

原子吸收法测定化合物三氯化钌中的钠

陈雯, 金娅秋, 梁洁, 甘建壮

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 在5%盐酸介质中, 采用原子吸收分光光度计测量三氯化钌中的钠含量。波长选择 589.0 nm, 钠标准工作曲线范围为 0~2.0 $\mu\text{g/mL}$, 线性相关系数为 0.9999。研究了酸介质、仪器工作条件、基体、干扰元素等因素对测量结果的影响。方法的加标回收率为 94.7%~101.5%, 不确定度为 0.0082 $\mu\text{g/mL}$, 检出限为 0.001 $\mu\text{g/mL}$ 。

关键词: 分析化学; 原子吸收光谱法; 三氯化钌; 钠

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0070-04

Determination of Sodium in Ruthenium Trichloride by Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Wen, JIN Yaqiu, LIANG Jie, GAN Jianzhuang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies of Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The ruthenium trichloride was dissolved in 5% hydrochloric acid, and the sodium concentration in the sample was determined directly by atomic absorption spectrometry. The decent wavelength was 589.0 nm, sodium standard working curve range was 0~2.0 $\mu\text{g/mL}$, liner correlation coefficient was 0.9999. The effects of acid medium, running condition of the AAS, interference element were studied. The recovery of standard addition is between 94.7% to 101.5%, the uncertainty of method is 0.0082 $\mu\text{g/mL}$, detection limit is 0.001 $\mu\text{g/mL}$.

Key words: analytical chemistry; AAS; ruthenium trichloride; sodium

近年来三氯化钌化合物用量日益增多, 它能与许多试剂反应生成多种络合物, 是制备许多钌络合物的起始物, 还是许多有机物聚合、异构化、加氢等反应的催化剂, 在多相催化、电镀、电解阳极及电子工业等方面有重要用途。三氯化钌中的杂质对金属阳极涂层的质量会产生直接影响^[1], 其制备过程中引入的钠盐为主要的杂质元素, 是产品质量控制的重要指标。

常用钠元素分析方法有火焰原子吸收法^[2-3]、离子色谱法^[4]和 ICP-AES 法^[5]等。由于色谱法存在离子干扰, ICP-AES 仪器普及度较低、测试成本较高, 而原子吸收仪器使用普遍, 是一种既能满足于生产要求又简便快速的分析方法, 可用于三氯化钌样品

中钠的测定。样品中钠离子被原子化后, 此基态原子吸收来自本金属元素空心阴极灯发出的共振线, 且吸收强度与样品钠的浓度成正比关系, 在其他条件不变的情况下, 根据此谱线强度的改变与标准系列的比较即可进行定量^[6-7]。

本文采用火焰原子吸收光度计测量三氯化钌中杂质钠的含量, 主要讨论了样品处理方法、仪器检测条件、测定中干扰元素的影响及消除影响的措施。

1 实验部分

1.1 主要试剂和器皿

盐酸 ($\rho=1.19 \text{ g/mL}$) 为优级纯。钠标准溶液配

制：称取 2.5421 g 基准氯化钠（预先在 100~110℃ 灼烧至恒量，冷却至室温后使用），溶于少量水后，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液 1 mL 含钠 1.0000 mg。实验中使用二次蒸馏水，聚四氟乙烯烧杯，塑料烧瓶。

1.2 仪器工作条件

使用日立 Z-2300 型原子吸收分光光度计；瑞士梅特勒-托利多 AB135-S 分析天平；钠元素空心阴极灯。原子吸收分光光度计测量条件为：采用空气-乙炔火焰，燃烧器高度 7.5 mm，分析波长 589.0 nm，狭缝宽度 0.4 nm，灯电流 10.0 mA。

1.3 样品的处理

准确称取 0.8 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中，用少量二次蒸馏水润湿样品，加入 5 mL 优级纯盐酸，放置电炉上，低温加热至样品完全溶解，将试液转移至 100 mL 塑料容量瓶中定容，同时作空白。

1.4 工作曲线的绘制

移取 1.00 mL 钠标准溶液(1 mg/mL)于 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，此溶液为钠标准溶液（10 μg/mL），配制成 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.2、1.6、1.8、2.0 μg/mL 的钠标准溶液，于原子吸收分光光度计上测定，仪器工作站给出曲线的线性方程为 $y=5.2806x+0.0143$ ，线性相关系数 $R=0.9999$ 。

2 结果与讨论

2.1 酸介质的选择

分别采用硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、磷酸作为酸介质溶解样品。在硝酸介质中，由于硝酸与三氯化钨会形成络合物，使基体变复杂，导致测定结果偏低。高氯酸具有强氧化性，易发烟，具有腐蚀性，可能会腐蚀玻璃容器或塑料容器，测量钠量时可能会引入钠离子。硫酸、磷酸的粘度较大，在测量过程中造成提升量减低，影响雾化效率。盐酸能很容易地溶解三氯化钨，并且不会对原子吸收测量产生干扰。有多种酸存在时，三氯化钨容易形成更为复杂的络合物，溶液粘稠度增加，容易堵塞雾化器，干扰和影响测量。因此，选择优级纯盐酸作为单一酸介质。

