

自动电位滴定法测定氯亚钯酸溶液中的游离酸

韩 媛, 苏琳琳*, 李 玲, 张 思, 许明明, 陈洪来, 吴春艳, 唐振艳

(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: 利用自动电位滴定仪和复合玻璃电极, 建立了快速测定氯亚钯酸溶液中的游离酸的方法。结果发现, 自动电位滴定法能够准确区分游离酸氢氧化钠及氯亚钯酸跟氢氧化钠反应的各自滴定终点, 被测溶液 pH 出现两次阶梯式突跃变化, 其中第一阶梯最大突跃点 EP1 为目标终点。测定的结果的盐酸回收率在 85%~110%之间, 相对标准偏差(RSD) $\leq 2\%$, 方法直观快速准确, 适用于氯亚钯酸溶液中的游离酸测定。

关键词: 电位滴定; 氯亚钯酸; 复合玻璃电极; 游离酸; 最大突跃点

中图分类号: O657.7⁺7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)S1-0119-03

Determination of free acids in chloropalladium acid solution by automatic potentiometric titration

HAN Yuan, SU Linlin*, LI Ling, ZHANG Si, XU Mingming, CHEN Honglai, WU Chunyan, TANG Zhenyan

(Sino-Platinum Metals Chemical Materials (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 rapid method for the determination of free acids in chloropalladium acid solution was developed by using an automatic potentiometric titration and composite glass electrode. The results show that the automatic potentiometric titration can accurately distinguish the end points of the reaction of free acid with sodium hydroxide and chloropalladium acid with sodium hydroxide, the maximum jump point of the first step EP1 is the target end point. The recovery of hydrochloric acid is between 85% and 110%, and the relative standard deviation (RSD) is less than 2%. The method is intuitionistic, rapid and accurate. It is suitable for the determination of free acid in chloropalladium acid solution.

Key words: potentiometric titration; chloropalladium acid; composite glass electrode; free acid; maximum jump point

贵金属钯的化合物是一种非常重要的工业化学材料, 广泛用于石化、汽车、催化、电镀、医药、新能源的开发等方面^[1-2]。氯亚钯酸是二氯化钯的盐酸溶液, 是贵金属钯最重要的氯络合物, 常用于制备含钯催化剂的前驱体, 仅存在于溶液中, 当溶液蒸发至干时又转化为二氯化钯^[2]。

溶液酸度是影响金属提取、产品性能、溶液稳定性及设备腐蚀性的重要参数, 酸度分析也是生产过程中的重要环节。氯亚钯酸溶液的酸度有不同类型, 可以是游离酸, 也可以是水解后总酸, pH 在某

个范围可以视为它的酸度指标。由于贵金属钯的价值高, 这些年来大家更多关注贵金属产品的贵金属含量和杂质含量, 对于影响产品本身理化性质的游离酸指标关注不够, 随着贵金属行业的高质量发展, 除贵金属含量以外的游离酸指标越来越被大家所关注, 下游应用市场有很强的检测需求, 却苦于没有好的方法来规范贵金属化合物溶液中酸度测定, 结果也很难取得一致性或存在争议。所以研究氯亚钯酸溶液中游离酸的准确和快速测定, 对产品性质和应用有着重要意义。

收稿日期: 2023-08-15

基金项目: 云南贵金属实验室产业化技术攻关项目(YPML2022050210)

第一作者: 韩 媛, 女, 工程师; 研究方向: 贵金属分析检测; E-mail: hanyuan@ipm.com.cn

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

有许多文献^[3-7]提到含金属离子样品中游离酸的测定,大都要添加掩蔽剂或指示剂。氯亚钼酸溶液性质复杂,容易发生水合水解,在 $\text{pH} \geq 3$ 时,不溶的水解产物开始出现,但高浓度的 Cl^- 对其水解有抑制作用^[8-9]。目前电位滴定法在酸碱滴定方面的应用越来越普遍^[10],自动电位滴定法通过电位变化来判断终点,无需加入指示剂,因此终点判断不受待测溶液本身颜色的影响;滴定过程自动控制,数据由设备程序进行处理,自动读出滴定终点,与手工滴定过程相比,极大地降低了人为误差,提高了检测速度和检测精度^[11-12]。

本文根据经典的酸碱滴定理论,采用自动电位滴定法进行酸碱滴定,不需要添加掩蔽剂和指示剂,在滴定的同时由联机电脑实时同步绘制酸碱滴定的 pH -体积滴定曲线,以克服氯亚钼酸本身的颜色和水解反应对测定结果的干扰。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

