

三元体系 $\text{KCl-CsCl-H}_2\text{O}$ 中钾铯分析方法的探究

李红霞,张高峰

(内蒙古科技大学包头师范学院 化学学院,内蒙古 包头 014030)

摘要:研究比较了重量法和烘干法测定氯化钾、氯化铯单盐以及混合溶液浓度的准确性.得出对于单盐溶液,氯化银重量法、四苯硼钠重量法和烘干法均能相对准确地测定其浓度;对于混合溶液,烘干法与重量法相比更加准确;研究表明烘干法更适于三元体系 $\text{KCl-CsCl-H}_2\text{O}$ 中钾铯含量的准确测定.

关键词:氯化钾;氯化铯;四苯硼钠重量法;氯化银重量法;烘干法

中图分类号:O413

文献标志码:A

铯是稀有轻碱金属,铯及其化合物具有独特的性能,在发展尖端技术和民用工业起着越来越重要的作用,在现代高科技领域具有广泛的应用前景.青海柴达木盆地盐湖卤水中含有丰富的铯资源^[1],然而钾铯资源常伴生,三元体系 $\text{KCl-CsCl-H}_2\text{O}$ 是复杂盐湖卤水中一个重要的次级子体系,为实现 KCl 和 CsCl 的分离,需构筑该三元体系 $\text{KCl-CsCl-H}_2\text{O}$ 的多温相图,而相图数据的准确获得必先探究测定离子浓度精确的分析方法.由于钾铯是同族元素,性质极为相似,测定混合溶液中二者离子准确浓度比较困难.

冉广芬等^[2-3]报道了钾离子浓度的测定方法,有经典的四苯硼化钠重量法、四苯硼钠季铵盐容量法以及各类仪器分析法;芮燕辉等^[4]报道了采用多道能谱仪快速测定卤水中钾离子浓度的方法.蒋育澄等^[5]报道了铯离子的主要分析方法有四苯硼化钠、高氯酸盐等重量法以及各类仪器分析法.刘泽宇^[6]总结并比较了铯离子浓度测定的各类化学分析法和仪器分析法的优劣.重量法的测定结果最准确,但耗时耗力;容量法和仪器分析法的准确度低于重量法,但省时省力.阳海堂等^[7-8]报道了利用烘干法分析含有大量 NH_4Cl 存在时水盐体系中 LiCl 的含量,可得到与 AgCl 重量法一致的结果,方法准确,操作简单.张永明等^[9]报道了钾铯共存时采用原子吸收分光光度计法测定,由于仪器分析法较重量法测钾、铯单盐误差较大,那么测混合盐误差也会较大.经文献调研未发现有关于钾铯共存时化学分析法的报道,本文拟选用重量法和烘干法两种方法进行探究,以获得准确的钾铯共存时离子分析方法,为下一步三元体系 $\text{KCl-CsCl-H}_2\text{O}$ 相图数据的准确测定提供方法依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

KCl :分析纯(AR)试剂,经两次重结晶,提纯后纯度为 99.99%(质量分数); CsCl :分析纯(AR)试剂; AgNO_3 溶液:0.1 mol/L,称取 16.99 g AgNO_3 (AR)试剂加入 300 mL 水溶解,溶解后过滤,再定容至 1 000 mL 容量瓶中,转移至棕色瓶中储存; HNO_3 :0.01 mol/L,量取 0.63 mL 浓 HNO_3 ,加入 300 mL 水稀释,再定容至 1 000 mL 容量瓶中; $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液:30 g/L,称取 30 g $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (AR)溶解于 980 g 水中搅拌溶解,向溶液中加入 4 mL 的 4 mol/L NaOH 溶液继续搅拌 20 min 左右,用 2 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)溶于 20 g 水,充分搅拌溶解后,加入溶液中继续搅拌,转入棕色瓶中静置,用前过滤,滤液澄清方可使用^[10];HAC 缓冲

收稿日期:2018-09-18;修回日期:2018-11-08.

基金项目:国家自然科学基金(21868023);内蒙古自然科学基金(2017BS0201).

作者简介(通信作者):李红霞(1985—),女,内蒙古包头市人,内蒙古科技大学包头师范学院讲师,博士,研究方向为溶液化学与相化学,资源的分离与提取,E-mail: hongxia_li@126.com.

液:取 10 mL 冰醋酸(AR)溶于 1 L 水中,摇匀;实验用水均为二次蒸馏水,电导率 $\leq 1.2 \times 10^{-4}$ S/m.

