

络合掩蔽-离子色谱法测定氯亚钯酸中硝酸根

苏琳琳, 左 川, 张 思, 李 玲, 刘 俊, 许明明, 陈洪来, 侯文明*

(贵研化学材料(云南)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 建立了络合掩蔽-离子色谱法, 测定氯亚钯酸(H_2PdCl_4)溶液中的硝酸根含量。用乙二胺(en)将阴离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 转化为 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ 阳离子, 用银柱除氯, 避免大量氯离子拖尾影响阴离子的测定。采用高容量阴离子色谱柱, 以 5-15-35-5 mmol/L KOH 在线梯度淋洗, 抑制电导检测氯亚钯酸中的硝酸根含量。结果表明, 常见阴离子对测定结果无干扰, 方法在 0.05~4.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内有良好的线性关系, 相对标准偏差为 0.8%~3.4%, 加标回收率为 93%~110%, 满足产品质量检测要求。

关键词: 分析化学; 离子色谱; 络合掩蔽; 梯度淋洗

中图分类号: O657.7⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0051-05

Determination of nitrate content in chloropalladous acid solution by complex masking – ion chromatography

SU Lin-lin, ZUO Chuan, ZHANG Si, LI Ling, LIU Jun, XU Ming-ming, CHEN Hong-lai, HOU Wen-ming*

(Sino-Platinum Metals Chemical (Yunnan) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for
Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: A method for the detection of nitrate in H_2PdCl_4 by complex masking-ion chromatography was established. The anionic PdCl_4^{2-} was first converted to $\text{Pd}(\text{en})_2^{2+}$ cations with ethylenediamine (en). A silver column were used to eliminate chlorine, so as to avoid the trailing effect caused by a large amount of chloride ion. A high capacity anion chromatographic column was selected for the determination of nitrate in chloropalladium acid with 5-15-35-5 mmol/L KOH as on-line gradient elution. The results showed that the common anions did not interfere with the determination results, and the method had a good linear relationship in the concentration range of 0.05~4.0 $\mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation was 0.8%~3.4% while the spiked recovery ranged from 93% to 110%. The established method can meet the requirements of the quality testing for H_2PdCl_4 .

Key words: analytical chemistry; ion chromatography (IC); complexation masking; gradient elution

氯亚钯酸(H_2PdCl_4)溶液是二氯化钯的盐酸溶液, 是贵金属钯最重要的氯络合物, 仅存在于溶液中, 当溶液蒸发至干时又转化为二氯化钯^[1]。它是一种非常重要的工业材料, 广泛用在汽车、催化、电镀、有机合成、制药等方面^[2-4]。氯亚钯酸中的硝酸根含量是产品品质的一项重要指标, 生产上通过赶硝来除去其中的氮氧化物, 一般要求硝酸根含量

要控制在 100×10^{-6} 以内。以往对钯化合物产品的分析往往局限于其中钯含量和其他金属杂质的分析, 对产品中的阴离子杂质关注度不高, 也很少去研究更好的阴离子检测方法, 近几年随着相关行业的发展, 下游客户越来越关注贵金属化合物产品中阴离子含量的检测, 要求越来越高, 也促进了相关检测方法的研究。

收稿日期: 2022-04-26

基金项目: 国家工信部科[2018]31 号 2018-0536T-YS

第一作者: 苏琳琳, 女, 硕士, 高级工程师。研究方向: 贵金属化学与分析。E-mail: sulin@ipm.com.cn

*通信作者: 侯文明, 男, 高级工程师。研究方向: 贵金属化学。E-mail: hwm@ipm.com.cn

离子色谱法^[5]是一种分析无机阴阳离子、有机阴阳离子的高效分离检测技术,具有简单、快速、灵敏度高特点^[6-8]。随着离子色谱分析技术的发展,可以用离子色谱法测定的样品越来越多,这些样品的种类繁多、组成及浓度复杂、物理形态多变,样品的预处理方式很关键。离子色谱法的预处理主要有化学反应基体消除法、萃取法、化学提取法、膜处理法、分解处理法等典型的预处理方法^[9-12]。文献[2]中介绍了硫酸钯中的硝酸根测定方法,但氯亚钯酸跟硫酸钯的性质不同,用氢柱处理不能交换氯亚钯酸中的配阴离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,无法进样分析。目前还没在其他文献中发现针对氯亚钯酸中硝酸根的测定方法。

