

钌催化高碘酸钾氧化丽春红 G 动力学光度法测定微量钌

侯能邦¹ 李祖碧^{*2} 陈吉书¹

(1. 云南曲靖师范学院化学系, 曲靖 655000 2. 云南大学成人教育学院, 昆明 650091)

摘要 在硫酸介质和热水浴中, Ru(Ⅲ) 催化高碘酸钾氧化丽春红 G(间-二甲苯-4,1-偶氮-2-萘酚-3,6-二磺酸基钠盐)褪色, 由此建立了测定痕量钌的新催化光度法。钌的质量浓度在 0~0.012 μg/mL 范围内符合比尔定律, 线性回归方程为 $\lg(A_0/A) = -0.02798 + 45.7871c(\mu\text{g}/\text{mL})$, $r = 0.9977$ 。对 0.01 μg/mL Ru(Ⅲ) 测定的相对标准偏差为 2.5% ($n = 11$)。催化反应的表观活化能为 58.55 kJ/mol。催化反应用于丽春红 G 和钌(Ⅲ) 分别为一级反应。试验了 40 多种共存离子的影响。该方法已用于岩矿和冶金产品中痕量钌的测定, 相对标准偏差为 1.2%~2.2%, 标准加入回收率为 96.0%~106.1%。

关键词 钌 丽春红 G 高碘酸钾 催化光度法

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2002)02-0060-03

催化光度法测定钌的方法较多^[1,2], 其检测组分大多为有机偶氮化合物及一些碱性三苯甲烷染料。近年来以二安替比林衍生物^[3,4]及咕吨类、醌亚胺类、吩噻嗪类碱性染料^[5]等作检测组分建立的催化光度法测定痕量钌, 各有所长和不足。实验发现, 钌(Ⅲ) 对高碘酸钾氧化丽春红 G 褪色有强烈的催化作用, 研究了催化动力学光度法测定痕量钌的适应条件及动力学参数。

1 仪器和试剂

721 分光光度计(上海第三分析仪器厂); CS501 型超级恒温水浴(上海浦东跃新科学仪器厂)。

Ru(Ⅲ) 标准溶液: 称取($\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$ 0.3290 g, 溶于含有 35 mL 浓 HCl 的适量水中, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 得 1.0 g/L Ru(Ⅲ) 标准储备溶液。吸取一定体积 Ru(Ⅲ) 标准溶液, 用 1.0 mol/L HCl 稀释成 10.0 μg/mL Ru(Ⅲ) 中间储备液, 用时用水稀释成 0.050 μg/mL Ru(Ⅲ) 的标准溶液。丽春红 G(PG) 溶液: 0.40 g/L; KIO₄ 溶液: 0.010 mol/L; H₂SO₄ 溶液: 0.10 mol/L。所用试

剂均为分析纯。

2 实验方法

于两支刻度一致的 50 mL 比色管中, 分别依次加入 2.5 mL 0.10 mol/L H₂SO₄ 溶液、3.0 mL 0.010 mol/L KIO₄ 溶液、2.0 mL 0.40 g/L 丽春红 G 溶液。向其中一支比色管中准确加入一定量 Ru(Ⅲ) 标准溶液(催化反应, 吸光度为 A), 另一支不加入 Ru(Ⅲ) 标准溶液(非催化反应, 吸光度为 A_0), 将两管用水稀释至 25 mL 刻度, 混匀。于(90±0.5)℃ 水浴中加热 10 min, 流水冷却至室温。用 1.0 cm 比色皿, 于 520 nm 波长处, 以水作参比, 分别测定催化反应溶液和非催化反应溶液的吸光度 A 和 A_0 , 并计算 $\lg(A/A_0)$ 。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱

溶液的吸收光谱曲线见图 1。由图 1 可看出, 曲线 1 和 2 分别为丽春红 G 和丽春红 G+H₂SO₄ 的吸收曲线, 两者基本一致; 曲线 3 为丽春红 G+H₂SO₄+KIO₄ 吸收曲线, 其表明在酸性介质中 KIO₄ 氧化丽春红 G 的褪色反应缓慢; 曲线 4 和 5 分别为

* 收稿日期 2001-06-11, 修订日期 2001-08-30

作者简介 侯能邦(1970-)男, 讲师

丽春红 G + H₂SO₄ + KIO₄ + 0.10 μg Ru(Ⅲ) 和 0.30 μg Ru(Ⅲ), 由曲线可以看出, 在酸性介质中 Ru(Ⅲ) 对 KIO₄ 氧化丽春红 G 的反应有显著的催化作用。丽春红 G 的最大吸收波长为 520 nm, 此时 ΔA 最大, 故选其为测定波长。