ISO-9001 型电子天平(北京赛多利斯公司, $d = \pm 0.000$ 1 g);质量滴定瓶;称量瓶;全封闭调温万用炉(天津市中环实验电炉有限公司).

1.2 实验步骤

1.2.1 溶液配制

KCl 单盐溶液配制:用电子天平称取 210.00 g 两次重结晶后的氯化钾固体于烧杯中,加入 790.00 g 蒸馏水,搅拌,配制成质量分数为 21.00% 的 KCl 溶液,之后转移到容量瓶中.

CsCl 单盐溶液配制:用电子天平称取 58.67 g 氯化铯固体(AR)于烧杯中,加入 41.33 g 蒸馏水,搅拌,配制成质量分数为 58.67% 的 CsCl 溶液,之后转移到容量瓶中.

混合溶液配制:依据孙海霞等^[11]模型预测的三元体系 KCl-CsCl-H₂O 在 298.15 K 下的相图数据可获得物质的量之比 $Y_B [Y_B = n(\text{KCl}) : n(\text{CsCl})]$ 在 0.1 至 18 区间内的相图区域,选取 5 组 Y_B , 计算并且准确称量已知质量分数的 KCl 和 CsCl 的单盐溶液,欲配制的 5 组 Y_B 分别为 17.0、12.0、8.0、3.0、0.1 的标准混合溶液.

1.2.2 四苯硼钠重量法分析阳离子

取样和稀释:用质量滴定瓶^[12-13]准确称取适量 1.2.1 节中配制的单盐溶液(根据经验,溶液的取样量应使生成的四苯硼盐沉淀在 0.7 g 左右为宜)于 150 mL 烧杯中,为保证实验精度,选择 3 个平行样,烧杯中有玻璃棒并用表面皿盖住,然后向烧杯中加水稀释至 20 mL,再滴加酸碱指示剂甲基红 1 滴,并用 0.05 mol/L HCl 溶液调至酸性,再滴加 HAC 缓冲溶液 1 mL^[14].

沉淀和转移:在不断搅拌下,缓慢加入稍过量的 30 g/L NaB(C₆H₅)₄ 溶液,沉淀放置 10 min,用已恒重的 G4 坩埚抽滤,并以 1 : 30 $[V(\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4) : V(\text{水})]$ 的 30 g/L 的 NaB(C₆H₅)₄ 溶液转移和洗涤沉淀.

烘干和称量:抽滤完全之后,将装有沉淀的坩埚放置于 120 °C 的烘箱中干燥恒重.

混合溶液中阳离子分析方法和单盐溶液阳离子分析方法完全相同.

1.2.3 氯化银重量法分析阴离子

取样和稀释:用质量滴定瓶^[12]准确称取适量 1.2.1 节中配制的单盐溶液(根据经验,溶液的取样量应使生成的氯化银沉淀在 0.7 g 左右为宜)于 400 mL 烧杯中,为保证实验精度,选择 3 个平行样,烧杯中有玻璃棒并用表面皿盖住.向烧杯中加水将样品稀释至 150 mL,然后向烧杯中加入 0.5 mL HNO₃.

沉淀和转移:在弱光条件下,向冷溶液中缓慢加入 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 溶液,并不停搅拌(加入 AgNO₃ 应当稍过量).水浴加热悬浮液至沸腾,同时连续搅拌,并保持在近沸腾状态下直至沉淀凝结,上层液澄清后,加入几滴 AgNO₃ 溶液到上层清液中,如果没有进一步沉淀产生,说明沉淀完全,如果上层清液产生浑浊,说明 Cl⁻ 尚未沉淀完全,需要继续加入 AgNO₃ 溶液直至 Cl⁻ 沉淀完全.沉淀完全后,将烧杯放在黑暗处静置 1 h.然后用 0.01 mol/L HNO₃ 将沉淀转移至经 140 °C 条件下精确恒重后的 4# 砂芯坩埚中,在沉淀转移接近完全的时候,用沉淀刷转移黏附在烧杯上的微量沉淀,以保证沉淀完全转移.最后用 0.01 mol/L HNO₃ 多次清洗加入到坩埚中的沉淀,直到洗出液滴加 0.1 mol/L HCl 后不变混浊为止^[14-15].

烘干和称量:将装有沉淀的坩埚放在 140 °C 的烘箱中干燥 1 h,之后置于干燥器中冷却 1 h 至室温后准确称重.

混合溶液中阴离子分析方法和单盐溶液阴离子分析方法完全相同.

