

# ICP-AES 测定复杂二次资源物料中钌含量干扰情况研究

杨红艳, 李青, 马媛, 任传婷, 甘建壮, 方卫\*

(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:** 对碱熔后 ICP-AES 法测定复杂二次资源物料中钌含量的干扰情况进行了研究。Al、Si、Zr、Mo、Zn、Fe、Ca、Ti、Ta、Mg 等元素对 Ru 的测定存在不同类型的干扰: Al、Ni 基本不干扰测定, Na、Si、Ba 等主要体现为基体干扰, 其它元素则主要为光谱干扰。对钌含量较高(>10%) 的样品, 碱熔后以 ICP-AES 直接测定, 能获得比较满意的结果。但钌含量太低时, 碱熔后无论采用 ICP-AES 直接测定法还是标准加入法, 均不能得到满意的结果。钌的二次资源物料组成较复杂, 可在 ICP-AES 测定前采用蒸馏或其它方式分离, 消除干扰。

**关键词:** 分析化学; 复杂二次资源物料; 钌; ICP-AES; 干扰

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0056-05

## Study on the Interference in Determination of Ru in Secondary Resource Materials by ICP-AES

YANG Hongyan, LI Qing, MA Yuan, REN Chuanting, GAN Jianzhuang, FANG Wei\*

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

**Abstract:** The interference on the determination of ruthenium in the secondary resource materials by ICP-AES was discussed. The influence of Al, Si, Zr, Mo, Zn, Fe, Ca, Ti, Ta, Mg etc on determination of Ru is different. There is no interference of Al, Ni on the determination of Ru, but Na, Si, Ba etc are mainly embodied in the matrix interference, and the other elements is spectrum interference. For the high content Ru (>10%) samples, the alkali fusion-ICP-AES method can get a satisfied result. However, for the low content Ru samples, it is difficult to achieve an accurate result whether the direct determination method or the standard addition method after alkali fusion. Ru must be separated from the other elements by distillation or other method to avoid interference before determination.

**Key words:** analytical chemistry; the secondary resource materials; Ru; ICP-AES; interference

1844年, 俄国的克劳斯从乌拉尔铂矿渣里制得氯钌化铵, 并经煅烧制得钌。相较于其他铂系元素, 钌在地壳中的含量最少, 被发现的也最晚。钌是极好的催化剂, 用于氢化、异构化、氧化和重整反应中。目前, 钌的最大用途之一是生产计算机硬盘记忆材料。由于钌一次资源稀缺, 因而比较重视其二次资源的回收利用, Ru/C、Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等载体催化剂

及计算机硬盘生产过程中部分钌溅射到防护圈上产生大量的钌靶材废料是钌的二次资源物料的主要来源<sup>[1-2]</sup>。

钌为银灰色金属, 质硬而脆, 化学性质很稳定, 普通的酸包括王水、氢氟酸和磷酸等也不易将其溶解。但钌较易与熔融的碱性氢氧化物、碳酸盐和氰化物起作用。钌测定的重点包括溶解方法和测定手

收稿日期: 2012-3-14

第一作者: 杨红艳, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: yhy415694008@163.com

\*通讯作者: 方卫, 女, 正高级工程师, 硕士生导师, 研究方向: 贵金属分析化学。E-mail: fw930@yahoo.com.cn

段的选取。钌的酸溶解,需在有氧化剂存在的盐酸溶液中,于密封的玻璃管中,高温高压下才可较好溶解,但这一方法要求条件严苛,且较危险,主要用于钌标准储备液的配制。钌的碱熔融法快速容易,但碱熔融体系引入的大量钠盐,对后续测定干扰大,需要通过分离干扰物后再进行测定。

在测定手段方面,由于钌赋存状态、价态等情况复杂,所需测定条件苛刻,可用于测定钌含量的手段也有限。传统光度法包括了催化光度法<sup>[3-4]</sup>和硫脲比色光度法<sup>[5-6]</sup>。催化光度法常用于痕量钌的测定,硫脲比色光度法用于微量甚至常量钌的测定。此外,荧光法<sup>[7]</sup>、重量法<sup>[8-9]</sup>以及原子吸收<sup>[10]</sup>和极谱法<sup>[11]</sup>等也有应用。随着现代仪器分析技术的广泛使用,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[12-13]</sup>及电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)<sup>[14]</sup>也应用于Ru的测定,其中ICP-AES法较适合于微量到常量范围钌的测定。

