

## 硫酸亚铁电流滴定法测定铱化合物中铱量

杨梅英<sup>1</sup>, 梁洁<sup>1</sup>, 杨辉<sup>1</sup>, 张航波<sup>1</sup>, 赵文虎<sup>1</sup>, 罗仙<sup>2</sup>, 马王蕊<sup>2</sup>, 李楷中<sup>3\*</sup>  
(1. 贵研检测科技(云南)有限公司, 昆明 650106; 2. 贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100;  
3. 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 采用硫酸亚铁电流滴定法测定铱化合物中铱元素含量, 对化合物的溶解方法、试剂用量、吹气条件、共存元素干扰及测定过程影响因素等进行了研究并获得了最佳实验条件。结果表明, 样品经过盐酸-过氧化氢高温高压处理转化后, 可使铱价态统一为 Ir(IV), 再用硫酸亚铁电流滴定法测定。该方法可以避免某些铱化合物在常规溶解过程中由于铱价态不一致而导致的检测结果失真。方法的测定范围 10%~60%, 加标回收率 99.75%~100.13%; 四氯化铱、三氯化铱、氯铱酸、氯铱酸铵、醋酸铱、乙酰丙酮铱 6 种铱化合物的测定精密度均在 0.10%~0.25% 之间, 均能很好满足铱化合物中高量铱测定的精密度和准确度要求。

**关键词:** 分析化学; 铱化合物; 铱含量; 硫酸亚铁电流滴定

**中图分类号:** O655.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0115-04

### Determination of iridium in iridium compounds by ferrous sulfate current titration method

YANG Meiyang<sup>1</sup>, LIANG jie<sup>1</sup>, YANG Hui<sup>1</sup>, ZHANG Hangbo<sup>1</sup>,  
ZHAO Wenhui<sup>1</sup>, LUO Xian<sup>2</sup>, MA Wangrui<sup>2</sup>, LI Kaizhong<sup>3\*</sup>

(1. Sino-Platinum Metals Testing Technology (Yunnan) Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Sion-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China; 3. Yunnan Precious Metals Laboratory Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** The content of iridium in iridium compound was determined by ferrous sulfate current titration. In this paper, studied dissolution method, amount of reagents, coexisting elements and influencing factors of the determination process of iridium compounds and obtained the best experiment conditions. The results showed that the samples were transformed by hydrochloric acid - hydrogen peroxide in high temperature and high pressure treatment, to unify the valence state of iridium as iridium (IV), then determined by ferrous sulfate current titration. This method can avoid the distortion of detection results which caused by some iridium compounds in conventional dissolved the inconsistent iridium valence state. The determination range of the method were 10% ~ 60%; the recovery rates of standard addition were 99.75% ~ 100.13%. The precision was 0.10% ~ 0.25% of IrCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, Ir(OAC)<sub>3</sub>, Ir(acac)<sub>3</sub> which can meet the precision and accuracy requirements of high iridium compounds.

**Key words:** analytical chemistry; iridium compounds; iridium content; ferrous sulfate current titration

铱的高熔点、高稳定性使其在很多特殊性场合具有重要用途。铱化合物是一类很重要的中间体材料, 常用作制备铱涂层材料、催化剂等。氯铱酸

用于制造涂层电极, 氯碱行业电解槽; 三氯化铱是显示器的液显颜色材料; 四氯化铱用于防腐蚀涂料; 醋酸铱是制备铱催化剂的前驱体; 乙酰丙酮铱用于

收稿日期: 2022-10-20

基金项目: 云南省应用基础研究计划重点项目(2012FA006)

第一作者: 杨梅英, 女, 工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: 893415645@qq.com

\*通讯作者: 李楷中, 男, 高级工程师; 研究方向: 贵金属分析化学; E-mail: likzh@ipm.com.cn

制备贵金属铱膜材料；铱化合物还可用作 1-3-丁二烯的聚合催化剂、火箭高能燃料肼类的合成用催化剂； $\text{IrO}_x$  的薄膜用作太阳能电池的窗口材料或光敏器的阻挡电极。