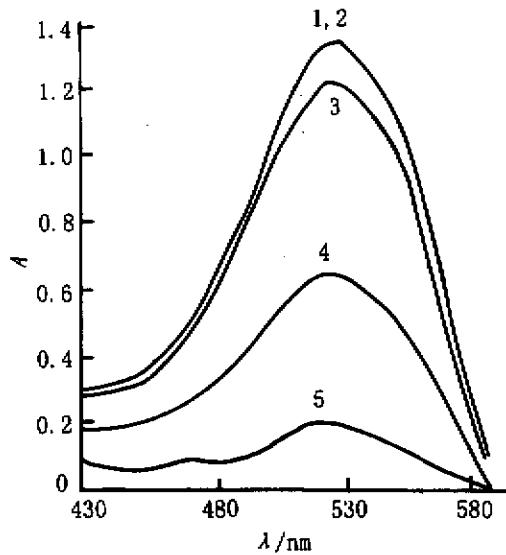


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

1—PG 2—PG + H₂SO₄ 3—PG + H₂SO₄ + KIO₄ 4—3 + 0.10 μg Ru(Ⅲ) 5—3 + 0.30 μg Ru(Ⅲ)

3.2 反应最佳条件

试验结果表明, 反应体系在硫酸介质中最好, 0.10 mol/L H₂SO₄ 用量在 2.0 mL ~ 3.0 mL 内 ΔA 值最大且恒定, 实验选用 2.5 mL。0.010 mol/L KIO₄ 溶液用量在 2.5 mL ~ 4.0 mL, 0.40 g/L 丽春红 G 溶液用量在 1.5 mL ~ 2.5 mL 范围内 ΔA 值最大且变化不大, 实验中 KIO₄ 和 PG 溶液分别选用 3.0 mL 和 2.0 mL。

3.3 加热温度和加热时间

40 °C 以下催化反应速率缓慢, 在 40 °C ~ 60 °C 之间反应速率随温度升高逐渐增大。为了提高灵敏度及方便操作, 实验选用 (90 ± 0.5) °C 作为反应温度为宜。在此温度下加热 8 min ~ 11 min, ΔA 值基本不变, 故采用加热时间为 10 min。

3.4 共存离子的影响

试验了 40 多种共存离子对测定的影响, 对 0.010 μg/mL Ru(Ⅲ) 进行测定, 当测量相对误差在 ±5% 以内时, 下列共存离子量 (μg) 不干扰钌的测

定: K⁺ (2000), NO₃⁻、NH₄⁺、Ba²⁺、Mg²⁺ (1000), Si(IV)、Br⁻ (500), PO₄³⁻ (200), I⁻、Al³⁺ (100), Pb²⁺、B(Ⅲ) (50), Co²⁺、W(VI)、Hg²⁺ (20), V(V)、Cr(Ⅲ)、Ge(VI)、Ga(Ⅲ)、Y(Ⅲ)、Ge(Ⅳ)、Zn²⁺、Cu²⁺、Se(Ⅳ)、Cd²⁺、Mo(VI) (10), Bi³⁺、Zr(Ⅳ)、Sr²⁺ (5), Ni²⁺、Ce(Ⅳ)、Mn(Ⅱ)、Fe³⁺、In(Ⅲ)、Rh(Ⅲ)、Fe(Ⅳ) (2), Os(Ⅳ) (1), Pd(Ⅱ)、Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ) (0.5), Lu(Ⅳ) (0.25)。由此可见, 大多数常见离子不干扰测定。

3.5 线性范围、精密度

在试验条件下, 钌质量浓度在 0 μg/mL ~ 0.012 μg/mL 范围内与 lg(A₀/A) 呈直线关系, 线性回归方程为 lg(A₀/A) = -0.02798 + 45.7871c (μg/mL), 相关系数 r = 0.9977。对 0.010 μg/mL Ru(Ⅲ) 平行测定 11 次, 求得其相对标准偏差为 2.5%。作 11 次空白液试验, 根据 3σ/s 可求出该法的检测限为 6.77 × 10⁻⁷ g/L。反应经流水冷却 5 min 终上, 室温下该催化反应体系至少稳定 1 h。

3.6 动力学参数的测定

3.6.1 表观活化能的测定 按文献[6]的方法测定表观活化能, 固定反应物的浓度, 在 40 °C ~ 60 °C 之间测定催化反应的吸收随反应时间变化的值, 以 lgA 对 t 作图得若干条直线。再由其斜率计算该温度的速率常数 K, 再根据 Arrhenius 公式求得: lgK 对 1/T 直线的回归方程, 并根据其斜率计算催化反应的表观活化能, 结果见表 1。

