

# 水合肼-氢还原重量法测定硫酸钯溶液产品中的钯含量

苏琳琳, 左川\*, 韩媛, 罗媛, 刘俊, 赵飞, 熊俊  
(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:** 采用水合肼作还原剂, 还原后的金属钯黑再通氢还原纯化, 建立了水合肼-氢还原重量法测定硫酸钯溶液中的钯含量。在优化后的测定条件下, 测定了 4.00%~14.50%含量的钯, 分析结果的极差、相对标准偏差(RSD,  $n=6$ )分别为 0.02%、0.062%~0.16%。与 GB/T 23276-2009 法相比较, 测定结果的准确度和精密度更高。

**关键词:** 分析化学; 水合肼-氢还原重量法; 硫酸钯; 钯

**中图分类号:** O655.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0212-03

## Determination of Palladium in PdSO<sub>4</sub> Solution by Hydrazine Hydrate-Hydrogen Reduction Gravimetric Method

SU Linlin, ZUO Chuan\*, HAN Yuan, LUO Yuan, LIU Jun, ZHAO Fei, XIONG Jun  
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Content Using hydrazine hydrate as reducing agent, the reduced palladium black was purified by hydrogen reduction, the determination of palladium in PdSO<sub>4</sub> solution by hydrazine hydrate and hydrogen reduction gravimetric method was established. Under the optimized conditions, the palladium content of 4.00%~14.50% was determined. The results showed that the ranges and the relative standard deviations (RSD,  $n=6$ ) was 0.02%、0.062%~0.16%, respectively. Compared with GB/T 23276-2009 method, the accuracy and precision of this method are higher.

**Key words:** analytical chemistry; hydrazine hydrate-hydrogen reduction gravimetric method; palladium(II) sulfate; palladium

钯作为一种重要的贵金属, 具有优异的物理化学性质, 在许多领域都有广泛的应用<sup>[1]</sup>。钯化合物是钯应用的最主要的一种形式, 硫酸钯是钯的一种重要的化合物, 主要用于电镀<sup>[2]</sup>和催化剂<sup>[3]</sup>领域。由于大宗钯化合物产品交易量每批为数十至数百公斤, 一定的分析误差将带来了巨大的贵金属交易风险, 故钯含量的准确测定是一项十分重要的环节<sup>[4]</sup>。目前, 关于钯化合物、氧化钯中钯含量的测定有国家标准<sup>[5]</sup>二甲基乙二醛肟析出-EDTA 络合滴定法、行业标准<sup>[6-7]</sup>二甲基乙二醛肟重量法, 文献<sup>[8]</sup>和地方

标准<sup>[9]</sup>氢还原重量法<sup>[9]</sup>, 文献<sup>[10]</sup>水合肼还原-EDTA 滴定法。其中, 二甲基乙二醛肟析出-EDTA 络合滴定法和二甲基乙二醛肟重量法的选择性好, 结果准确、精密, 但称取样品量较小和操作技巧要求较高, 故仍不能满足大宗产品交易所需分析误差要求; 氢还原重量法称取样品量大、过程简单, 结果准确、精密, 但不适用于含有难挥发物质的硫酸钯样品分析; 水合肼还原-EDTA 滴定法, 又引入了滴定分析误差, 且操作略显冗长。

本文基于冶金生产工艺原理之一, 利用水合肼

收稿日期: 2018-06-21

第一作者: 苏琳琳, 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属分析测试。E-mail: sulin@ipm.com.cn

\*通讯作者: 左川, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: zuochuan@ipm.com.cn

还原性极强的特点, 在加热条件下, 易将硫酸钡中钡还原成金属钡沉淀, 通过洗涤沉淀、氢还原纯化, 测定钡的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂、仪器与装置

水合肼(优级纯); 去离子水; 氢气( $\omega(\text{H}_2) > 99.999\%$ ); 分析天平(0.0001 g, Mettler Toledo, 德国); 电加热炉; 红外灯; 石英舟(封口石英舟, 70×32×17 mm); 石英管; 开启式管式电炉(上海意丰电炉); 干燥器。

