

原子吸收光谱法测定水中痕量钌

黄淦泉

钱沙华

(武汉大学环境科学系)

摘 要

本文试验了多种氧化剂对用原子吸收光谱法测定钌的影响。结果表明,在三氯化钌溶液中分别加入 NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KIO_4 , KBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{KBrO}_3$ 等试剂,能使测定钌的灵敏度分别提高10, 17, 19, 19, 23, 37倍,方法的灵敏度(特征浓度)为 $0.051\mu\text{g}/\text{ml}$,检出限为 $0.02\mu\text{g}/\text{ml}$,测量1.0和 $0.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 钌溶液10次,变异系数分别为1.2%和2.1%。水中含有 $50\text{mg}/\text{ml}$ K^+ , SO_4^{2-} , $10\text{mg}/\text{ml}$ Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $1\text{mg}/\text{ml}$ Cl^- 不影响钌的测定。探讨了氧化剂的作用机理。本法适于水中痕量钌的测定。

钌是裂变产物中重要组成之一。铀和钚的裂变产物生成钌的稳定同位素和放射性同位素,其裂变产额相当大^[1]。核爆炸和核动力装置都有一定的放射钌进入环境中而造成污染;钌的稳定同位素也是很有价值的裂变监测体。因此,钌的分析在环境监测中具有重要意义。

用原子吸收光谱法测定钌,由于灵敏度低而报道较少。前人试图加入铈离子^[2]、硫酸铜、硫酸镉^[3]或氰化钾^[4]以提高测定钌的灵敏度,但效果均不佳。Schwab等发现,加入 $0.13\text{mol}/\text{L}$ 硝酸铜和 $0.8\text{mol}/\text{L}$ 盐酸能使钌的灵敏度提高100%,并可消除多种元素的干扰^[5]。

钌是铂族元素之一,其熔点(2500°C)和沸点(4900°C)都很高,在通常火焰温度下难于原子化,所以用原子吸收光谱法测定钌的灵敏度很低。钌是变价元素,有多种原子价,其中三价钌化合物很稳定;生成的四氧化物 RuO_4 ,熔点为 25°C ,沸点约 100°C ,是挥发性很强的化合物^[6]。

本文采用铈酸钠、过硫酸铵、过碘酸钾、溴酸钾、硫酸铈等氧化剂使三价钌氧化为易挥发的四氧化钌,以增加钌的原子化效率,从而达到提高原子吸收光谱法灵敏度的目的。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

原子吸收分光光度计(WF5型);钌空心阴极灯(美国Westinghouse);钌标准溶液($1000\mu\text{g}/\text{l}$);硫酸高铈等试剂均为分析纯。

2. 选定的最佳测量条件

钌吸收线波长 349.9nm, 灯电流4mA, 狭缝 0.1mm, 空气流量 6L/min, 乙炔流量 1.5L/min, 燃烧器高度 5。

结果与讨论

1. 不同氧化剂对钌灵敏度影响

铊酸钠、过硫酸铵、过碘酸钾、硫酸高铈和溴酸钾等都是强氧化剂, 足以使 Ru^{3+} 氧化成 Ru^{8+} 。为比较这些试剂对钌的增敏效果, 在钌含量为 1—5 $\mu\text{g/ml}$ 、浓度为 1mol/L 的硝酸溶液中, 分别加入不同的氧化剂, 按上述选定条件测量钌的吸光度。将钌浓度与吸光度数据经直线回归处理, 得到表 1 和图 1 结果。结果指出, 所用氧化剂中, 以硫酸高铈的增敏效果最佳; 如果在硫酸高铈溶液中加入溴酸钾, 则测定钌灵敏度更有明显的提高。本研究选定 1mol/l HNO_3 + 0.02mol/l $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ + 0.02mol/l KBrO_3 混合液, 为测定钌的理想体系。在此混合液中, 测得钌的灵敏度 (特征浓度) 为 0.051 $\mu\text{g/ml}$, 检出极限 (2 倍标准偏差) 为 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 。测量 1.0、0.5 $\mu\text{g/ml}$ 的钌溶液 10 次, 得到的变异系数分别是 1.2% 和 2.1%。

