

# 主成分分析多点 pH 络合滴定测定铜共存下的微量钯

董慧茹 李雪梅

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 钯和铜是性质十分相似的两种物质,要测定在大量铜存在下的微量钯,是有一定难度的。文中将主成分分析用于多点 pH 络合滴定,并用这种方法测定了 EDTA 络合物稳定常数极为相近的钯铜混合试样中钯的质量浓度。实验结果表明,将主成分分析多点 pH 络合滴定法用于铜钯质量浓度比为 30:1 体系中钯的测定是可行的。

**关键词:** 主成分分析; 络合滴定法; 钯

**中图分类号:** TQ 138.23

作为铂族元素的钯,已被广泛用于石化工业的催化剂中,准确而快速地分析催化剂中的钯含量至关重要。相互干扰的组分不经分离,用化学计量学方法进行同时测定,目前已有多篇文献报道<sup>[1~4]</sup>。本文在文献[5]的基础上,将主成分分析多点 pH 络合滴定法用于测定乙醛催化剂合成样品中钯的质量浓度。乙醛催化剂主要含有 PdCl<sub>2</sub> 和 CuCl<sub>2</sub>,PdCl<sub>2</sub> 是乙烯氧化成乙醛的催化剂,CuCl<sub>2</sub> 是催化剂再生的氧化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 梅特勒-托利多 Delta 320-S pH 计及配套的复合电极;(2) 85-2 恒温磁力加热搅拌器;(3) COMPAQ 586 型计算机;(4) 准确称取 1.667 1 g PaCl<sub>2</sub>,用 5 mL 浓 HCl 溶解,定容于 1 000 mL 容量瓶中,配制成 1 (g · L<sup>-1</sup>) 钯标准液;(5) 0.010 03 (mol · L<sup>-1</sup>) EDTA 标准溶液,用基准 ZnO 标定;(6) 0.01 (mol · L<sup>-1</sup>) 和 2.680 3 (mol · L<sup>-1</sup>) 铜标准溶液;(7) 0.1 (mol · L<sup>-1</sup>) NaOH 溶液;(8) 0.1 (mol · L<sup>-1</sup>) HCl 溶液;(9) 饱和 KCl 溶液;(10) 0.2 (mol · L<sup>-1</sup>) HAc 溶液。

### 1.2 实验方法

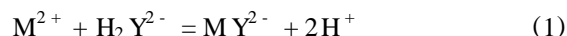
用移液管准确吸取待测试液 10.00 mL 于 200 mL 烧杯中,加入 5 mL 饱和 KCl 溶液,5 mL 0.2 (mol · L<sup>-1</sup>) HAc 溶液,用水稀释至 100 mL,插入复合电极,在磁力搅拌下,t = 50 时,用 0.1 (mol ·

L<sup>-1</sup>) NaOH 溶液及 0.1 (mol · L<sup>-1</sup>) HCl 溶液调节试液至起始 pH 5.00,然后用 EDTA 标准溶液滴定,记录各指定 pH 值处消耗的滴定剂体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定原理

pH 络合滴定基于下述反应



随着滴定的进行,溶液 pH 值不断下降,达到化学计量点时,pH 降至最低点。过计量点后,再加滴定剂,不再产生 H<sup>+</sup>。从(1)式可以看出,当溶液 pH 值一定时,试液中被测组分的量与滴定剂加入量成正比。若用矩阵表示,则为

$$c = KV \quad (2)$$

式中,c 为质量浓度矩阵,K 为常数矩阵,V 为滴定体积矩阵。

若将质量浓度矩阵表示成主成分矩阵 F 的函数,有

$$c = FG \quad (3)$$

因 F = VQ

$$\text{则 } c_s = V_s Q G \quad (4)$$

式中,c<sub>s</sub> 为试样浓度矩阵;V<sub>s</sub> 为试样体积矩阵。QG 可由多个含有不同质量浓度的 n 组分的混合标准溶液来确定。根据试样消耗的滴定剂体积,可由(4)式求出样品中各组分含量。详细的数学原理参见文献[1]。

### 2.2 起始 pH 值的选择

Pd( )-EDTA 络合物的稳定常数 lg K 为 18.5,Cu( )-EDTA 的 lg K 为 18.7,在酸效应曲线上两者可以准确滴定的最小 pH 为 2.9。Pd( )和