1.2.4 烘干法

用质量滴定瓶准确称取一定量 1.2.1 节中配制的单盐溶液于已恒重的称量瓶中,之后将称量瓶开盖,放在温度约 70 °C 的电炉上烘干,待有晶膜出现时摇晃称量瓶,直至溶液水分蒸干;之后转移至 140 °C 的烘箱中继续烘 3 h,取出放在干燥器中冷却至室温称重,重复上述操作直至恒重,计算出已恒重的干盐质量.

混合溶液中干盐质量的分析方法和单盐溶液中干盐质量的分析方法完全相同.

1.3 混合溶液组分含量的计算

用 1.2.2 节中所描述的四苯硼钠重量法分析 1.2.1 节中配制的混合溶液中的阳离子,称取一定量的混合溶液,设混合溶液中含 KCl 和 CsCl 的物质的量分别为 x 和 y , 单位为 mol, 则二者具有如下关系:

$$xM_1 + yM_2 = W_1, \quad (1)$$

其中, M_1 为 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 的相对分子质量, M_2 为 $\text{CsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 的相对分子质量, 单位为 g/mol , W_1 为 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 和 $\text{CsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 沉淀的总质量, 单位为 g .

用 1.2.3 节中所描述的氯化银重量法分析 1.2.1 节中配制的混合溶液中的氯离子, 称取上述同样量的混合溶液, 则混合溶液中 KCl 和 CsCl 的物质的量分别为 x 和 y , 单位为 mol , 则二者具有另一关系:

$$(x+y)M_3 = W_2, \quad (2)$$

其中, M_3 为 AgCl 的相对分子质量, 单位为 g/mol , W_2 为 AgCl 沉淀的总质量, 单位为 g .

用 1.2.4 节中所描述的烘干法分析 1.2.1 节中配制的混合溶液中干盐质量, 称取上述同样量的混合溶液, 则混合溶液中 KCl 和 CsCl 的物质的量分别为 x 和 y , 单位为 mol , 则二者具有另一关系:

$$xM_4 + yM_5 = W_3, \quad (3)$$

其中, M_4 和 M_5 分别为 KCl 、 CsCl 的相对分子质量, 单位为 g/mol , W_3 为 KCl 和 CsCl 干盐的总质量, 单位为 g .

将重量法测定结果(1)式和(2)式联立求解, 即可得到 x 和 y 的值, 简称重量法; 将重量法和烘干法测定结果(2)式和(3)式联立求解, 同样可得到 x 和 y 的值, 简称烘干法; 通过实验时所称取混合溶液的质量即可计算出混合溶液中 KCl 和 CsCl 的质量分数.

2 结果与讨论

2.1 KCl 和 CsCl 单盐溶液的分析结果

采用 1.2.2、1.2.3 和 1.2.4 节中描述的分析方法分别对 1.2.1 节中配制的 KCl 和 CsCl 单盐溶液的质量分数进行了测定, 其测定结果见表 1 和表 2.

KCl 溶液质量分数的重量法测定结果: 氯化银重量法测定 Cl^- 质量分数的 3 组平行样间最大相对偏差为 0.5%, 其数据的平均值 21.14% 记作 Cl^- 的质量分数; 四苯硼钠重量法测定 K^+ 质量分数的 3 组平行样间最大相对偏差为 0.4%, 其数据的平均值 21.07% 记作 K^+ 的质量分数. 经比较发现上述阴阳离子测定结果的绝对误差为 0.07%, 即认为两种方法测定的结果都较准确, 因此取两者的平均值 21.11% 为最终 KCl 溶液的质量分数.

CsCl 溶液质量分数的重量法测定结果: 氯化银重量法测定 Cl^- 质量分数的 3 组平行样间最大相对偏差为 0.02%, 其数据的平均值 58.29% 记作 Cl^- 的质量分数; 四苯硼钠重量法测定 Cs^+ 质量分数的 3 组平行样间最大相对偏差为 0.2%, 其数据的平均值 57.83% 记作 Cs^+ 的质量分数. 经比较发现上述阴阳离子测定结果的绝对误差为 0.46%, 且阳离子平行样间的偏差也较大, 认为阴离子测定结果较准确, 因此取 58.29% 为最终 CsCl 溶液的质量分数.