氯亚钯酸容易发生水合或水解,在 $\text{pH} \geq 3$ 时,不溶的水解产物开始出现^[1],如果直接进样,氯亚钯酸溶液在碱性淋洗液条件下水解产生沉淀,导致色谱柱堵塞,降低柱子使用寿命。为了满足氯亚钯酸中硝酸根的测定,本文采用一种新型的预处理方法,即乙二胺络合掩蔽 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 阴离子,再通过银柱预处理除去过多的氯离子,最后使用离子色谱仪进样分析,建立络合掩蔽-离子色谱法直接检测氯亚钯酸溶液中的硝酸根含量的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与溶液

实验所用试剂乙二胺(en)为市售分析纯试剂,实验所用离子标准贮备液,包括硝酸根(NO_3^-)、氯离子(Cl^-)、亚硝酸根(NO_2^-)、硫酸根(SO_4^{2-})、氟离子(F^-),均购自钢研纳克,浓度均为 $1000 \mu\text{g/mL}$ 。实验用水为超纯水。

混合标准工作溶液:将各离子标准贮备液稀释配成 $100 \mu\text{g/mL}$ 的混合标准母液,再用移取母液配成 0.05 、 0.1 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 $4.0 \mu\text{g/mL}$ 系列浓度的混合标准工作溶液,于 4°C 下保存。

实验用氯亚钯酸样品来自贵研化学材料(云南)有限公司。

1.2 色谱装置与工作条件

Dionex INGRETION 离子色谱仪(赛默飞世尔),配 EGC KOH 淋洗液在线发生器、Dionex IonPac AS11-HC ($\phi 4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$)分离柱+ Dionex IonPac AG11-HC ($\phi 4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)保护柱, $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤器。预处理银柱(Angela, 规格 1 mL),使用前先活化:用注射器吸取 10 mL 水缓慢通过预处理柱,控制其最大流速为 2.0 mL/min ,静置 30 min 。

柱温 30°C ; KOH 梯度淋洗,流速 1.0 mL/min ;自再生电化学抑制模式,抑制电流 100 mA ,电导检测;仪器进样体积设为 $25 \mu\text{L}$,外标法定量分析。

1.3 样品处理

1.3.1 络合掩蔽

称取 1.0 g (精确至 0.0001 g)氯亚钯酸溶液样品,于 100 mL 容量瓶中,加入少量水稀释,逐滴加入乙二胺调节至 $\text{pH}=8$,用水稀释至刻度定容,摇匀,为待测液。

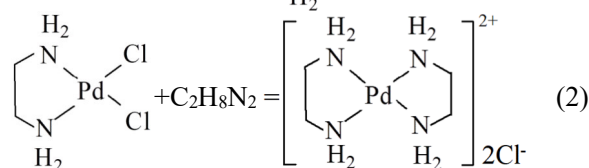
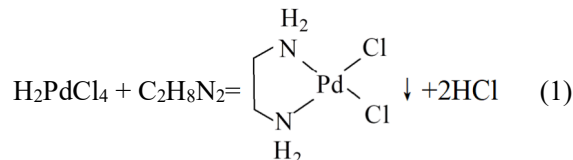
1.3.2 银柱预处理

用注射器吸取 10 mL 待测液,经提前活化好的银柱过柱处理。一般弃去大于预处理柱容积 3 倍的初始滤液,即可消除预处理柱对待测液的影响。本文弃去初始 5 mL 滤液,收集余下滤液作为待测试液。待测试液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤器,收集在进样杯中,进入离子色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 乙二胺络合掩蔽机理

