

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 $\mu\text{g/mL}$ 范围内符合比尔定律,线性回归方程为 $\lg(A_0/A) = -0.02798 + 45.7871c(\mu\text{g/mL})$, $r = 0.9977$ 。对 0.01 $\mu\text{g/mL}$ Ru(Ⅲ)测定的相对标准偏差为 2.5% ($n = 11$)。催化反应的表现活化能为 58.55 kJ/mol。催化反应对丽春红 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、靛亚胺类、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 $\mu\text{g/mL}$ Ru(Ⅲ)中间储备液,用时用水稀释成 0.050 $\mu\text{g/mL}$ Ru(Ⅲ)的标准溶液。丽春红 G (PG)溶液:0.40 g/L; KIO_4 溶液:0.010 mol/L; H_2SO_4 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 H_2SO_4 溶液、3.0 mL 0.010 mol/L KIO_4 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 $(90 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 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 + H_2SO_4 的吸收曲线,两者基本一致;曲线 3 为丽春红 G + H_2SO_4 + KIO_4 吸收曲线,其表明在酸性介质中 KIO_4 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。

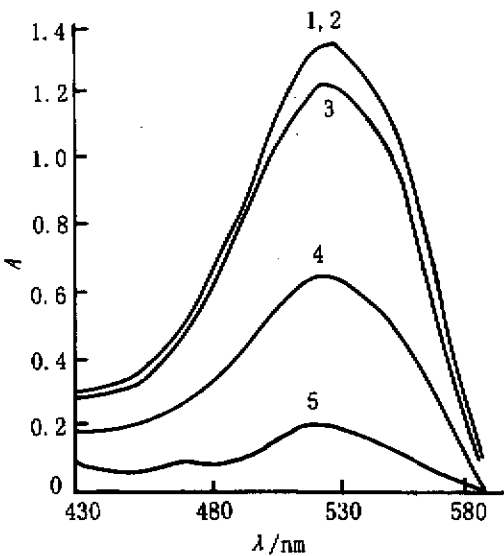


图 1 吸收光谱

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 2.0mL ~ 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 ℃ 以下催化反应速率缓慢,在 40 ℃ ~ 60 ℃ 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) ℃ 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

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),Cr(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),Ir(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 ℃ ~ 60 ℃ 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现活化能,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 , 放入铁坩锅中 , 用 Na₂O₂ 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 Na₂SO₃ 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 KMnO₄ 溶液 , 2 g ~ 3 g NaBiO₃ , 从分液漏斗中注入 130 mL 9 mol/L H₂SO₄ , 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 KIO₄ HOU Neng-bang , CHEN Ji-shu (Department of Chemsitry , 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 H₂SO₄ medium and hot-water bath(90 ± 0.5℃) , Ru(III) could catalyze oxidation of ponceau G by KIO₄. 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 μg/25 mL with a linear regression equation of $\lg(A_0/A) = -0.02798 + 45.7871c(\mu\text{g}/25\text{ mL})$ ($r = 0.9977$). The relative standard deviation for 11 replicate determinations of 0.25 μg/25 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