2. 溶液介质的影响

Ce^{4+} 易水解, 会生成碱式盐沉淀, 所以硫酸高铈不适用于在中性或碱性介质中使用。 Cl^- 可以将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , 故不宜用盐酸溶液为介质。 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 体系的氧化电位值依赖于酸度和溶液中存在的阴离子^[7], 因此, 体系中酸的种类和浓度都将影响钌的灵敏度。实验结果表明, 在硫酸高铈和溴酸钾浓度均为 0.02 mol/L 的混合液中, 当硝酸浓度为 0.5mol/l 时, 由于 Ce^{4+} 水解产生沉淀而影响钌的测定; 当硝酸浓度在 1—2 mol/l 范围内, 钌的灵敏度较高并保持恒定; 此后, 钌灵敏度随硝酸浓度的增加而降低, 当硝酸浓度为 4mol/l, 灵敏度下降 17%。根据文献[8], 硝酸浓度为 1 和 4mol/l 时, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 体系的氧化电位均为 1.61V。显然, 硝酸浓度变化所导致钌灵敏度的改变, 并不是由于体系的氧化电位值引起的。测得硝酸浓度分别为 1 和 4mol/L 的硫酸高铈和溴酸钾混合溶液中的提升量分别为 7.5 与 6.3ml/min, 后者比前者降低 16%, 此值与灵敏度降低值相一致。

图 2 是在硫酸高铈和溴酸钾混合溶液中, 1mol/L 硝酸和 1mol/L 硫酸对钌的影响情况。由图求得曲线 1 (HNO_3) 和 2 (H_2SO_4) 的灵敏度比值为 1.24。测得上述溶液的提升量分别为 7.4 和 6.2ml/min, 其比值是 1.19。两个比值基本一致, 说明硝酸和硫酸对测定钌的影响, 是由于溶液提升量不同引起的。

3. 反应速率和稳定性

Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 时, 只有一个电子转移, 不生成中间价态的产物, 反应简单, 副

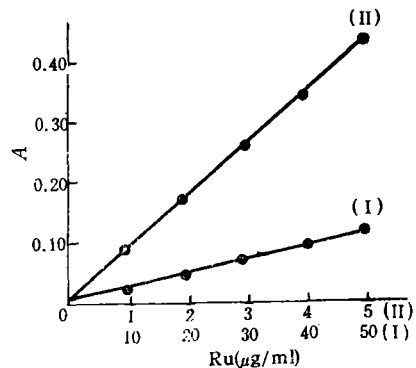


图 1 钌的标准曲线

Fig.1 Standard curve for ruthenium
I .1mol/l HNO_3 , II .1mol/l HNO_3 +
0.02mol/l $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ + 0.02mol/l KBrO_3

表 1 氧化剂对钌灵敏度的影响

Table 1 Effect of various oxidants on sensitivity of Ruthenium

氧 化 剂	回 归 方 程	相 关 系 数	灵 敏 度 ($\mu\text{g/ml}$)	灵 敏 度 提 高 倍 数*
1mol/L HNO_3	$y = 0.00234x - 0.001$	0.9997	1.9	
NaBiO_3	—	—	0.18	10
0.1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	$y = 0.0403x + 0.0089$	0.9998	0.11	17
0.1mol/L KIO_4	$y = 0.0452x + 0.0244$	0.9999	0.097	19
0.01mol/L KBrO_3	$y = 0.0451x + 0.0161$	0.9934	0.097	19
0.01mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$y = 0.0536x + 0.024$	0.9987	0.082	23
0.01mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.01\text{mol/L KBrO}_3$	$y = 0.0789x + 0.0127$	0.9993	0.056	33
0.01mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.02\text{mol/L KBrO}_3$	$y = 0.0813x + 0.0197$	0.9999	0.054	35
0.02mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.02\text{mol/L KBrO}_3$	$y = 0.0847x - 0.017$	0.9996	0.051	37
0.02mol/L $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.03\text{mol/L KBrO}_3$	$y = 0.0860x + 0.0038$	0.9997	0.051	37