采用乙二胺作为络合掩蔽剂,开始加乙二胺时,氯亚钯酸溶液会先产生粉红色沉淀二氯乙二胺钯($[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$),为不稳定中间络合物。继续滴加乙二胺至溶液 $\text{pH}=8$,这时 $[\text{Pd}(\text{en})\text{Cl}_2]$ 与过量的乙二胺继续反应,最终形成了稳定的金属络合物二氯[二(乙二胺)合钯] $([\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2)$ 。氯亚钯酸中的阴离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 转化为 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ 阳离子,与钯络合的氯离子最终完全被乙二胺取代,成为跟络合阳离子结合的外围离子。 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ 阳离子不被阴离子色谱柱吸附,在碱性淋洗液条件下也不会水解沉淀。这样就可以不分离金属基体,直接通过阴离子分离柱和抑制器而被洗脱掩蔽。处理过程不用加热、过滤等,不存在待测离子损失。反应过程如下式:



2.2 银柱去除主体氯离子

氯亚钯酸实际是氯化钯盐酸溶液,除了其本身结合的氯以外,还含有盐酸带来的大量游离氯离子。

待测溶液直接进样氯离子拖尾过长, 影响硝酸根的测定。银柱是离子色谱法常见的一个预处理耗材, 填料里含有 Ag^+ , 可以吸附氯离子, 因此进样前将待测液过银柱除氯离子^[13]。分别使用 0 个银柱、1 个银柱、2 个银柱进行色谱分离。滤液色谱分析结果如图 1 所示。由图 1 可见, 不使用银柱处理时, 氯离子峰很宽, 拖尾严重; 使用 1 个银柱预处理后氯离子浓度大幅降低, 但继续增加银柱使用个数氯离子峰依然存在, 没有明显缩小。推测银柱不能完全除去待测溶液中与 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ 结合的氯离子, 只除去了样品溶液中其他游离的氯离子。与 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ 结合的外围氯离子在随淋洗液通过阴离子分离柱时又解离出来, 从而被检测出来。

总之, 使用银柱后总体上使色谱图峰型变好, 氯离子不再拖尾, 与硝酸根离子实现基线分离。根据实验结果, 选择使用 1 个银柱预处理处理氯钯酸样品。

2.3 常规阴离子的影响

图 2 为浓度分别为 $0.1 \mu\text{g/mL}$ 常规离子混合标准溶液的图谱。由图 2 可以看出这几种常见阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的保留时间有明显差异。实际样品中 F^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 含量极低, 而大量存在的 Cl^- 通过银柱处理后峰型也很好。这些阴离子跟待测离子均能实现基线分离, 相互不产生干扰。

2.4 淋洗方式的确定

KOH 淋洗液的浓度和流速对阴离子的保留时间有影响。淋洗液浓度或流速越高, 待测成分的保留时间越短; 反之, 保留时间增大, 淋洗时间延长, 离子间分离度提高^[12]。由于氯亚钯酸试样基体复杂且含有大量氯离子, 其余离子含量差异很大。根据图 2 常规离子谱图可知氟离子、氯离子、亚硝酸根离子的保留时间短, 硝酸根、硫酸根的保留时间较长。相同流速下采用低浓度等度淋洗会大大延长淋洗时间; 用高浓度等度淋洗则淋洗时间缩短, 但不同离子的分离度也会降低。综合考虑, 本实验选择梯度淋洗程序, 既可有效分离不同浓度不同保留时间的离子, 还能缩短分析时间。

经条件实验对比, 梯度淋洗程序优化后最终确定为 5-15-35-5 梯度: 0~27 min, KOH 淋洗液浓度由 5 mmol/L 逐步上升至 15 mmol/L ; 27~29 min, 再由 15 mmol/L 逐步上升至 35 mmol/L ; 30 min 时又切换至 5 mmol/L ; 30~35 min, 淋洗液保持 5 mmol/L , 回归初始状态。因为淋洗液在色谱柱中的实际浓度变化不是瞬时切换, 有滞后性, 所以需要