### 1.2 实验方法

称取 6~10 g 样品(精确至 0.0001 g)于 100 mL 烧杯中, 再用水分别转移至 3 L 烧杯中, 盖上表面皿, 置于电炉上加热至微沸, 缓慢滴加约 30 mL 水合肼, 边轻轻摇动烧杯, 边用水冲洗附着在烧杯壁上的反应物于烧杯内。继续加热至还原反应完全, 即溶液中气泡消失和上清液清澈透明无色。静置溶液至金属钡沉淀于烧杯底部, 用倾泻法和水反复洗涤烧杯、沉淀, 直至洗涤出的水为中性。将沉淀用水转移至已恒重过的石英舟中, 静置 10 min 后, 倾泻上清液, 放置在红外灯下约 100℃干燥 1 h 至水分完全挥发。将石英舟放置在石英管中, 置于氢气还原装置中, 通入氢气(流速约 400 mL/min), 室温升温至 600℃, 恒温 1 h。关闭电源, 继续通入氢气(流速约 400 mL/min), 待炉内温度降至 500℃以下, 打开电炉盖, 冷却至室温后, 停止通氢, 取出石英舟, 置于红外灯中心区下烘烤 10 min 后, 再置于干燥器中冷却至室温, 称重, 重复一次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水合肼还原温度的选择

于常温下水合肼也可还原硫酸钡, 但反应速率慢, 而且易使金属钡镀在烧杯壁上。于微沸下缓慢滴加水合肼, 反应速率快, 约 15 min 反应完全, 还原出的钡黑颗粒大, 沉淀效果更佳。

### 2.2 沉淀次数与静置时间的选择

还原出的钡黑颗粒需要去离子水洗涤沉淀, 除去多余的水合肼和其他可溶性离子, 洗至上清液为

中性, 一般沉淀 3 次即可。加水后静置, 滤掉上清液, 静置时间太短, 可能会有细小的钡颗粒没完全沉淀下来, 随着上清液流失, 使结果偏低, 选择静置沉淀 10 min, 钡沉淀完全, 无肉眼可见细小颗粒, 结果满意。

### 2.3 通氢气还原温度、时间的选择

将水合肼还原的钡黑颗粒再通过高温通氢还原可进一步纯化钡粉, 除去水汽与其他高温可分解的杂质<sup>[1]</sup>。基于钡很容易与氢气发生反应, 故还原温度较其他贵金属的低。在 600~750℃范围内, 考察温度的变化对钡测定结果的影响<sup>[12]</sup>。结果表明, 在试验的温度范围内, 钡黑被完全还原为海绵钡, 温度变化对钡的测定没有影响。在 1~2 h 范围内, 考察还原时间的变化对钡测定结果的影响<sup>[12]</sup>。在试验的时间范围内, 钡黑被完全还原为海绵钡, 还原时间变化对钡的测定没有影响。实验选择在 600℃的温度下还原 1 h。

### 2.4 红外灯烘烤时间的选择

因为钡具有很强的吸氢性质, 在降至室温的过程中, 钡粉会吸收大量氢气和带有水汽, 致结果偏高。只要升高温度到 50℃以上, 吸收的氢气即释出。在 10~30 min 范围内考察红外灯下烘烤时间的变化对钡测定结果的影响, 结果表明, 烘烤 10 min 后, 样品质量不再发生变化。实验选择取出样品后, 在红外灯下约 100℃左右烘烤 10 min。

### 2.5 共存杂质元素含量范围对钡分析结果的影响

将硫酸钡用水合肼-通氢还原还原成海绵钡, 取还原后的海绵钡, 用 ICP-AES 法测得其中的杂质元素含量。结果表明, 杂质元素含量总和远小于 0.003%, 当称取大样 4~10 g 时, 对化合物产品中 4.00%~15.00%的钡含量的影响可以忽略不计。