KCl 和 CsCl 溶液质量分数的烘干法测定结果: KCl 溶液 2 组平行样的最大相对偏差为 0, 取二者的平均值 21.02% 记作 KCl 溶液的质量分数; CsCl 溶液 2 组平行样的最大相对偏差为 0.03%, 取二者的平均值 58.54% 记作 CsCl 溶液的质量分数. 经比较发现烘干法测定的结果与重量法测定的最终结果误差在 0.3% 以内, 由此可以说明, 烘干法和重量法都能较准确地测定 KCl 和 CsCl 单盐质量分数, 我们选取重量法测定的最终结果为上述单盐的质量分数.

表 1 KCl 和 CsCl 单盐溶液的重量法测定结果

Tab.1 Gravimetric determination results of the content of KCl and CsCl in pure solution

Solution	Silver chloride gravimetric method			Sodium tetraphenylboron gravimetric method		
	Found/%	Average/%	δ /%	Found/%	Average/%	δ /%
KCl	21.11			20.98		
	21.25	21.14	0.50	21.16	21.07	0.40
	21.05			21.08		
CsCl	58.28			57.81		
	58.29	58.29	0.02	57.92	57.83	0.20
	58.29			57.75		

注: δ : 平行样最大相对偏差 = $(|\text{平行样测定值} i - \text{平均值}|_{\max} / \text{平均值}) \times 100\%$.

表 2 KCl 和 CsCl 单盐浓度的重量法和烘干法测定结果的比较

Tab.2 Comparison of the Gravimetric and Drying methods with the concentration of the pure solution KCl and CsCl

Solution	Found by gravimetric method /%	Drying method/%			σ /%
		Found/%	Average/%	δ /%	
KCl	21.11	21.02	21.02	0.00	0.09
		21.02			
CsCl	58.29	58.55	58.54	0.03	0.25
		58.52			

注: δ :平行样最大相对偏差= $(|$ 平行样测定值 i -平均值 $|_{\max}/$ 平均值 $)\times 100\%$; σ :绝对误差= $|$ 重量法测定值 $-$ 烘干法平均值 $|$.

2.2 不同摩尔比下 KCl-CsCl 混合溶液的理论浓度

依据 1.2.1 中混合溶液的配制方法和 2.1 中测定的 KCl 和 CsCl 单盐溶液的质量分数,实际配制混合溶液中称取的各单盐溶液的质量,计算获得的各 Y_B 值以及混合后各单盐溶液的理论质量分数结果见表 3.

表 3 不同摩尔比下混合溶液的理论质量分数

Tab.3 Known mass of the mixture solution with different mole ration

Y_B	W(KCl)/g	W(CsCl)/g	Known mass concentration	
			KCl/%	CsCl/%
17.08	25.208 8	1.207 1	20.14	2.66
11.63	29.291 2	2.264 5	19.72	3.83
7.37	20.401 3	2.023 8	19.20	5.26
3.00	18.527 1	5.045 1	16.59	12.47
0.10	2.174 0	17.078 1	2.38	51.70

2.3 KCl-CsCl 混合溶液的分析结果

依据 1.3 节中描述的混合溶液组分含量的测定方法,分别获得了重量法和烘干法的测定结果,其结果见表 4.

表 4 混合溶液中 KCl 和 CsCl 质量分数分析结果

Tab.4 Analysis results of the content of KCl and CsCl in mixture solution

Y_B	Component	Known concentration/%	Gravimetric method/%	Drying method/%	$\sigma 1$ /%	$\sigma 2$ /%
17.08	KCl	20.14	19.27	20.78	0.87	0.64
	CsCl	2.66	4.85	2.66	2.19	0.00
11.63	KCl	19.72	18.47	19.54	1.25	0.18
	CsCl	3.83	6.50	4.20	2.67	0.37
7.37	KCl	19.20	18.32	19.13	0.88	0.07
	CsCl	5.26	7.18	5.52	1.92	0.26
3.00	KCl	16.59	15.74	16.61	0.85	0.02
	CsCl	12.47	14.25	12.82	1.78	0.35
0.10	KCl	2.38	2.64	2.90	0.26	0.52
	CsCl	51.70	50.67	51.59	1.03	0.11

注: $\sigma 1$:绝对误差 1= $|$ 重量法测定值 $-$ 理论质量分数 $|$; $\sigma 2$:绝对误差 2= $|$ 烘干法测定值 $-$ 理论质量分数 $|$.