* 与测定溶液中不加氧化剂的灵敏度作比较。

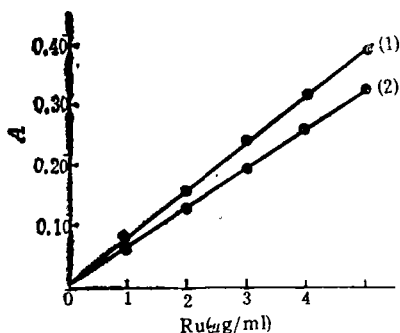


图 2 酸的影响

(1) HNO_3 (2) H_2SO_4

Fig.2 Effect of acid type

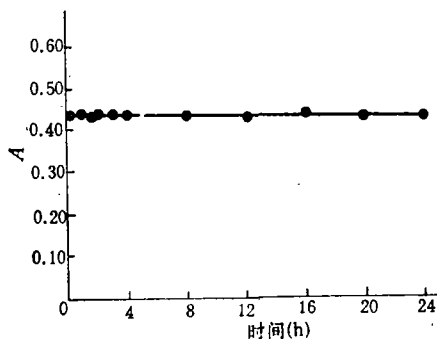


图 3 反应时间对吸光度影响

Fig.3 Effect of reaction time on absorbance

反应^[8]。实验表明,硫酸高钌与溴酸钾混合溶液使 Ru^{3+} 氧化为 RuO_4 的反应是快速的,试剂混合后立即达到平衡,反应至少可以稳定24h。图3是对1mol/L- $\text{HNO}_3 + 0.02\text{mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.02\text{mol/L KBrO}_3 + 5\mu\text{g/ml Ru}^{3+}$ 混合溶液的测量结果。

4. 四氧化钌的确认

硫酸高钌和溴酸钾混合溶液能否氧化 Ru^{3+} 成 RuO_4 , 有待实验证实。如上所述,四氧化钌是极易挥发的共价化合物,很容易以氧化物形式分离。我们在文献[9]的基础上,提出分离 RuO_4 的方法,以证实 RuO_4 的存在。

将10ml溶液 (1) (1mol/L $\text{HNO}_3 + 0.02\text{mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.02\text{mol/L KBrO}_3 + 50\mu\text{g Ru}$) 或溶液 (2) (1mol/L $\text{HNO}_3 + 50\mu\text{g Ru}^{3+}$) 放入蒸馏瓶中,在吸收管内加入10ml 吸收液 (2mol/L $\text{HNO}_3 + 0.04\text{mol/L Ce}(\text{SO}_4)_2 + 0.04\text{mol/L KBrO}_3$)。在电炉上慢慢加热,使溶液沸腾10min。待吸收管内的溶液体积增至约 18ml时,停止蒸馏。取出吸收管,用蒸馏水稀释至 20ml。将残留的溶液 (1) 用蒸馏水定容至 10ml,在残留的蒸馏溶液 (2) 中加入硫酸高钌和溴酸钾溶液,用蒸馏水定容至10ml。最后用原子吸收光谱法测定上述溶液的钌含量。结果表明,当蒸馏溶液 (1) 时,在吸收液中测得钌

37 μg , 在残留液中未测出钌, 两项只回收钌74%, 可能是因为蒸馏速率太快, 致使一部分 RuO_4 未被吸收而逸出。当蒸馏溶液 (2) 时, 在吸收液中未测出钌, 但在残留液中测得钌48.7 μg , 回收率达97.4%。以上实验足以说明, 在蒸馏溶液 (1) 中确实存在易挥发的 RuO_4 , 而在蒸馏溶液 (2) 中, 由于缺少硫酸高铈等氧化剂而不能使 Ru^{3+} 氧化为 RuO_4 , 所以在吸收液中未能测得钌。