表 1 表观活化能的测定

Tab. 1 Determination of apparent activation energy

T	1/T × 10 ³	线性回归方程	r	lgK
313	3.195	lgA = 0.07126 + 0.02500t	0.9979	5.402
318	3.145	lgA = 0.06828 + 0.01772t	0.9922	5.253
323	3.096	lgA = 0.1035 + 0.01236t	0.9940	5.096
328	3.049	lgA = 0.1069 + 0.008995t	0.9948	4.958

$$\lg K = -4.3666 + 3.058 \times 10^3 \times \frac{1}{T}, r = 0.9998$$

$$E_a = 58.55 \text{ kJ/mol}$$

3.6.2 关于反应级数 同样参照文献[6]的方法测定反应级数, 将实验数据进行回归处理得如下直线方程:

$$-\lg\left(\frac{\lg A_1/A_2}{\Delta t}\right) = -5.4279 + 0.9936(-\lg c_{\text{Ru}}),$$

$r = 0.9954$

$$-\lg\left(\frac{\lg A_1/A_2}{\Delta t}\right) = -3.3290 + 1.2400(-\lg c_{PG}),$$

 $r = 0.9851$

方程斜率为 0.9936 和 1.2400 都接近等于 1,由此可见催化反应对 Ru(III) 和丽春红 G 均为一级反应。

4 样品测定

参照文献 [7] 的方法,称取 0.1 g ~ 1 g 含钌样品,放入铁坩埚中,用 Na_2O_2 在 700℃ 马弗炉中熔融

8 min ~ 10 min。取出冷却,将坩埚放入 400 mL 烧杯中,以 200 mL 2 g/L Na_2SO_3 溶液浸取。将浸出液移入蒸馏瓶中,加入几滴 100 g/L NaCl 溶液 20 mL 饱和 KMnO_4 溶液 2 g ~ 3 g NaBiO_3 ,从分液漏斗中注入 130 mL 9 mol/L H_2SO_4 ,加热蒸馏。用少量无水乙醇在冷水浴中接收蒸馏液,移入 250 mL 容量瓶中,用 4 mol/L HCl 定容。

移取适量试液于 50 mL 比色管中,以下按试验方法测定,分析结果见表 2。

表 2 钌测定结果

Tab. 2 Analytical results of ruthenium

样品	推荐值 [*] (g/L)	本法结果 (g/L, n = 8)	RSD (%)	标准加入钌量 (μg , n = 3)	回收率 (%)
砂铂矿	4.54	4.51	2.2	0.050	96.0 ~ 106.1
钌精矿	19.3	19.2	1.2	0.050	96.0 ~ 102.3

* 样品及推荐值由昆明贵金属研究所提供

参考文献

- [1] Yatsimirskii K B, Tikhonova L P, Talanta, 1987, 34(1): 69
- [2] 曹秋娥, 李祖碧, 王加林, 徐其亨. 冶金分析, 待发表
- [3] 黄章杰, 杨光宇, 尹家元, 徐其亨. 分析化学, 2000, 28(6): 712
- [4] 陈吉书, 李祖碧, 徐其亨. 分析试验室, 2000, 19(4): 27
- [5] 曹秋娥, 李祖碧, 王加林, 徐其亨. Anal Lett, 2000, 13(11): 2305
- [6] 张振辉, 刘锦云, 熊利利. 化学学报, 1989, 47(8): 808
- [7] 陈吉书, 侯能邦, 徐其亨. 岩矿测试, 1999, 18(4): 288

Kinetic spectrophotometric determination of ruthenium with its catalytic effects on oxidation of ponceau G by KIO_4 HOU Neng-bang, CHEN Ji-shu (Department of Chemistry, Qujing Teachers' College, Qujing 655000) and LI Zu-bi(Adult Education College, Yunan University, Kunming 650091), Fenxi Shiyanshi, 2002, 21(2): 60 ~ 62

Abstract In the H_2SO_4 medium and hot-water bath(90 \pm 0.5°C), Ru(III) could catalyze oxidation of ponceau G by KIO_4 . Based on this, a new kinetic method for spectrophotometric determination of Ru(III) was developed. The linear range for the determination of Ru(III) was 0 ~ 0.3 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ with a linear regression equation of $\log(A_0/A) = -0.02798 + 45.7871 \times (\mu\text{g}/25 \text{ mL})$ ($r = 0.9977$). The relative standard deviation for 11 replicate determinations of 0.25 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ of Ru(III) was 2.5%. The apparent activation energy of this catalytic reaction was found to be 58.55 kJ/mol and the catalytic reaction was first-order for both Ru(III) and ponceau G. The method was successfully applied to the determination of trace amounts of ruthenium in some ore and metallurgy products.

Keywords Ruthenium(III); Ponceau G; Potassium periodate; Catalytic kinetic spectrophotometry