经对比发现重量法测定结果与理论质量分数的绝对误差大于烘干法测定结果与理论质量分数的绝对误差,且重量法测定结果的绝对误差较大,结合 2.1 节中 CsCl 单盐溶液质量分数的测定中阳离子的分析结果偏差较大,可以判知在混合溶液质量分数的测定中,导致误差大的原因主要是由于混合阳离子的测定结果不太准确,四苯硼盐沉淀颗粒太小,不易转移和洗涤,且无法检验沉淀是否完全以及沉淀是否洗涤干净,所以很难准确地测定混合阳离子的含量.对于已知质量分数的混合溶液测定结果误差都较大,推知测定未知质量分数的混合溶液误差会更大,所以重量法测定 KCl-CsCl 混合溶液质量分数不适用,且实验操作流程复杂,费时费力;而烘干法操作简单,绝对误差小于 0.7%,适于三元体系 KCl-CsCl-H₂O 相图数据的准确测定.

3 结 论

本文采用重量法和烘干法分别探究了三元体系 $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ 中钾铯共存时的分析方法,得出重量法和烘干法均能准确地测定单盐溶液质量分数;而在测定不同摩尔比下已知质量分数的混合溶液时,重量法的测定结果误差较大,烘干法的误差较小,能准确地测定混合溶液的质量分数;因此烘干法适于三元体系 $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ 相图数据的准确测定,同时该方法可扩展到其他碱金属(除锂和铊外)氯化物三元水盐体系相图数据的测定中。

参 考 文 献

- [1] Guo L J, Tu L Y, Wang Y X, et al. Water Activity and Solubility Measurements and Model Simulation of the $\text{CsCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ Ternary System at 323.15 K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63: 483-487.
- [2] 冉广芬. 钾的检测方法及其应用[J]. *盐湖研究*, 2014, 26(3): 68-72.
- [3] 冉广芬, 马海州, 孟瑞英, 等. 四苯硼钠-季铵盐容量法快速测钾[J]. *盐湖研究*, 2009, 17(2): 39-42.
- [4] 芮燕辉, 任红伟, 王相明, 等. 一种卤水中钾离子含量的快速测定方法[J]. *盐湖研究*, 2018, 26(2): 48-51.
- [5] 蒋育澄, 岳涛, 高世扬, 等. 重稀碱金属铷和铯的分离分析方法进展[J]. *稀有金属*, 2002, 26(4): 299-303.
- [6] 刘泽宇. 铯的溶剂萃取及富集分离方法研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2018.
- [7] 阳海棠, 曾德文, 周红艳. 大量 NH_4Cl 存在的水盐体系中测定 LiCl 含量的分析方法研究[J]. *盐湖研究*, 2010, 18(3): 35-38.
- [8] Yang H T, Zeng D W, Zhou H Y. Solubility of the Ternary System $\text{LiCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56: 1096-1104.
- [9] 张永明, 刘成林, 马黎春, 等. 50 °C $\text{KCl}-\text{RbCl}/\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系等温相平衡研究[J]. *盐湖研究*, 2013, 21(3): 56-64.
- [10] 司学兵, 高云龙. 四苯硼酸钠重量法测钾含量方法的改进[J]. *安徽化工*, 2002(4): 46-47.
- [11] 孙海霞, 曹红翠, 保英莲, 等. 基于 Pitzer 模型的 25 °C $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度预测研究[J]. *西南民族大学学报*, 2014, 40(1): 2-3.
- [12] 李红霞, 董欧阳, 姚燕, 等. 质量滴定分析方法及其应用[J]. *盐湖研究*, 2011, 19(3): 31-36.
- [13] 李红霞. 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 及其子体系 $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 多温相平衡研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2014.
- [14] 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: 科学出版社, 1988: 47-52.
- [15] Kolthoff I M, Sandell E B. Quantitative chemical analysis[M]. London: The Macmillan Company, 1969: 580-587.

The analyzing methods of potassium and cesium in the ternary system $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$

Li Hongxia, Zhang Gaofeng

(College of Chemistry, Baotou Teachers' College, University of Science and Technology of The Inner Mongol, Baotou 014030, China)

Abstract: The accuracy with the concentration of the pure solution and the mixture solution of potassium chloride and cesium chloride determined by gravimetric method and drying method were mainly studied and compared. For the pure solution, the gravimetric method and drying method both can determine the concentration relatively accurately; while for the mixture solution, the results determined by drying method are more accurate than that by gravimetric method; the research shows that the drying method is more suitable for the determination of concentration of potassium and cesium in the ternary system $\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: potassium chloride; cesium chloride; sodium tetraphenylboron gravimetric method; silver chloride gravimetric method; drying method

[责任编辑 赵晓华 陈留院]