延长淋洗时间; 27~29 min 之间的高浓度梯度淋洗可以让保留时间滞后的其他离子及残留离子洗脱的更彻底, 避免影响下一个试样测定。

图 3 为采用这一程序实测样品得到的离子色谱图, 其中 2 号峰为目标峰硝酸根, 约 23 min 处出现的 3 号峰为色谱系统自带的系统峰(在本文其他色谱图中也同样可见), 可以忽略。由图 3 可见, 在优化后的梯度淋洗下, 各阴离子均能实现良好分离。

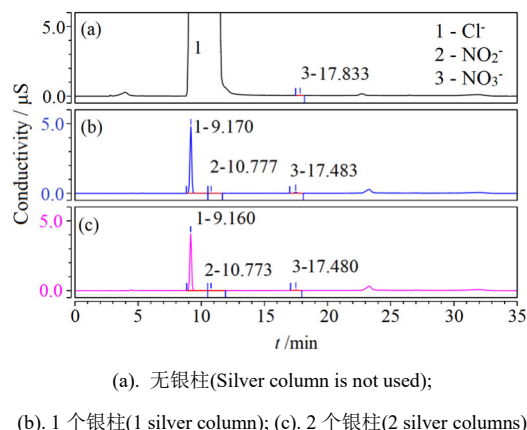


图 1 银柱使用前后氯亚钯酸样品测定谱图

Fig.1 Chromatogram of chloropalladous acid sample before and after using silver column

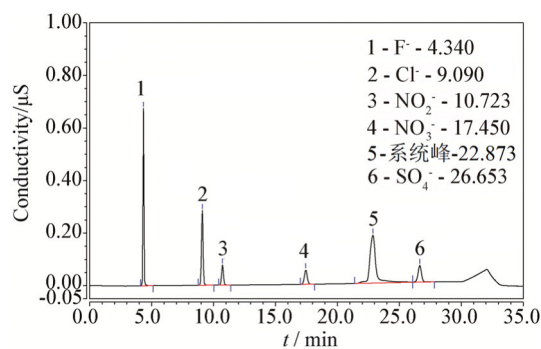


图 2 常规离子谱图

Fig.2 Chromatogram of common inorganic anions

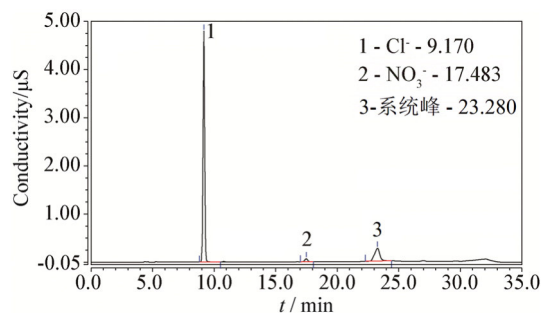


图 3 氯亚钯酸样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of chloropalladous acid sample

2.5 方法线性关系、重现性和检出限

在优化后的仪器工作条件下, 分别对硝酸根系列标准工作溶液进行测定, 以硝酸根离子的浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 绘制工作曲线, 如图 4 所示。由图 4 可见, 硝酸根的浓度在 0.05~4.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内与峰面积呈良好的线性关系, 折算氯亚钯酸中硝酸根测定范围为 5~400 $\mu\text{g/g}$, 线性方程为 $y=0.1784x-0.0056$, 相关性系数 $R^2=0.9993$ 。

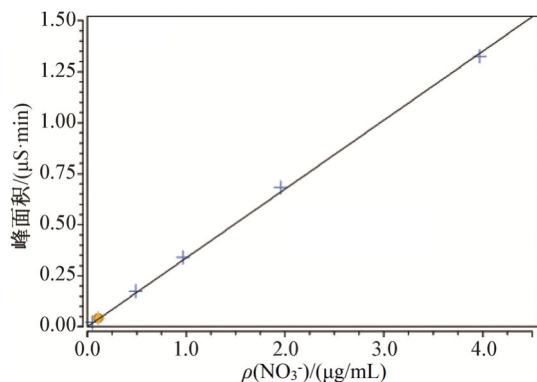


图 4 硝酸根标准线性曲线

Fig.4 Regress curve for nitrate

对 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 的硝酸根标准溶液, 连续测定 7 次, 其保留时间的相对标准偏差(RSD)为 0.24%, 色谱峰高 RSD 为 0.90%, 色谱峰面积 RSD 为 0.76%, 说明本方法具有较好的重现性。