### 2.6 样品分析和方法对照

按照实验方法测定 3 个不同品位的硫酸钡样品中钡, 并将本法结果与 GB/T 23276-2009 分析方法的分析结果对照, 结果见表 1。由表 1 可知, 两种方法结果吻合, 测定钡含量的极差、相对标准偏差(RSD)分别为水合肼-氢还原重量法 0.02%、0.062%~0.16%, GB/T 23276-2009 法 0.03%、0.087%~0.30%。两种方法结果在 GB/T 23276-2009 法规定的允许差范围内, 但本法的准确度和精密度相对较高。

表 1 样品分析结果及方法对照

Tab.1 Results of sample analysis and comparison of methods

方法	样品	测定结果 $\omega(\text{Pd})/\%$	平均值 $\bar{\omega}(\text{Pd})/\%$	$RSD/\%$
水合肼- 氢还原	1 <sup>#</sup>	3.99, 4.00, 4.00, 4.00, 4.01, 4.00	4.00	0.16
重量法	2 <sup>#</sup>	4.50, 4.50, 4.51, 4.50, 4.49, 4.50	4.50	0.14
	3 <sup>#</sup>	14.51, 14.50, 14.50, 14.51, 14.51, 14.49	14.50	0.062
	4 <sup>#</sup>	3.98, 4.00, 4.01, 4.01, 4.00, 3.99	4.00	0.30
络合滴定法	5 <sup>#</sup>	4.49, 4.51, 4.48, 4.50, 4.50, 4.48	4.49	0.28
	6 <sup>#</sup>	14.50, 14.51, 14.50, 14.52, 14.49, 14.52	14.51	0.087

### 3 结论

采用称取大样方式,用水合肼-通氢还原重量法测定硫酸钯溶液产品中的钯含量,样品均一稳定,代表性好,一次至少可平行测定 10 个样品,且获得的结果精密、准确,分析快速,能满足实际产品分析要求。该方法适应性广,经实际分析验证还可适用于硫酸四氨钯、硝酸钯、氯化钯、二氯四氨钯等多种钯的无机化合物产品,这里不再一一赘述。

#### 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, 2006.
- [2] 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.
- [3] TRET'YAKOV V P, VOLKOVA L K, RUDAKOV E S. Kinetics and products of methane oxidation in the PdSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> system at 220C[J]. *Kinetics and catalysis*, 1993, 34(1): 99-102.
- [4] 彭伟, 彭戴, 孙立志, 等. 钯元素分析方法的研究进展 [J]. *船电技术*, 2017, 37(5): 15-19.
- [5] 全国有色金属标准化技术委员会. 化合物化学分析方法 钯量的测定 二甲基乙二醛析出-EDTA 络合滴定法: GB/T 23276-2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. 1,1-双二苯基膦二茂铁氯化钯化学分析法 第 1 部分 钯量的测定 丁二酮肟重量法:YS/T 1200.1-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [7] 全国有色金属标准化技术委员会. 双(乙腈)氯化钯化学分析法 第 1 部分 钯量的测定 丁二酮肟重量法: YS/T 1208.1-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [8] 高琨, 廖峻松, 任小利, 等. 氢还原重量法测定氯化钯产品中的钯[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(4): 24-27.
- [9] 云南省有色金属标准化技术委员会. 氯化钯化学分析方法 钯量的测定 氢还原重量法: DB53/T 590-2014[S]. 昆明: 云南省质量技术监督局, 2014.
- [10] 王艳红, 宫嘉辰, 张瑞峰. 水合肼还原-EDTA 滴定法测定氧化钯中钯 [J]. *冶金分析*, 2016, 36(10): 81-84.
- [11] 刘文, 谭文进, 韩守礼, 等. 氢还原重量法测定海绵钯产品的灼烧损失量[J]. *中国无机分析化学*, 2014, 4(2): 39-43.
- [12] 刘文, 李勇, 朱武勋, 等. 氢还原重量法测定硝酸铈产品中铈含量[J]. *冶金分析*, 2014, 34(8): 11-15.