大多数测定手段都存在干扰问题,蒸馏分离、基体匹配、共沉淀分离等方法可用于解决其他元素对钌的干扰。本文就ICP-AES测定复杂二次资源物料中钌含量时的干扰问题进行探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

QUANT'X能量散射X射线荧光光谱仪(美国热电公司)。

Optima-5300DV双向观测全谱直读等离子体发射光谱仪(美国PE公司)。仪器工作条件:观察高度为等离子体上方15 cm;等离子体(冷却气)流量为15 L/min、辅助气流量为0.2 L/min、雾化器流量为0.8 L/min;试样提升量1.5 mL/min;输入功率为1200 W;自动积分时间1~10 s。重复测定2次。Ru标准溶液质量浓度200  $\mu\text{g/mL}$ , 50% HCl介质。其中工作曲线线性范围为0.5~25  $\mu\text{g/mL}$ , 相关系数 $>0.9999$ 。

所用试剂均为分析纯,水为去离子水。含钌废料样品由贵研铂业股份有限公司提供。所用贱金属元素Al、Fe、Na等的标准储备液质量浓度为1.0

和2.0 mg/mL,介质为HCl(1+4)溶液;测定所用试液均为10% HCl介质。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 干扰情况试验

各移取适量的Ru标准溶液于4个25 mL容量瓶中,并分别加入不同量的Al、Fe等干扰元素溶液,以10%的HCl定容。在选定的仪器条件下进行测定。

#### 1.2.2 直接测定

按文献<sup>[15]</sup>,称取0.1 g左右废料样品于30 mL高铝坩埚中,加入4~5 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,置于700°C马弗炉中熔融20 min,取出,冷却至室温,以1+1盐酸酸化后,最终制备成100 mL 10% HCl介质的试液,在选定的ICP-AES仪器条件下进行测定。

#### 1.2.3 标准加入法

移取5 mL上述碱熔试液于4个25 mL容量瓶中,分别加入0、2、10和20  $\mu\text{g/mL}$ 的Ru标准溶液,以10%的HCl定容。用ICP-AES的标准加入法进行测定。

#### 1.2.4 蒸馏-ICP-AES测定

准确称取0.1 g废料样品,按文献所述的方法碱熔<sup>[15]</sup>、蒸馏<sup>[16]</sup>,制成100 mL 10% HCl介质的试液,在选定的仪器工作条件下进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP-AES测定Ru共存元素干扰

ICP-AES测定过程中的干扰主要是光谱干扰和基体效应干扰。对于光谱干扰,可以根据干扰物的情况选择不被干扰的谱线。而对于基体效应干扰,则可通过基体匹配法或标准加入法消除。基体匹配法常用于基体组成成分比较明确而单一的样品,对于基体组成成分不明确或太复杂的,则选择使用标准加入法。

钌的二次资源物料中共存元素大多是Al、Si、Zr、Mo、Zn、Fe、Ca、Ti、Ta、Mg等,其含量见表1。

此外,试样碱熔的熔融剂及坩埚材质引入了大量的Na、Ni、Al。

表1 钌废料样品主要成分分析结果(X 荧光法) %  
Table 1 Compositions of the secondary resource materials (by XRF) %

元素	435 <sup>#</sup>	436 <sup>#</sup>	437 <sup>#</sup>	340 <sup>#</sup>	341 <sup>#</sup>	182 <sup>#</sup>
Ru*	10.07	9.08	7.69	3.45	4.40	0.078
Al	9.36	11.49	9.98	77.28	75.31	10.21
Si	9.97	9.41	8.64	12.33	13.04	6.72
P	7.64	7.93	7.70	0.144	0.157	0.591
S	0	0	0	0.206	0.215	0.781
K	0.157	0.086	0.047	0.144	0.150	0.157
Ca	0.662	0.331	0.251	0.161	0.177	13.23
Ti	0.039	0.017	0.014	0.487	0.528	1.227
Cr	0.046	0.044	0.045	0.023	0.027	0.790
Mn	0.024	0.016	0.016	0.008	0.008	4.975
Fe	0.766	0.504	0.387	0.085	0.088	25.97
Ni	0.214	0.223	0.227	0.012	0.013	0
Zn	1.64	1.26	1.40	0	0.009	0.018
As	0.050	0.049	0.048	0.007	0.008	0.006
Pb	0.001	0.001	0	0	0	0
Bi	0.031	0.036	0.034	0.011	0.012	0
Sn	0.003	0.001	0	0	0	0.036
Mg	0.277	0.308	0.397	0.394	0.340	0.30
Zr	52.93	52.08	54.78	0.081	0.090	0.016
Ta	0	0	0	2.019	2.340	0.013
V	0.001	0	0	0.018	0.016	0.098
Mo	2.209	2.151	2.237	0	0	0.002
Cu	0	0	0	0	0	0.051
Cl	4.54	4.72	4.46	0	0	0
La	0.061	0.060	0.080	0	0	0.005
Co	0	0.005	0.011	0.025	0.026	0