Cu( )能稳定存在的 pH 范围除与热力学因素有关外,还与动力学因素有关,在本实验条件下,两者稳定存在的 pH 范围约为 2.9~6.0。因 Pd( )-EDTA 和 Cu( )-EDTA 络合物的稳定常数非常接近,故常规的络合滴定无法测定铜存在下的微量钯。本文试图在不分离铜的情况下,用主成分分析多点 pH 络合滴定测定所述体系中钯的质量浓度。为此,需选出适合滴定的 pH 点,pH 点的选择又与所选起始 pH 值有关,故首先进行了起始 pH 值的选择。

配制 8 组不同质量浓度的钯铜混合标准溶液,其中 5 组作为校正集样品,另外 3 组作为待测合成样品。按实验方法操作,起始 pH 定为 3.00、4.05、5.00 和 5.50。实验发现,在起始 pH 为 3.00 时,由于试液的酸度较高,由络合反应产生的 H<sup>+</sup>,与试液中原存在的 H<sup>+</sup> 相比,其量很少,加入较大的滴定剂只能引起 pH 微小的变化,滴定剂的加入量不与被测组分的量成线性关系,故起始 pH 不能选 3.00。起始 pH 为 4.05、5.00 和 5.50 的测定结果见表 1。

表 1 起始 pH 为 4.05、5.00 和 5.50 时钯的测定结果

Table 1 Determination results of palladium at the beginning pH 4.05, 5.00 and 5.50

pH	质量浓度 / (g L <sup>-1</sup> )		相对误差 s / %
	准确值	测定值	
4.05	0.086 00	0.082 48	- 4.09
	0.076 00	0.050 20	- 33.9
	0.090 00	0.065 73	- 26.9
5.00	0.063 00	0.059 96	- 4.83
	0.060 00	0.060 22	0.37
	0.090 00	0.094 84	5.38
5.50	0.063 00	0.092 74	47.2
	0.060 00	0.083 02	38.4
	0.090 00	0.082 86	- 7.93

由表 1 结果可知,起始 pH = 5.00 时,所测结果较好,故起始 pH 定为 5.00。

### 2.3 最佳滴定 pH 点的位置和数目的选择

在计算滴定法中,选择的 pH 点的位置和数目直接影响计算结果,对络合物稳定常数极为接近的体系,该点尤为突出。为了能够获得最佳计算结果,pH 点的位置和数目的选择应遵循下述原则:所选 pH 点可以被准确滴定,最好不在化学计量点附近;在所选的 pH 点处,加入的滴定剂的体积应与被滴定组分的量成线性关系;所选 pH 点的数目不能太少,参考标准少,准确度不够。根据上述原则,本实验在起始 pH 为 5.00,Cu( )与 Pd( )的质量浓度

比约为 5:1 时,选取了 pH 点数为 4 个 (pH = 4.96、4.92、4.88、4.84)、5 个 (pH = 4.96、4.92、4.88、4.84、4.82)、6 个 (pH = 4.96、4.92、4.88、4.84、4.82、4.81) 和 7 个 (pH = 4.96、4.92、4.88、4.84、4.82、4.81、4.78) 四种,测定结果见表 2。

表 2 不同 pH 点数时钯的测定结果

Table 2 Determination results of palladium at different pH point number

pH 点数	/ (g L <sup>-1</sup> )		s / %
	准确值	测定值	
4	0.063 00	0.074 86	18.8
	0.060 00	0.065 23	8.72
	0.090 00	0.100 10	11.2
5	0.063 00	0.072 11	14.5
	0.060 00	0.076 35	27.3
	0.090 00	0.105 30	17.0
6	0.063 00	0.073 06	16.0
	0.060 00	0.071 03	18.4
	0.090 00	0.099 76	10.8
7	0.063 00	0.059 96	- 4.83
	0.060 00	0.060 22	0.37
	0.090 00	0.094 84	5.38

从表 2 结果可知,当 pH 点数为 7 时,所测钯质量浓度的相对误差较小,故本实验选择 pH 的测定点数为 7 个,测定的最佳 pH 点的 pH 分别为 4.96、4.92、4.88、4.84、4.82、4.81 和 4.78。

### 2.4 实验温度的选择

常温下钯与 EDTA 的络合反应很慢,为加快反应速度,需在加热条件下进行。在上述确定的起始 pH 值和最佳 pH 点下,本文选择了 t = 40、50、60 三种温度,测定结果见表 3。

