-77
- [4]巴特爾著, 翟宗金译.温度滴定法. [联邦德国J], 北京:科学出版社,1986:69-72
- [5] L S Bark, S M Bark . Thermometric Titrimetry Pergamon Press , J. Anal. Chem.1969:43-46