邻苯二甲酸基准:氢氧化钠标准溶液(0.5 mol/L);氯亚钼酸溶液;Metrohm 905 Titrtado 自动电位滴定仪(瑞士万通);复合玻璃电极(瑞士万通)。实验用水为去离子水。

1.2 氢氧化钠标准溶液标定

称取一定量已恒重过的邻苯二甲酸基准,溶解后转移至容量瓶,配成 0.1 mol/L 基准溶液待用。

称取一定量的氢氧化钠,转移至碱式容量瓶,配成约 0.1 mol/L 的待标定溶液,转移至仪器溶液瓶中,用移液管平行移取 3 份 5 mL 的基准试剂,稀释至 100 mL,插入玻璃电极,打开仪器程序,建立氢氧化钠标准标定方法,运行方法,平行测定 3 次,仪器自动计算标定结果,显示氢氧化钠标准溶液的浓度,并保存在程序中。

1.3 实验方法

取 0.5 mL 氯亚钼酸溶液样品于 150 mL 烧杯中,稀释至 100 mL,插入复合玻璃电极,进入电脑滴定程序,建立动态 pH 滴定方法,运行方法,滴定过程出现两个最大突跃点,其中第一个突跃点 EP1 为目标值。

2 结果与讨论

2.1 取样量的选择

由于样品中酸度较高,取样量不宜过大,实验

中分别取了 0.5、1.0、2.0、5.0 mL 几个体积的样品于 150 mL 的小烧杯中,稀释至 100 mL,按照试验方法滴定,结果如表 1 所示。

表 1 结果可以看出,不同体积的取样量获得的结果基本一致,同体积 7 次测定结果的 $RSD < 1.0\%$,结果重复性很好,考虑到氯亚钼酸溶液是贵金属产品,取样量过大贵金属消耗太大,在不影响结果的前提下建议取少量,这里选取 0.5 mL。

表 1 样品不同取样量试验结果

Tab.1 Test results of different sample sizes

取样量	pH 测定值	平均	RSD/%
0.1 mL	3.3, 3.31, 3.27, 3.27, 3.31, 3.32, 3.28	3.29	0.63
0.5 mL	3.29, 3.30, 3.29, 3.28, 3.31, 3.31, 3.30	3.30	0.34
1.0 mL	3.31, 3.30, 3.32, 3.27, 3.29, 3.32, 3.28	3.30	0.59
2.0 mL	3.29, 3.32, 3.31, 3.26, 3.33, 3.30, 3.34	3.31	0.81

2.2 程序方法的确定

在电位滴定仪上设置滴定速度为最优,自动电位滴定仪常用的程序方法为动态电位-体积(U - V)和动态 pH -体积(pH - V),图 1 为同一个样品用两个程序方法分别用两个程序进行实验得到的测试图。由图 1 可以看出,在氯亚钼酸溶液的酸碱滴定反应中电位和 pH 随着滴定体积变化的趋势对应,都是在同样的滴定体积位置点发生突跃,用两种突跃点对应的反应体积一样,计算出来的结果是一致的,所以程序方法在动态 U - V 和动态 pH - V 选择任意一个即可,不影响最终结果。本文选择动态 pH - V 程序方法。

由图 1(b)可以看出,动态 pH - V 滴定图中随着氢氧化钠滴定体积的增加,被测溶液 pH 出现两次阶梯式突跃点变化,也就是存在两级反应,第一级氢氧化钠优先跟游离的盐酸发生中和反应,在 $\text{pH} \geq 3$ 时,反应开始出现突变,在 $\text{pH}=4.0$ 左右游离酸跟碱反应出现第一阶梯最大突跃点 EP1,为一级反应终点, $\text{pH}=3\sim 4$ 之间,体积变化为 0.4 mL 左右,体积变化量很小,可能测定溶液中高浓度的 Cl^- 对水解有抑制作用^[8-9],这时的反应溶液还是红褐色清亮溶液,水解反应不明显,可忽略不计;之后继续开始第二级反应,氯亚钼酸跟氢氧化钠的水解反应,在 $\text{pH}=7.0$ 左右水解反应到达终点,出现第二阶梯的最大突跃点 EP2,其中第一阶梯最大突跃点 EP1 为目标终点。