无论是铱化合物的生产还是贸易，铱含量是最重要的质量评价和交易指标，其准确测定非常重要。目前，铱化合物中已发布的产品标准有氯铱酸(YS/T 595-2006)、水合三氯化铱(YS/T 643-2007)等。铱化合物中铱在 10%~60%含量范围。常量铱的测定方法并不多。光度法只能针对低含量铱<sup>[1-2]</sup>，电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)不能满足高含量的准确度测定要求<sup>[3-6]</sup>，目前能较好的满足高含量铱准确测定要求的方法首选电流滴定法<sup>[7-8]</sup>。所以在这些铱化合物的产品标准中对于铱含量检测方法主要参考贵金属合金中铱的测定方法<sup>[9]</sup>。该方法原理是用盐酸与过氧化氢溶解合金样品使铱价态为四价，再用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定  $\text{Ir(IV)}$ ，电流法指示终点。但该方法主要针对贵金属合金，其样品的溶解和前处理方法并不适用于大多数铱化合物。

因此，本文通过对不同铱化合物溶解方法和前处理方式对测定结果的影响研究，建立各类铱化合物中铱含量的准确测定方法。该法适用于各类铱化合物，测定范围宽、稳定、准确，分析误差小。已制定为国家标准方法<sup>[9]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

天平；电流滴定装置(恒电位仪：给定电位：-3~+3 V；测定范围：±1 pA~20 μA；量程：20 nA~200 μA。铂电极、饱和氯化钾甘汞电极、微量滴定管：最小刻度 0.005 mL)；磁力搅拌器；烘箱；盐酸( $\rho$  1.19 g/mL)；硝酸( $\rho$  1.42 g/mL)；过氧化氢(30%，V/V)；硫酸(1+1)；氯化钠饱和溶液；氯酸钠溶液(100 g/L)。

铱标准溶液：称取 0.100 g 海绵状金属铱粉(铱的质量分数不小于 99.95%)，精确至 0.01 mg，高温高压溶解后，转入 200 mL 容量瓶中，加入 100 mL 盐酸，冷却至室温，以水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含铱 0.5 mg 铱。

硫酸亚铁标准滴定溶液(约 0.0011 mol/L)：称取 0.318 g 硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )，溶于 1000 mL 水中，加入 40 mL 硫酸，混匀，放置一周后标定。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品溶解

1) 无机化合物(四氯化铱( $\text{IrCl}_4$ )、三氯化铱( $\text{IrCl}_3$ )、氯铱酸( $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ )、氯铱酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ))的溶解。称取样品 0.100 g，置于聚四氟乙烯消化罐中，少量水润湿，加 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢，置于烘箱中于 150±5 °C 加热消解 5 h。

2) 有机化合物(醋酸铱( $\text{Ir(OAC)}_3$ )和乙酰丙酮铱( $\text{Ir(acac)}_3$ ))的溶解。称取样品 0.100 g，置于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸，在电热板上加热处理至有机物破坏完全(溶液清亮)，蒸至体积约 1 mL 时，加入 5 mL 盐酸，重复两次，再蒸至小体积后，将溶液转入聚四氟乙烯消化罐中，加入 20 mL 盐酸，5 mL 过氧化氢，置于烘箱中于 150±5 °C 加热消解 5 h。

### 1.2.2 试液吹气

样品经聚四氟乙烯消化罐溶解后，冷却至室温，转入 100 mL 容量瓶中定容。

移取 10.00 mL 溶液于 100 mL 量筒中，加 5 mL 盐酸、5 mL 硫酸(1+1)和 0.2 mL 饱和氯化钠溶液，加水至体积约 30 mL。插入吹气管，在吹气装置上吹气 10 min，用约 10 mL 水冲洗量筒壁和吹气管，再吹气 10 min，取下。试液转入 150 mL 烧杯中，用约 5 mL 水冲洗吹气管和量筒，重复 3 次。去除待测试液中盐酸-过氧化氢反应残留的氧化剂。

### 1.2.3 滴定

将试液置于电流滴定装置上，插入铂指示电极和饱和甘汞电极，选定电位为+0.5 V。开动磁力搅拌，先用硫酸亚铁标准滴定溶液滴定至近终点，再用微量滴定管滴定剩余的  $\text{Ir(IV)}$ 。用终点附近的体积-电流值作图，两直线交点作为滴定终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的溶解

铱的硫酸亚铁电流滴定法是用  $\text{Fe(II)}$  将  $\text{Ir(IV)}$  还原为  $\text{Ir(III)}$ ，电流法指示终点。因此，不同化合物最终必须使测定溶液中铱全部转化为  $\text{Ir(IV)}$  才能进行准确测定。由于铱在溶液中能以稳定的三价或四价状态存在，在不同酸度溶液中的价态状态比较复杂，故用硫酸亚铁滴定前，需将铱全部氧化成四价。因此，在化合物样品前处理过程中，需要根据不同情况进行处理。