分别对 3 个编号的氯亚钯酸溶液试样进行前处理, 按上述最佳条件测定其中的硝酸根含量, 硝酸根基准溶液为外标物, 外标法定量。测得 1[#]、2[#]和 3[#]氯亚钯酸待测溶液中的硝酸根含量分别为 0.045、0.642 和 1.535 $\mu\text{g/mL}$ 。

将硝酸根标准品配制成相应的浓度, 当信噪比 (S/D) 为 3 时, 得到硝酸根的仪器检出限为 4×10^{-5} $\mu\text{g/mL}$, 文中样品稀释了 100 倍, 因此硝酸根的样品检出限为 0.004 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.6 样品加标回收试验和实际样品测定

为验证方法的准确性, 将 1[#]、2[#]和 3[#]样品分别加入 3 不同水平的硝酸根标准溶液, 进行回收率测定试验, 结果见表 1。由表 1 可见, 加标回收率在 93%~110% 范围内, 相对标准偏差 RSD 小于 3.5%。

3 结论

1) 采用乙二胺(en)掩蔽, 氯亚钯酸中的络阴离子 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 被转化为阳离子 $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$, 不需要分离

表 1 样品加标回收试验

Tab.1 Content and recovery results of the samples

样品 编号	本底值 /($\mu\text{g/mL}$)	加标值 /($\mu\text{g/mL}$)	测定值 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%	RSD ($n=7$)/%
1 [#]	0.045	0.05	0.0916	93.2	3.4
		0.50	0.537	98.4	2.8
		2.00	2.197	107.6	1.5
2 [#]	0.642	0.05	0.691	98.0	1.7
		0.50	1.156	102.8	1.0
		2.00	2.754	105.6	0.8
3 [#]	1.535	0.05	1.582	94.0	1.4
		0.5	2.054	103.8	0.8
		2.0	3.725	109.5	0.9

金属基体, 可以直接通过阴离子分离柱, 处理过程不用加热、过滤等, 不存在待测离子损失。

2) 掩蔽后待测溶液含有的大量氯离子经银柱预处理后可以除去绝大部分, 残留的少量氯离子不影响硝酸根分离; 其他常见阴离子跟待测离子分离效果好, 在样品中的含量低, 对硝酸根的分析也不产生干扰。

3) 采用 KOH 梯度淋洗, 工作曲线有良好的线性关系, 色谱重现性好, 实际样品加标回收率 93%~110%。可满足氯亚钯酸溶液中 5~400 $\mu\text{g/g}$ 的硝酸根测定, 色谱测定时长 35 min。方法操作简便, 易于掌握, 准确度高, 满足样品测定要求。

参考文献:

- [1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
DONG S A. Modern precious metal analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] 苏琳琳, 左川, 侯文明, 等. 离子色谱法同时测定硫酸钯溶液中的氯离子和硝酸根[J]. 贵金属, 2017, 38(4): 61-65.
SU L L, ZUO C, HOU W M, et al. Simultaneous determination of chloride and nitrate ions in PdSO_4 solution by ion chromatography[J]. Precious Metals, 2017, 38(4): 61-65.
- [3] ERIC S, LIANG W, MAURIZIO D S, et al. Mechanisms of the initial steps in the Pd electro-deposition onto Au(III) [J]. Electrochimica acta, 2014, 135: 594-603.
- [4] MAKSIMOV Y M, KOLYADKO E A, SHISHLOVA A V, et al. Electrocatalytic behavior of a palladium-polyaniline