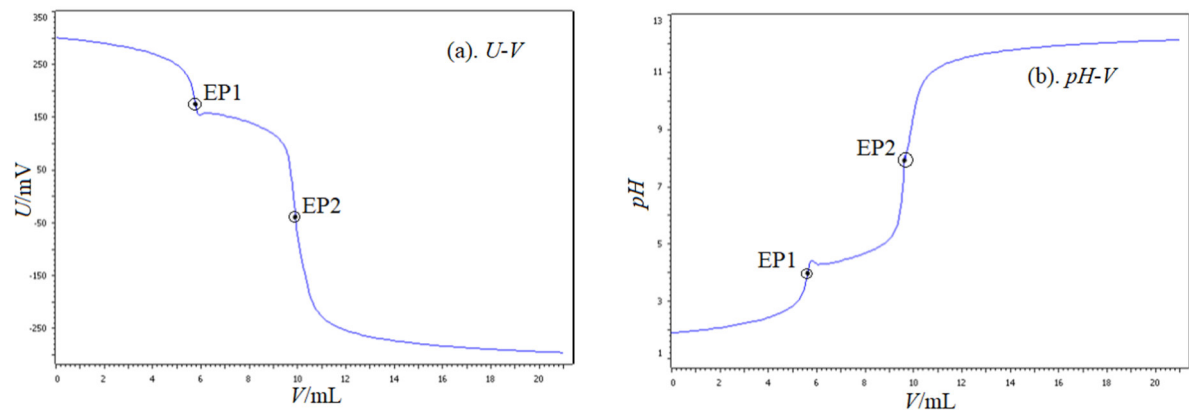


图 1 氯亚钯酸溶液动态滴定图
Fig.1 Dynamic titration diagram of H₂PdCl₄

2.3 重复性与准确性实验

采用实验方法，用三个不同酸度的氯亚钯酸溶液分别作 7 次平行试验和盐酸加标回收实验，结果列于表 2。

表 2 样品加标回收试验

Tab.2 Sample recovery of standard addition

编号	本底值 /(mol/L)	加标值 /(mol/L)	测定值 /(mol/L)	回收率 /%	RSD (n=7)/%
1#	3.30	0.50	3.73	86.0	1.4
		2.50	5.67	94.8	0.8
		5.00	8.17	97.4	0.5
2#	4.85	0.50	5.29	88.0	0.7
		2.50	7.41	102.4	1.5
		5.00	9.78	98.6	0.6
3#	6.52	0.50	7.05	106.0	0.4
		2.50	9.05	101.2	1.6
		5.00	11.48	99.2	1.9

表 2 显示了 3 个不同游离酸含量的氯亚钯酸溶液的 3 个水平的盐酸加标回收实验结果，加标回收率在 85%~110%之间，相对标准偏差(RSD)小于 2.0%，方法准确度高，重复性好，可以做为氯亚钯酸溶液中游离酸的测定方法。

3 结论

自动电位滴定法能够准确区分游离酸跟碱及氯亚钯酸跟碱水解反应各自的滴定终点，不需要加入掩蔽剂和指示剂。经实验验证和生产投料比对，以第一阶梯最大突跃点 EP1 计算的游离酸结果跟生产实际投入的盐酸量一致。方法测定游离酸的加标回收率为 85%~110%，相对标准偏差(RSD)≤2%，方法直观，快速准确，简便可行，适用于生产中氯亚

钯酸溶液中的游离酸测定。

参考文献：

[1] 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.

[2] 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.

[3] 李超群, 田宗平, 曹健, 等. 水解金属离子溶液中游离酸度的测定方法及研究进展[J]. 湿法冶金, 2016, 35(4): 280-287.

[4] 李超群, 田宗平, 曹健, 等. 游离酸测定过程中金属离子水解干扰和配位剂掩蔽的探讨[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 69-75.

[5] 李子尚, 张志勇, 彭小燕, 等. Al³⁺对电位滴定仪测定游离酸的干扰及其消除研究[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(5): 105-110.

[6] 张林. 自动电位滴定法测定电镀锡溶液中的游离酸[J]. 宝钢技术, 2020(4): 76-78.

[7] 廖红伟. 电位滴定法测双草酸硼酸锂中游离酸的方法探索[J]. 分析仪器, 2018(2): 120-125.

[8] 苏琳琳, 左川, 张思, 等. 络合掩蔽-离子色谱法测定氯亚钯酸中硝酸根[J]. 贵金属, 2022, 43(4): 51-55.

[9] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[10] 刘飞飞, 赵辽辽, 高崇鹏, 等. 自动电位滴定仪在酸、碱标准溶液标定中的应用[J]. 石油化工应用, 2023, 42(2): 117-119.

[11] 刘月菊, 宋明明, 邸卫利, 等. 电位滴定法测定硫酸铵中氮含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 73-77.

陶文波, 张婷, 王芳, 等. 自动电位滴定法测定对氨基苯酚氨基值[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 80-84.