酸度超过 20% 会腐蚀仪器燃烧头。实验结果表明：当酸度为 15% 时，吸光度值波动范围大，同一试样 2 次测量值之间的相对误差大于 5%；不加酸时，由于三氯化钨在水中不能完全溶解，测量值偏低。因此，采用优级纯盐酸将试样完全溶解，在低

温下蒸至近干，定容后控制酸度为 5%。

2.2 仪器工作条件选择

Na 元素在原子吸收光谱测定中的第一灵敏线为 589.0 nm，次灵敏线为 330.3 nm。试样中钠为低含量，选用第一灵敏线 589.0 nm 来测量。

实验发现，乙炔气的流量会影响钠元素的吸光度。当气体流量大于 2.5 L/min 时，火焰为黄色，严重干扰测定；当气体流量小于 1.0 L/min 时，火焰形状不完整，测定时火焰和吸光度值均不稳定。测定选用乙炔气流量为 1.5 L/min，空气流量为 20 L/min。

燃烧器高度一般 6~12 mm，此处火焰稳定，干扰较少。试验发现，当燃烧器高度超过 8 mm，钠元素的吸光度值迅速降低，钠元素在靠近燃烧头部位浓度较高，灵敏度较大，选用燃烧器高度为 7.5 mm。

2.3 工作曲线线性范围

在 589.0 nm 波长测量， $0 < \rho(\text{Na}) < 2 \mu\text{g/mL}$ 时，曲线拟合为 $y=5.2806x+0.0143$ ，符合朗伯-比尔定律 $A=kc$ （其中 k 为常数）；当 $\rho(\text{Na}) > 2 \mu\text{g/mL}$ ，曲线发生弯曲。这是由于在钠浓度较高时，分子不成比例地分解。当原子化温度一定时，较高浓度下的自由原子比率较低，因此产生了不被吸收的辐射和杂散光。校正曲线表现出偏向浓度轴方向的弯曲。因此，选择标准溶液浓度 c 在 $2.0 \mu\text{g/mL}$ 以内。如图 1 所示。

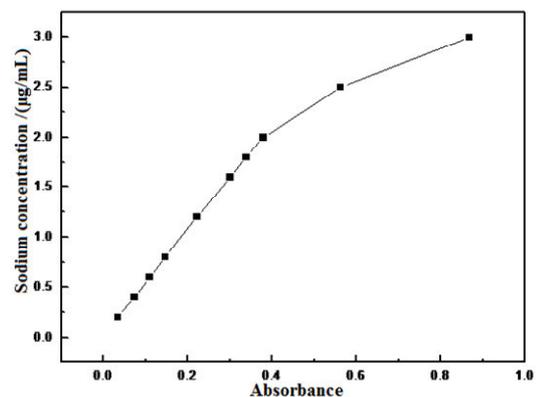


图 1 钠浓度与吸光度值关系图

Fig.1 Relationship of sodium concentration and absorbance value

2.4 水质的影响

为防止水质中存在的钠对样品造成污染，对自来水、一次蒸馏水、二次蒸馏水中钠量进行了测定，其含量分别为： $>10 \mu\text{g/mL}$ 、 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 和 $<0.0005 \mu\text{g/mL}$ 。因此，实验中采用二次蒸馏水与 2% 优级纯

盐酸为溶解样品介质。

2.5 基体的干扰

三氯化钌中钌含量为37%左右,是试样的主体。实验研究了钌含量对钠测定的影响。结果表明,试样中钌的质量分数为50%之内基本不会影响钠的测量。如表1所示。

表1 试样中钌含量对钠测量的影响

Table 1 Influence of quantity of ruthenium in sample on the determination of sodium

编号	试样中钌含量/%	钠加入量/($\mu\text{g/mL}$)	吸光度值	测定值/($\mu\text{g/mL}$)
1	0	0.20	0.0350	0.20
2	10	0.20	0.0367	0.21
3	20	0.20	0.0355	0.20
4	30	0.20	0.0359	0.20
5	40	0.20	0.0368	0.21
6	50	0.20	0.0389	0.22

2.6 共存元素的干扰

三氯化钌产品中含有少量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 杂质成分,采用标准添加法对杂质成分的干扰进行了试验,测量结果如表2所示。试验结果表明:

500 $\mu\text{g/mL}$ 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 基本不干扰钠的测定。

表2 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 杂质对钠含量测定的影响

Table 2 Influence of quantity of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on the determination of sodium