- system obtained by electrodepositing palladium into a preliminarily formed polyaniline film[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2001, 37(8): 777-781.
- [5] 刘永强, 于泓. 离子色谱法在离子液体阴阳离子分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2015, 34(6): 734-743.
- LIU Y Q, YU H. Applications of ion chromatography in analysis of ionic liquid anions and cations[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2015, 34(6): 734-743.
- [6] 朱彬和, 倪承珠, 赵训燕, 等. 离子色谱法测定减水剂中的阴离子[J]. 浙江大学学报(理学版), 2016, 43(3): 316-320.
- ZHU B H, NI C Z, ZHAO X Y, et al. Determination of anions in the water reducing agent by ion chromatograph[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2016, 43(3): 316-320.
- [7] 朱作艺, 张玉, 王君虹, 等. 离子色谱-抑制电导法测定肉类产品中的肌苷酸含量[J]. 分析化学, 2015, 43(11): 1749-1753.
- ZHU Z Y, ZHANG Y, WANG J H, et al. Determination of inosine monophosphate in meat products by ion chromatography with suppressed conductivity detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(11): 1749-1753.
- [8] 朱彬和, 张培敏, 郭伟强, 等. 膜处理-离子色谱法测定碳酸钡中的杂质阴离子[J]. 色谱, 2016, 34(5): 498-501.
- ZHU B H, ZHANG P M, GUO W Q, et al. Determination of anion impurities in barium carbonate by ion chromatography with membrane treatment[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(5): 498-501.
- [9] 厉文辉, 高立红, 李仁勇, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中三种消毒副产物[J]. 分析化学, 2019, 47(4): 640-641.
- LI W H, GAO L H, LI R Y, et al. Rapid determination of three disinfection by-products in drinking water by high pressure ion chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(4): 640-641.
- [10] 胡忠阳, 叶明立, 潘广文, 等. 离子色谱-抑制电导检测法同时测定草甘膦母液中的含磷副产物及无机阴离子[J]. 色谱, 2012, 30(4): 391-394.
- HU Z Y, YE M L, PAN G W, et al. Simultaneous determination of phosphorous by-products and inorganic anions in glyphosate mother liquor by ion chromatography with suppressed-conductivity detection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(4): 391-394.
- [11] 李进. 离子色谱分析中样品预处理方法[J]. 四川化工, 2014, 17(2): 40-43.
- LI J. Sample preparation methods for ion chromatographic analysis[J]. Sichuan Chemical Industry, 2014, 17(2): 40-43.
- [12] 吴豫强, 张莹莹. 离子色谱等度、梯度淋洗在工业铝酸钠溶液分析中的应用[J]. 轻金属, 2018(1): 12-16.
- WU Y Q, ZHANG Y Y. Application of isocratic and gradient elution of ion chromatography in the analysis of industrial sodium aluminate solution[J]. Light Metals, 2018(1): 12-16.
- [13] 刘纪勇, 谢光明, 王彦美, 等. OnGuard II Ag 柱对孔隙水前处理过程的影响及作用[J]. 广州化工, 2014, 42(10): 139-141.
- LIU J Y, XIE G M, WANG Y M, et al. Influence and effect of the pre-treatment process on OnGuard II Ag column to the pore water[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(10): 139-141.

《贵金属》著作权使用声明

作者投稿如被接受在本刊发表, 即代表作者同意将该论文的部分著作权转让给《贵金属》编辑部。

作者保证该论文为原创作品, 无抄袭问题, 不存在一稿多投, 符合学术道德规范要求; 作者承诺, 论文不涉及泄密, 符合所在工作单位保密要求。若发生侵权或泄密问题, 责任由作者承担。

凡本刊登载的文章, 将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超星期刊域出版平台等以数字化方式复制、汇编、发

行、信息网络传播本刊全文, 并供本刊授权和合作媒体使用。本刊支付的稿酬已包含作者著作权使用费。所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为同意上述声明。如有异议, 请在投稿时说明, 以便另行处理。

作者投稿本刊, 均需签署《著作权转让协议》。上述内容在协议中均有体现。特此声明。

《贵金属》编辑部

2022 年 11 月