表 3 不同温度下钯的测定结果

Table 3 Determination results of palladium at different temperature

t /	/ (g L <sup>-1</sup> )		s / %
	准确值	测定值	
40	0.058 00	0.066 61	14.8
	0.060 00	0.066 73	11.2
	0.090 00	0.062 50	- 30.5
50	0.063 00	0.059 96	- 4.83
	0.060 00	0.060 22	0.37
	0.090 00	0.094 84	5.38
60	0.063 00	0.040 88	- 35.1
	0.060 00	0.045 33	24.5
	0.090 00	0.046 57	- 48.3

由表 3 可见,当温度为 50 时,所测钯质量浓度的相对误差较小,故本文选择反应温度为 50。

### 2.5 铜钯质量浓度比对测定结果的影响

在乙醛催化剂中,铜量远大于钯量,进行了 Cu( )与 Pd( )质量浓度比为 5:1、20:1 和 30:1 的实验,测定结果见表 4。

表 4 不同铜钯质量浓度比的钯的测定结果

Table 4 Determination results of palladium at different mass concentration ratio of copper to palladium

Cu( ) Pd( )	/ (g L <sup>-1</sup> )		s/ %
	准确值	测定值	
5:1	0.063 00	0.059 96	- 4. 83
	0.060 00	0.060 22	0. 37
	0.090 00	0.094 84	5. 38
20:1	0.024 00	0.023 64	- 1. 50
	0.02800	0.02580	- 7. 86
30:1	0.052 00	0.054 74	5. 26
	0.056 00	0.056 70	1. 25

表 4 实验结果表明,在 Cu( )与 Pd( )质量浓度比为 5:1、20:1 和 30:1 时,结果均较好。

### 2.6 合成样品分析

**2.6.1 标定 QG 矩阵** 配制 5 种不同质量浓度的钯铜混合标准溶液,按实验方法操作,在上述选择的 7 个 pH 点进行测定,利用计算机求得 QG 矩阵。

**2.6.2 合成样品测定结果** 配制 4 种铜钯质量浓度比为 30:1 左右的模拟乙醛催化剂样品,按实验方法操作,由已标定的 QG 矩阵,根据(4)式计算各合

成试样中钯的质量浓度,测定结果见表 5。

表 5 合成样品测定结果

Table 5 Determination results of synthetic samples

(Pd( ))/(g L <sup>-1</sup> )		s/ %	(Cu( ))/(g L <sup>-1</sup> )		s/ %
准确值	测定值		准确值	测定值	
0.056 0	0.058 3	4. 11	1.608	1.776	10. 4
0.052 0	0.054 2	4. 23	1.501	1.693	12. 8
0.056 0	0.056 8	1. 43	1.715	1.650	- 3. 79
0.048 0	0.045 8	- 4. 58	1.447	1.446	- 0. 07

由表 5 可见,将主成分分析多点 pH 络合滴定法用于测定铜钯质量浓度比为 30:1 的合成样品中钯的质量浓度时,其准确度较好。

### 参 考 文 献

- [1] 张大伦. 主成分分析同时单点 pH 滴定的研究. 分析试验室, 1995, 14(6):64~67
- [2] 董慧茹, 刘培强, 刘卫琴. 多元校正法同时测定醇酮氧化酸中丁二酸、戊二酸和己二酸. 分析试验室, 1993, 12(2):50~52
- [3] 董慧茹, 张传宇, 董本东, 等. 电位滴定-主成分分析法同时测定催化剂中磷酸与亚磷酸含量. 北京化工大学学报, 1996, 23(3):81~86
- [4] 倪永年. 主成分分析-分光光度法同时测定铜、钴、锌. 计算机与应用化学, 1991, 8(1):62~65
- [5] 张大伦. 主成分分析同时单点 pH 络合滴定法. 分析化学, 1996, 24(7):820~823

## Determination of trace palladium( ) coexisting with copper( ) by principal component analysis of multipoint pH complexometry

DONG Hui-ru LI Xue-mei

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The nature of palladium( ) and copper( ) is very similar so that it is very difficult to determine the trace palladium( ) in the coexistence of a great quantity of copper( ). This paper applied principal component analysis of multipoint pH complexometry. With the method, the mass concentrations of palladium( ) in the mixture of copper( ) and palladium( ) which have similar EDTA complex stable constant were determined. The experimental results showed that principal component analysis of multipoint pH complexometry could be used to determine the mass concentration of palladium( ) with good results in the sample of the concentration ratio of copper( ) to palladium( ) equal to 30:1.

**Key words:** principal component analysis; complexometry; palladium( )