1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯化学分析方法

 第1部分：钯量的测定

丁二酮肟重量法

 实验报告

江西省汉氏贵金属有限公司

2018年02月

 1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯化学分析方法

第1部分：钯量的测定

丁二酮肟重量法

1 前言

1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯是一种重要的把化合物催化剂，其主要用于催化交叉偶联反应。与其它的Pd(II)和Ni(II)配合物类似，而且能有效催化卤代烯烃、卤代芳烃或三氟甲基磺酸基芳烃与格氏试剂间的交叉偶联反应，实现碳-碳键的形成该产品系为一种二膦配体。主要用于石油化工、化学化工和化学制药行业，随着国内钯化合物产品市场的开拓，贵金属钯的价格昂贵，生产成本、质量控制及贸易要求等均需对1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯含量进行准确分析。

查阅相关资料，目前尚未见1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯相应的标准分析方法发布。为了对产品质量的更好监控，满足生产需要，使得建立1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯量的测定方法成为必要。经过长期的试验积累，采用重量法测定1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯量，称样量小、方法准确稳定、结果偏差小、周期短、测定结果令人满意。光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法主要用作低量钯物料中钯量的测定；而能够成熟的稳定的用于高含量钯化合物中钯量的测定方法不多。

 本文通过用王水，高氯酸破坏1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中的有机物并使钯转化成可离子状态，在盐酸介质中，用丁二酮肟络合沉淀从而计算1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯含量，钯测定范围：17.00%~19.00%；方法精密度小于0.14%；样品加标回收率在99.90%~100.74%。因此本文提出的分析方法能够测定1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯的质量分数。该方法准确性好、精密度高，方法准确快速，操作简单。

2 方法提要

试料经硝酸、盐酸和高氯酸溶解，破坏有机物。在稀盐酸介质中，丁二酮肟沉淀钯与共存离子分离，重量法测定钯的质量分数。

3 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅适用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

3.1 盐酸（ρ1.19 g/mL）。

3.2 硝酸（ρ1.42 g/mL）。

3.3 高氯酸（ρ1.76 g/mL）。

3.4 无水乙醇（ρ0.79 g/mL）。

3.5 盐酸（1+99）。

3.6 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）称取10 g丁二酮肟，于1000 mL无水乙醇溶液中溶解，混匀。

3.7 氯化钠溶液（10%），称取10 g氯化钠，于水中溶解，并稀释至100 mL，混匀。

3.8 钯标准贮备溶液：称取0.5000 g已通氢还原后的海绵钯（质量分数≥99.99%），置于600 mL高型烧杯中，加入6 mL盐酸（3.1），2 mL硝酸（3.2），盖上表面皿，低温加热溶解完全，补加1 mL 10% 氯化钠溶液（3.7），低温蒸发至湿盐状，加入25 mL盐酸（3.1），转入500 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1 mg钯。

3.9 G4玻璃砂芯坩埚。

4 分析步骤

4.1试料

称取0.30 g试样，精确至0.0001 g。

4.2平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

4.3测定

4.3.1 将试料(4.1)置于500 mL烧杯中，加入15 mL盐酸（3.1）和10 mL硝酸（3.2），盖上表面皿，低温加热溶解。取下，冷却，加入10 mL高氯酸（3.3），盖上表面皿，分解有机物至烧杯底部冒大量白烟。取下，冷却，用少量水冲洗表面皿及杯壁，加入2 mL盐酸（3.1）和300mL水，加热至约80℃。取下，于搅拌下加入50 mL丁二酮肟乙醇溶液（3.6），在出现沉淀后继续搅拌3min，静置5h。

4.3.2 用已恒重的G4玻璃砂芯坩埚（3.7）抽滤丁二酮肟钯沉淀，用盐酸（3.5）洗涤烧杯（并用带橡皮头的玻璃棒擦烧杯边沿）及沉淀各10次，每次约10 mL，用约60℃**～**70℃的热水洗涤烧杯及沉淀各5次。