5. 共存离子的影响

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 可认为是天然水中含量最多的几种离子, 其量占所含离子总量的95—99%^[10]。为探究本方法的实用, 试验了水中存在上述离子对测定钌含量的影响。结果表明, 存在50mg/ml的 K^+ , SO_4^{2-} , 10mg/ml的 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 不影响钌的测定; 当溶液中存在1mg/ml Cl^- 时对钌的吸收没有影响, 但随着 Cl^- 浓度的增加, 钌的吸收逐渐降低。当 Cl^- 浓度高达100mg/ml时, 钌的吸收信号几乎完全消失, 并伴有大量氯气放出; 这说明溶液中的氧化剂已被大量 Cl^- 耗尽, 同时 Cl^- 也使 RuO_4 还原成 Ru^{3+} ^[11]。所以在大量 Cl^- 存在下, 钌的吸收甚微, 其灵敏度和纯钌溶液相当。在天然水中, Cl^- 的含量一般不超过10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 因此, 不影响本方法对钌的测定。在1mol/L HNO_3 中, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 将以 CO_2 形式逸出, 它们的实际含量甚微, 不会影响钌的测定。

6. 河水中钌的测定

河水中主要含 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- 等离子, 这些离子的总量一般不超过300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。根据上节共存离子试验结果, 即使将河水样品浓缩10倍, 上述离子也不影响钌的测定。由于天然水中含钌甚微, 不易测定其含量。为考查本法在测定河水中微量钌的准确度及可能性, 我们进行了水样加标回收试验。将水样浓缩10倍, 控制硝酸浓度为1mol/L, 硫酸高铈和溴酸钾浓度均为0.02mol/L, 用标准曲线法测定钌, 结果见表2。可见, 本法可准确测定含钌为0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的水样。

表2 河水中钌的测定结果*($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Table 2 Results of determination of ruthenium in river water

试 样	测得 Ru	加入 Ru	测得总 Ru	回收率(%)
A ₂ 滤水	0	0.05	0.051	102
	0	0.10	0.10	100
A ₂ 原水	0	0.05	0.048	96
	0	0.10	0.102	102
A ₃ 原水	0	0.05	0.047	94
	0	0.10	0.096	96
A ₅ 原水	0	0.05	0.049	98
A ₇ 原水	0	0.05	0.048	96
A ₉ 原水	0	0.05	0.049	98

* 3次结果平均值

参 考 文 献

- [1] 郭景儒, 黄浩新, 1981. 裂变产物分析. 原子能出版社, 253
- [2] Scarborough J M, 1969. *Anal. Chem.*, 41:250

- [3] Rowston W B, Ottaway J M, 1970. *Anal. Lett.*, 3:411
[4] El-Defrawy M M M et al., 1978. *Anal. Chim. Acta.*, 102:185
[5] Schwab M R et al., 1978. *At Absorpt. Newsl.*, 10:15
[6] 申泮文, 1960. 无机化学简明教程, 人民教育出版社, 421
[7] 柯尔蜀夫 I M 著, 梁树权译, 1963. 容量分析. 科学出版社, 108
[8] 武汉大学分析化学教研室, 1977. 化学分析 (下册). 人民教育出版社, 137
[9] 同上, 242—244
[10] 陈静生, 1987. 水环境化学. 高等教育出版社, 45—46
[11] 曹忠良, 1982. 无机化学反应方程式手册. 湖南科技出版社, 380

1988年12月12日收到。

DETERMINATION OF TRACE RUTHENIUM IN WATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Huang Ganquan Qian Shahua

(Department of Environmental Science, Wuhan University)

ABSTRACT

The effects of a number of oxidants on the sensitivity of ruthenium were examined. The results show that the sensitivity of ruthenium increased. 10, 17, 19, 19, 23 and 37 times after adding NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KIO_4 , KBrO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{KBrO}_3$ to ruthenium trichloride solution, respectively. The characteristic concentration of ruthenium is $0.051 \mu\text{g/ml}$, and the detection limit is $0.02 \mu\text{g/ml}$. The coefficients of variation for ten measurements of 0.5 and $1.0 \mu\text{g/ml}$ Ru were 1.2 and 2.1%, respectively. No interference was observed in the presence of 50mg/ml K^+ , SO_4^{2-} , 10mg/ml Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and 1mg/ml Cl^- . The mechanism of the action of oxidant is investigated. Trace ruthenium in river water has been determined with satisfactory results.