### 2.1.1 溶样方式

一般情况下, 铱(IV)的无机化合物大多为水溶性的, 可以直接溶解为水溶液。但铱的有机化合物需要用硝酸和盐酸先破坏其有机结构才能构成水溶

液。这些水溶液由于在酸化后状态价态较复杂, 需转化为 Ir(IV)状态。表 1 为 6 种铱化合物管理样品, 用不同的前处理方式下得到的结果。

表 1 六种铱化合物样品用不同的方式溶样后铱测定值( $n=3$ )

Tab.1 Iridium content of six iridium compounds determined by different dissolving methods ( $n=3$ )

/%

样品	铱 标称 含量	溶样方式(20 mL HCl+5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )					
		直接 水溶	消化罐			电热板	
			2 h	5 h	7 h	2 h	4 h
四氯化铱(IrCl <sub>4</sub> )	10.15	9.95	10.02	10.15	10.15	9.94	9.80
三氯化铱(IrCl <sub>3</sub> )	54.3	0.10	53.73	54.30	54.29	51.57	48.20
氯铱酸(H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> )	35.18	35.00	35.06	35.18	35.18	34.83	34.89
氯铱酸铵((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> )	43.28	42.09	43.22	43.30	43.29	42.75	41.51
醋酸铱(Ir(OAc) <sub>3</sub> )	47.9	0.02	47.53	47.90	47.86	32.36	40.93
乙酰丙酮铱(Ir(acac) <sub>3</sub> )	39.27	/	38.58	39.24	39.26	30.10	28.47

由表 1 可见, 用水溶后直接滴定和电热板转化处理, 所得结果均比参考值偏低, 可能是铱的价态转化不完全所导致的。而采用消化罐消解 5 h 以上, 可以满足所有铱化合物的价态形态转化, 分析结果准确。

### 2.1.2 溶样用盐酸-过氧化氢量

参考国标方法[7]中溶解合金样品的用量, 消化罐溶解使用盐酸和过氧化氢的量为 20 mL 盐酸+5 mL 过氧化氢)。

## 2.2 试液处理条件

1) 盐酸浓度。盐酸浓度对 Ir(IV)的稳定性有影响, 从而也影响到滴定终点。因此, 用四氯化铱试液进行实验, 对分取试液中加入不同盐酸量, 以确定最佳用量。结果表明, 当分取后不加盐酸和盐酸加入量小于 5 mL 所作终点曲线的斜率较小, 终点判断不准确。当盐酸加入量大于 5 mL 较合适, 确定盐酸加入量为 5 mL。

2) 硫酸加入量。为了防止吹气过程中盐酸的损失及提高滴定终点灵敏度, 需加入 1:1 的硫酸。硫酸加入量为 5 mL 或 10 mL 时, 二者结果一致。确定加入硫酸量为 5 mL。

3) 吹气时间。样品溶液在进行滴定前, 需进行吹气处理以清除多余的氧化剂。用四氯化铱试液选择进行了吹气时间试验。结果表明, 不进行吹气, 测定结果会有大的正误差和较差的精密性; 吹气时间在 5 min 以上时, 结果与参考值一致且精密性良好。确定吹气时间为 10 min。

## 2.3 共存杂质元素测定干扰

铱化合物中共存的某些元素可能存在干扰, 在含 5 mg 铱的分取试液中加入不同元素溶液, 吹气后测定, 考察其干扰情况, 结果列于表 2。由表 2 可知, 大部分 mg 量级的元素不干扰铱的测定, 结果在允许误差范围内。

表 2 共存杂质元素干扰 (Ir: 5.082 mg)

/mg

Tab.2 interference of coexisting impurity elements (Ir:5.082 mg)

加入元素	加入量	测得铱量	偏差(SD)
Pt	1.00	5.080	-0.002
Pd	1.00	5.081	-0.001
Cr	1.00	5.082	0.000
Ni	1.00	5.083	+0.001
Cu	1.00	5.082	0.000
Sb	1.00	5.083	+0.001
Zn	1.00	5.081	-0.001
Mg	1.00	5.082	0.000
Ca	1.00	5.082	0.000
Ag	1.00	5.082	0.000
Al	1.00	5.082	0.000
K	1.00	5.083	+0.001
Fe	0.40	5.080	-0.002
V	0.02	5.085	+0.003
Au	0.04	5.085	+0.003
Ru	0.02	5.083	+0.001