4.3.3将玻璃砂芯坩埚于已恒温110℃的干燥箱中烘干2h取出，置于干燥器中冷却30 min后称取质量，直至恒重。

4.4 分析结果的计算

钯含量以钯的质量分数*w*Pd计，按公式（1）计算：

……………………………（1）

式中：

*m*2——丁二酮肟钯和玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*1——玻璃砂芯坩埚的质量，单位为克（g）；

*m*0——试料的质量，单位为克（g）；

0.3161——丁二酮肟钯对钯的质量换算系数。

分析结果保留至小数点后两位。

5 结果与讨论

5.1 溶液沉淀时盐酸的用量

试样溶液沉淀时盐酸的用量直接影响丁二酮肟与钯形成沉淀时溶液的酸度。对试样分别加入不同体积的盐酸，按照（4.3）进行测定，其结果列于表1。

 表1 试样溶解中盐酸用量试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 盐酸体积v/mL | 0.5 | 1 | 2 | 3 |
| Pd质量分数/% | 17.50 | 17.52 | 17.55 | 17.51 |

从表1中可以看出，盐酸体积分别为0.5 mL、1 mL、2 mL和3mL时，其测定结果基本一致，综合考虑盐酸用量选择为2 mL。

5.2 丁二酮肟乙醇溶液用量

对试样分别加入不同体积的10 g/L丁二酮肟乙醇溶液，按照（4.3）进行测定，其结果列于表2。

 表2 丁二酮肟乙醇溶液用量试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 丁二酮肟乙醇溶液体积/mL | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Pd质量分数/% | 17.40 | 17.46 | 17.56 | 17.55 | 17.56 |

从表2中可以看出，当丁二酮肟乙醇溶液的体积在40 mL~60 mL范围内，测定结果符合产品要求，综合考虑丁二酮肟乙醇溶液的用量选择为50 mL。

5.3 沉淀静置时间

考察丁二酮肟钯沉淀静置时间对测定结果的影响，其实验数据列于表3。

 表3 丁二酮肟钯沉淀静置时间

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 静置时间/h | 1 | 2 | 4 | 5 | 7 | 静置过夜 |
| Pd质量分数/% | 17.45 | 17.48 | 17.50 | 17.57 | 17.55 | 17.56 |

从表3中可以看出，丁二酮肟钯沉淀静置时间不小于5h时，测定结果基本一致。

5.4 加标回收率

称取0.30g试样，精确至0.0001 g，置于600 mL烧杯中，同时加入50 mL 1 mg/mL的钯标准溶液（3.8），按照（4.3）进行，其测定结果列于表4。

 表4 加标回收率

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入Pd量/mg | Pd本底值/mg | Pd测得值/mg | 回收率/% |
| 50.00 | 52.90 | 103.27 | 100.74 |
| 53.42 | 103.71 | 100.58 |
| 54.11 | 104.31 | 99.90 |

从表4中可以看出，回收率在99.90%~100.74%之间，满足测定要求。

5.5 精密度

按照分析方法对试样进行11次独立试验，测定结果列入表5。

 表5 精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 试样测定Pd质量分数/% | 平均值/% | 标准偏差（SD） | RSD/% |
| 1# | 17.61 17.59 17.63 17.64 17.63 17.60 17.62 17.63 17.61 17.59 17.60 | 17.61 | 0.0175 | 0.099 |
| 2# | 17.33 17.32 17.35 17.31 17.28 17.31 17.30 17.29 17.33 17.34 17.30 | 17.32 | 0.021 | 0.12 |
| 3# | 18.24 18.20 18.21 18.25 18.23 18.24 18.29 18.26 18.25 18.26 18.21 | 18.24 | 0.027 | 0.14 |

6．结论

本文通过用硝酸、盐酸溶解，高氯酸破坏1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中的有机物并使钯转化成可离子状态，在盐酸介质中，用丁二酮肟络合沉淀从而计算1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯含量，方法精密度小于0.14%；样品加标回收率在99.90%~100.74%。因此本文提出的分析方法能够测定1,2-双二苯基膦乙烷氯化钯中钯的含量。该方法准确性好、精密度高，方法准确快速，操作简单。