杂质成分	加入量/($\mu\text{g/mL}$)	吸光度值	钠测定值/($\mu\text{g/mL}$)
未添加杂质	0	0.0234	0.1379
Ca^{2+}	500	0.0340	0.1411
Mg^{2+}	500	0.0239	0.1405
Fe^{3+}	500	0.0236	0.1390
Cu^{2+}	500	0.0235	0.1384
Ca^{2+} - Mg^{2+} - Fe^{3+} - Cu^{2+}	500	0.0235	0.1384
混合杂质			

注:钠加入量为0.1400 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.7 合成样加标回收实验

合成样定容100 mL,5%盐酸介质。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 分别加入200 μg , Na^+ 加入20 μg ,钌标准溶液加入300 mg。结果如表3所示。合成样加标回收率为98.0%~104%,测量平均值为20.16 μg ,相对标准偏差(RSD)为1.75%。

表3 合成样加标回收实验 ($n=11$)

Table 3 Recovery of sodium standard addition in synthetic samples ($n=11$)

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	RSD
钠测量值/ μg	20.1	20.0	19.6	19.9	20.3	20.8	20.2	20.1	20.5	20.6	19.7	1.75%
钠回收率/%	100.5	100	98.0	99.5	101.5	104	101	100.5	102.5	103	98.5	

2.8 样品加标回收实验

按样品的测定步骤进行加标回收实验,结果见

表4。结果表明:本方法的回收率为94.7%~101.5%,满足测定要求。

表4 样品加标回收实验($n=8$)

Table 4 Recovery of sodium standard addition in ruthenium trichloride samples ($n=8$)

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
加标量/($\mu\text{g/mL}$)	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60	1.80
加标后测定值/($\mu\text{g/mL}$)	0.186	0.240	0.327	0.535	0.940	1.295	1.714	1.897
回收率/%	95.8	101.5	94.7	99.2	100.3	96.4	98.5	97.7

注:样品本底值为0.138 $\mu\text{g/mL}$ 。

2.9 不确定度评估

原子吸收法测定三氯化钌中钠含量的计算公式如下所示:

$$w_{(\text{Na})} \% = \frac{\rho \cdot V \cdot 10^{-6}}{m} \times 100$$

式中: $w_{(\text{Na})}$ 为钠的质量分数,%; ρ 为原子吸收测得

试液中钠的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V 为试液的体积, mL ; m 为试料的质量, g 。
测量结果不确定度的引入主要来自于测量方法

的精密度。

按实验方法对同一试样进行 11 次测量, 其结果如表 5 所示。

表 5 精密度实验 ($n=11$)

Table 5 Determination precision of the present method ($n=11$)

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	平均 $\bar{\rho}$	标准偏差 s
$\rho_{(\text{Na})}/(\mu\text{g/mL})$	0.138	0.138	0.140	0.138	0.140	0.138	0.139	0.137	0.137	0.138	0.140	0.138	0.00113

在实验条件下, 钠标准曲线范围为 $0 < \rho_{(\text{Na})} < 2 \mu\text{g/mL}$ 时, 由测量方法引入的相对不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = s / \bar{\rho}_{(\text{Na})} = 0.0082 \mu\text{g/mL}$$

2.10 方法检出限

按实验方法分别测定钠的试剂空白溶液 11 次, 用 3 倍的标准偏差除以标准曲线的斜率即得钠的检出限为 $0.001 \mu\text{g/mL}$ 。

3 结论

采用火焰原子吸收分光光度法测量三氯化钨中杂质钠含量是一种简便、准确性高的方法。在 5% 盐酸介质中, $500 \mu\text{g/mL}$ 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 不干扰钠的测定, 加标回收率为 $94.7\% \sim 101.5\%$, 不确定度为 $0.0082 \mu\text{g/mL}$, 检出限为 $0.001 \mu\text{g/mL}$ 。方法具有选择性好, 精密度高, 检出限低的优点, 已应用于生产分析。

参考文献:

- [1] 霍春光, 王文, 郭驭铮, 等. HG/T 3679-2000 电解槽金属阳极涂层用三氯化钨[S]. 北京: 国家石油和化学工业局, 2000.
- [2] 徐达煌, 刘启诚. GB/T 11064.4-1989 碳酸锂、单水氢氧化锂、氯化锂化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [3] 李德阳, 沈伯轩. 火焰原子吸收光谱法测定溴化锂中钠和钾[J]. 新疆有色金属, 2000(3):29-34.
- [4] 孙建之, 邓小川, 宋士涛. 离子色谱法测定高纯氯化锂中的微量杂质离子[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(3):24-26.
- [5] 施洪钧, 赵玉珍. ICP-AES 同时测定氯化锂和氢氧化锂中七种杂质元素[J]. 光谱实验室, 1998, 15(3): 39-42.
- [6] 金银龙, 鄂学礼, 陈亚妍, 等. GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [7] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-26.