当试液中含有金、钌、钒时,由于  $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Ru}^{3+}$ 、 $\text{V}^{5+}$  会被硫酸亚铁部分或全部还原,干扰终点电位,测定结果不准确。当样品中含有金时,可以用氯化亚铜还原分离<sup>[7]</sup>;含有钌时,可以用溴酸钠氧化除去;当样品中含有钒时,目前尚无可行的分离方法,宜采用 ICP-AES 测定铱的量。但铱化合物产品中一般不含金、钌、钒等元素,在测定时可不予考虑。

#### 2.4 方法精密度

平行称取各类铱化合物每种 7 份,按 1.2 实验方法进行处理及测定。结果见表 3。由表 3 结果可知,6 种铱化合物的测定精密度均在 0.10%~0.25% 之间,均能很好满足高含量铱测定精密度要求。

#### 2.5 加标回收率

采用向样品溶液中加入高、中、低不同量的铱标准溶液,按 1.2 实验方法进行处理测定,计算加标回收率。结果见表 6。由表 6 可知,高中低三种加入值的回收率为 99.75%~100.13%,满足准确度的要求。

表 3 铱化合物测定精密度( $n=7$ )

样品名称	测定值	平均值	RSD
四氯化铱	10.15, 10.16, 10.13, 10.13, 10.13, 10.15, 10.16	10.14	0.015
氯铱酸铵	43.2, 43.28, 43.22, 43.35, 43.23, 43.30, 43.24	43.26	0.053
氯铱酸	35.28, 35.11, 35.1, 35.19, 35.20, 35.15, 35.22	35.18	0.064
醋酸铱	47.91, 47.85, 47.76, 47.92, 47.73, 47.85, 47.73	47.82	0.081
三氯化铱	54.2, 54.2, 54.39, 54.35, 54.25, 54.45, 54.28	54.30	0.097
乙酰丙酮铱	39.20, 39.35, 39.38, 39.24, 39.24, 39.25, 39.20	39.27	0.07

表 6 加标回收率

Tab.6 Recoveries of standard addition

样品名称	本底值/mg	加入值/mg	测得值/mg	回收率/%
1	2.1717	0.4162	2.5875	99.9
2	2.1717	2.081	4.2475	99.75
3	2.1717	4.162	6.3391	100.13

### 3 结论

铱的化合物固体在溶解为溶液后,由于  $\text{Ir(IV)}$  和  $\text{Ir(III)}$  价态都可能存在,从而影响铱含量测定结果的准确性。采用  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$  消化罐进行转化处理后,可以保证各类铱化合物中的铱全部转化为  $\text{Ir(IV)}$ ,再用硫酸亚铁电流法进行测定。方法加标回收率为 99.75%~100.13%,精密度均在 0.10%~0.25% 之间,均能很好满足高含量铱测定的要求。

#### 参考文献:

- [1] 匡云艳,徐其亨,朱利亚. 铱(IV)-高碘酸钾-二安替比林对氯苯基甲烷新体系催化光度法测定痕量铱[J]. 分析化学. 1999(5): 532-535
- [2] 寇宗燕,刘锡林. 对乙酰基偶氮羧-P-铱(IV)- $\text{KIO}_4$  体系催化光度法测定痕量铱[J]. 冶金分析. 1992, 12(6): 48-49.
- [3] 孙福红,侯辉南. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定合质金中的铱[J]. 黄金, 2014, 35(10): 79-80.
- [4] 周扬杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定金属阳极涂层中钌和铱[J]. 冶金分析, 2017, 37(12): 77-80.
- [5] 刘伟,刘文,吴喜龙,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)快速测定砂铂矿中的铂、铱、钌、铑、钯和金含量[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(S1): 7-9.
- [6] 杨萍. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定贵金属-难熔金属涂布液中的铱和钌[J]. 分析试验室, 2000, 19(2): 56-58.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 贵金属合金化学分析方法 铂、钯合金中铱量的测定 硫酸亚铁电流滴定法: GB/T 15072.6-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [8] 郭秋泉. 活性铜粉置换金钯铂铑电流滴定铱[J]. 贵金属, 1993, 14(3): 42-46.
- [9] 全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 铱化合物化学分析方法 第 1 部分: 铱量的测定 硫酸亚铁电流滴定法: GB/T 34499.1-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.