\*Ru 含量为采用碱熔-蒸馏-硫脲比色法测定所得。

以上元素中, Al、Si、Zr、Mo、Zn、Fe、Ca、Ti、Ta、Mg 的光谱干扰及基体效应干扰是关注的重点, 图 1~4 是几个较典型的干扰图(钌浓度均为 10 μg/mL)。

图 1 显示 Al 仅对 Ru 292.754 nm 谱线干扰较严重, 由于其灵敏度不是很高, 测定 Ru 很少选用这条谱线。因此, Al 对 Ru 基本不干扰。所以在碱熔时可以选择高铝坩埚。同样, Ni 对 Ru 也基本在干扰(本文未附图), 碱熔时也可以选择镍坩埚。

由图 2 可见, 20 倍以下的 Ca 对 Ru 240.272 nm 和 292.754 nm 谱线虽然有光谱干扰, 但对 Ru 349.894 nm 和 455.451 nm 谱线几乎不干扰。

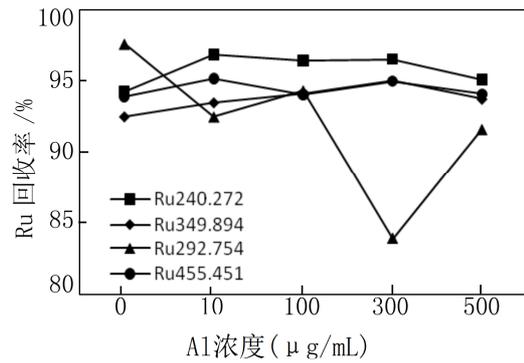


图 1 Al 对 Ru 测定的干扰

Fig.1 The interference of Al on the determination of Ru

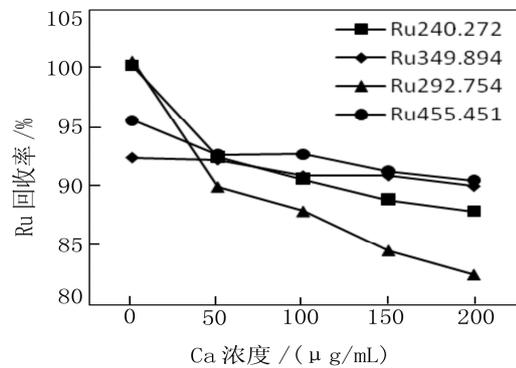


图 2 Ca 对 Ru 测定的干扰

Fig.2 The interference of Ca on the determination of Ru

图 3 中, Zr 对 Ru 240.272 nm 和 349.894 nm 均呈现负干扰, 在 Zr 浓度为 Ru 的 5~10 倍时, 干扰基本恒定, 可采用标准加入法消除其干扰。但超过 10 倍时, 干扰严重。此外, Zr 对 Ru 292.754 nm 和 455.451 nm 干扰严重(图中未标示出), 在 Zr 浓度为 Ru 的 10 倍以上时, 这两条谱线 Ru 的回收率仅为 18.88%和 62.33%。

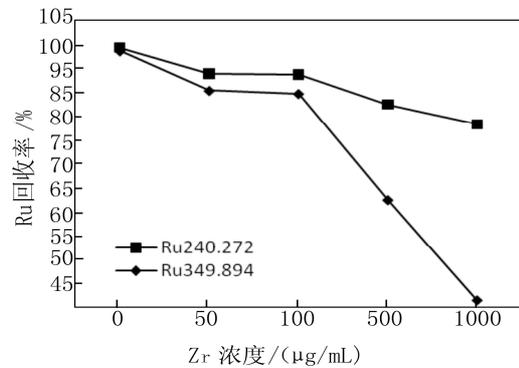


图 3 Zr 对 Ru 测定的干扰

Fig.3 The interference of Zr on the determination of Ru

由图 4 看到由于盐效应影响, Na 对 Ru 的每条谱线都有较严重的基体干扰, 其中回收率呈先升后降的趋势, 显示首先是对于钌的增敏效应, 而后才是抑制效应。对于 Ru 349.894 nm 和 455.451nm 两条谱线, 在 Na 盐浓度在 Ru 浓度的 100 倍以上时, 呈现正干扰且干扰相对比较稳定, 因此, Na 的干扰可以采用标准加入法消除。

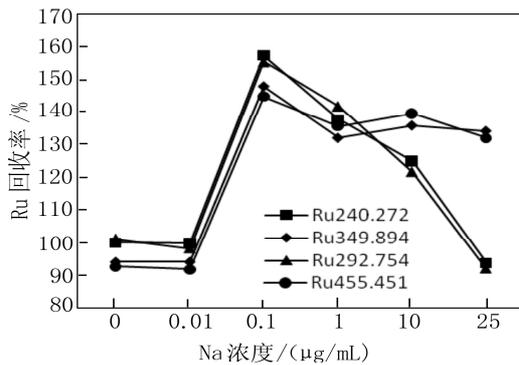


图 4 Na 对 Ru 测定的干扰

Fig.4 The interference of Na on the determination of Ru

此外, 其他常见共存元素同样对钌的干扰情况也较为复杂, 如 Mg 对 Ru 240.272 nm 和 292.754 nm 干扰均很严重, 而对 Ru 349.894 nm 和 455.451 nm 谱线干扰较小。当 Ba 浓度为 Ru 的 10 倍以上时对 Ru 240.272 nm、292.754 nm 及 349.894 nm 均有严重干扰, 体现为基体干扰。Si 对于钌的干扰主要体现在 Si 含量较高形成的硅胶导致溶液黏度改变而造成的基体效应。

因此, 在样品中 Ru 含量较高时, 根据不同干扰元素的含量情况, 通过仔细选择谱线, 如 Ru 455.451 nm 谱线, 可以直接测定获得准确的检测结果。但在 Ru 含量较低时, 即使采用标准加入法, 要获得准确的结果也比较困难。

## 2.2 ICP-AES 测定二次资源物料中 Ru 含量情况

### 2.2.1 直接测定

二次资源物料采用碱熔后 ICP-AES 直接测定的结果列于表 2。

从表 2 数据可见, 直接测定时, 340# 样品及 435# 样品中 Ru 含量较高, ICP-AES 直接测定结果与碱熔-蒸馏-硫脲比色法的较吻合, 而 182# 样品 Ru 含量较低, ICP-AES 直接测定结果误差大。

表 2 废料样品碱熔 Ru 含量直接测定结果

Table 2 Results of direct determination of Ru by ICP-AES

编号	测定波长/nm	ICP-AES /%	参考值(碱熔-蒸馏-硫脲比色法)/%	相对误差 /%
340#	240.272	3.03	3.45	-12.2
	349.894	3.39		-1.74
182#	349.894	0.049	0.078	-37.2
435#	240.272	10.13	10.07	0.60
	349.894	10.31		2.38

### 2.2.2 标准加入法

采用 ICP-AES 的标准加入法测定废料样品中钌含量, 结果见表 3。

从表 3 结果可以看出: 采用 ICP-AES 的标准加入法, 340# 样品可获得满意的结果。182# 的标准加入法虽然比直接测定法好些, 但仍然不能得到准确的结果。

表 3 标准加入法测定结果

Table 3 Results of standard addition by ICP-AES

编号	测定波长/nm	ICP-AES /%	参考值(碱熔-蒸馏-硫脲比色法)/%	相对误差 /%
340#	240.272	3.34	3.45	-3.19
	349.894	3.60		4.35
182#	349.894	0.053	0.078	-32.1
435#	240.272	9.56	10.07	0.89
	349.894	10.12		0.50

### 2.2.3 蒸馏-ICP-AES 测定

采用碱熔后蒸馏分离所有干扰元素, ICP-AES 测定 Ru 含量, 结果见表 4。

由表 4 可见, 通过蒸馏分离富集后, 无论是高含量的 Ru 还是低含量的 Ru, 其 ICP-AES 测定值均与参考值(碱熔-蒸馏-硫脲比色法)非常吻合。在此值得强调的是, 对于钌含量过高的样品, 由于碱熔-蒸馏-吸收处理过程太长及管路密封不严等原因易引起泄露导致钌的挥发损失。因此, 钌含量过高的样品不建议采用蒸馏分离的方法。

表 4 蒸馏-ICP-AES 测定结果

Table 4 Results of Ru by distillation-ICP-AES

编号	测定波长/nm	蒸馏-ICP-AES /%	参考值(碱熔-蒸馏-硫脲比色法)/%	相对误差 /%
340 <sup>#</sup>	240.272	3.44	3.45	-0.29
182 <sup>#</sup>	240.272	0.075	0.078	-3.85
435 <sup>#</sup>	240.272	10.10	10.07	0.30

3 结论

钌的二次资源物料组成较复杂，钌含量较高时采用酸溶无法达到将样品完全溶解的目的，一般选择碱熔的方法，碱熔后经适当的酸化及稀释可直接采用 ICP-AES 法进行测定能获得比较满意的结果。但钌含量太低时，碱熔后无论采用 ICP-AES 的直接测定法还是标准加入法，均不能得到满意的结果，必须在测定前预先分离消除干扰。

参考文献:

[1] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[2] 韩守礼, 贺小塘, 吴喜龙, 等. 用钌废料制备三氯化钌及靶材用钌粉的工艺[J]. 贵金属, 2011, 32(1):68-71.

[3] 乐淑葵, 蒋小燕, 刘相伦, 等. 矿石样中催化光度法测定的痕量钌[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 198-199.

[4] 刘锡林, 寇宗燕. 钌-过碘酸钾-对乙酰基偶氮羧-P 体系催化分光光度法测定微量钌的研究[J]. 分析化学, 1992, 20(3): 345-347.

[5] 管有祥. 碱熔解-硫脲比色法快速测定钌碳催化剂中的钌[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 52-55.

[6] 陈学源, 牛金龙. 钌钌合金中钌的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(5): 330-332.

[7] 开小明, 占峰. 邻二氮菲荧光法测定氯碱厂阳极泥中痕量钌[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1520-1521.

[8] 管有祥, 朱利亚, 陈登权, 等. 硼氢化钠-氢还原重量法测定难溶解钌-硼焊料中的钌[J]. 贵金属, 2009, 30(2): 41-45.

[9] 朱武勋, 管有祥, 李楷中, 等. 氢还原重量法测定三氯化钌中 Ru 含量[J]. 贵金属, 2007, 28(1): 55-57.

[10] 国家石油和化学工业局. HG/T3679-2000 电解槽金属阳极涂层用三氯化钌[S]. 北京: 技术标准出版社, 2001.

[11] 张辉, 唐杰, 张凯. 离子交换分离富集极谱法测定地质样品中的钌[J]. 唐山师范学院学报, 2005, 27(5): 17-18.

[12] 曾惠芳, 戢朝玉. 硼氢化钠还原共沉淀-感耦等离子体质谱法测定岩石样品中痕量钌铑钌铱金和铂[J]. 岩矿测试, 1996, 15(2): 92-96.

[13] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铂、钌、钌、铑、铱和金[J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(6): 653-656.

[14] 庞晓辉. 高温合金中钌元素的分析测定[J]. 现代科学仪器, 2009(1): 77-78.

[15] 蔡树型, 黄超. 贵金属分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.

[16] GB/T17418.5-2010 地球化学样品中贵金属分析方法-第 5 部分: 钌量和钌量的测定-蒸馏分离-催化分光光度[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.

\*\*\*\*\*

(上接第 55 页)

[24] Balaram V, Ramavati Mathur, Banakar V K, et al. Determination of the platinum-group elements and gold in manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire-assay and Te coprecipitation with ICP-MS[J]. Indian Journal of Marine Sciences, 2006, 35(1): 7-16.

[25] Frank Vanhaecke, Martin Resano, Joachin Koch, et al. Femtosecond laser ablation-ICP-mass spectrometry

analysis of a heavy metallic matrix: Determination of platinum group metals and gold in lead fire-assay buttons as a case study[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010(25): 1259-1267.

[26] 付正. 锡在还原焙烧中的挥发过程[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1980(1): 49-55.