

王水不溶渣的碱性加压氧化溶解及其钌含量的测定

钟 良, 杨天足, 陈 霖, 李家元, 刘志楼
(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 建立了一种以次氯酸钠作氧化剂, 碱性加压氧化法溶解王水不溶渣中钌的方法。以酒精沉淀, 盐酸溶解, 硫脲分光光度法进行样品中钌含量的测定。方法对王水不溶渣中钌的溶解效果好, 操作简单; 王水不溶渣加压氧化浸出液共存的主要杂质离子 Na^+ 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 等(不含 Os)对吸光度无影响。采用硫脲分光光度法测定样品中 $13.771 \mu\text{g/mL}$ 钌, $RSD (n=6)$ 为 1.536%, 加标回收率为 98.73%~102.76%。

关键词: 分析化学; 王水不溶渣; 硫脲; 钌; 分光光度法

中图分类号: O652.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)04-0043-05

Dissolution of Insoluble Residue in Aqua Regia by Alkaline Pressure Oxidation and Content Analysis of Ruthenium

ZHONG Liang, YANG Tianzu, CHEN Lin, LI Jiayuan, LIU Zhilou
(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ruthenium in aqua regia-insoluble residue was dissolved by an alkaline pressure oxidation method with sodium hypochlorite as antioxidant in alkaline system, followed by content analysis of ruthenium using the thiourea-spectrophotometry. Ruthenium could be converted into the solution and the accompanying main impurity ions (such as Na^+ , Cl^- , Pb^{2+} , Bi^{2+}) had no interference with the determination of ruthenium. The relative standard deviation ($n=6$) was 1.536% in the sample containing $13.771 \mu\text{g/mL}$ of ruthenium, and the recovery of the addition of standard ruthenium was 98.73%~102.76%.

Keywords: analytical chemistry; aqua regia insoluble residue; thiourea; ruthenium; spectrophotometry

随着科技的发展, 稀有贵金属钌以其优越的物理、化学性质被广泛的应用到各个行业, 其需求量日益增长。目前, 钌主要通过王水不溶渣提取, 因此对于其中钌含量的准确测定就显得十分重要。钌的分析方法通常采用重量法、分光光度法、原子吸收光谱法等。重量法常用于组成较简单的 RuCl_3 中钌含量的测定, 操作繁复且分析周期过长, 难以用于实验室对大批的含钌样液进行分析检测; 催化分光光度法虽然具有灵敏度高, 操作简便等特点, 但重现性较差, 试剂消耗量大, 适用于痕量—微量钌的测定; 原子吸收光谱法选择性好, 适用于含一定杂质离子的 RuCl_3 中的钌含量测定, 未见对王水不溶渣

中钌含量测定的文献报道; 硫脲分光光度法^[1]常用于测定高含量钌, 其优点是经过蒸馏除杂能够排除杂质离子干扰。本文在理论分析的基础上, 通过实验探索, 针对传统的硫脲分光光度法样品前处理缺点进行了改进, 并应用于测量王水不溶渣中的钌, 得到了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器、试剂

723N可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); 电磁炉; DF-101型集热式恒温加热磁力搅拌

收稿日期: 2013-04-02

基金项目: 湖南省重大专项项目(2009FJ1007)。

第一作者: 钟 良, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属冶炼及回收。E-mail: zhongliang6562456@163.com

*通讯作者: 杨天足, 男, 博士生导师, 研究方向: 贵金属冶金及复杂多金属硫化矿的综合利用研究。E-mail: tianzuyang@163.com

仪; 水热反应釜(WF100, 山东威海高压设备厂); 王水不溶渣溶解浸出反应装置(如图1所示)。

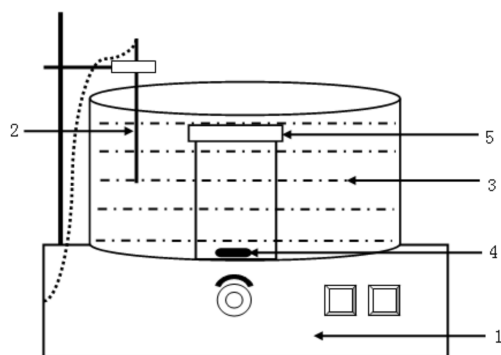


图1 王水不溶渣溶解浸出反应装置

[1. DF-101 型集热式恒温加热磁力搅拌仪; 2. 热电偶;
3. 导热油(甲基硅油); 4. 磁力搅拌子; 5. 水热反应釜]

Fig.1 The leaching device of aqua regia-insoluble residue

[1. DF-101-collector-type thermostatic magnetic stirring apparatus;
2. Thermocouple; 3. Conduction oil (methyl silicone oil);
4. Magnetic stirring bar; 5. Hydrothermal reactor]

钌标准储备溶液1.000 g/L(天津市光复精细化工研究所); 6 mol/L的盐酸溶液; 100 g/L的硫脲溶液; 无水乙醇(C_2H_6O , 30%, V/V); 氢氧化钠; 有效氯10%的次氯酸钠溶液; 甲基硅油。所有试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 工作曲线的绘制

1.2.1 钌标准溶液配制

用10 mL移液管移取10 mL的钌标准储备液(1.000 g/L)至100 mL的容量瓶中, 用6 mol/L的盐酸稀释至刻度, 此溶液为100 $\mu\text{g/mL}$ 的钌标准溶液。

取6支50 mL的容量瓶, 分别移取一定体积的钌标准溶液于50 mL的容量瓶, 使钌量分别为5、10、15、20、25、30 $\mu\text{g/mL}$, 加0.5 mL硫脲溶液, 用盐酸稀释至刻度, 混匀。于80℃水浴中加热10 min, 用流水快速冷却至室温, 得到系列标准工作溶液。

1.2.2 标准工作曲线的绘制

使用1 cm比色皿, 于波长620 nm处, 用去离子水作参比, 测量溶液吸光度。以浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制工作曲线。在0~30 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内, 钌浓度(C)与吸光度 A 呈良好的线性关系拟合线性方程:

$$A=0.00212+0.02453C \quad (1)$$

相关系数 $r=0.99964$, 标准偏差 $SD=0.00781$; 钌

标准溶液工作曲线见图2。

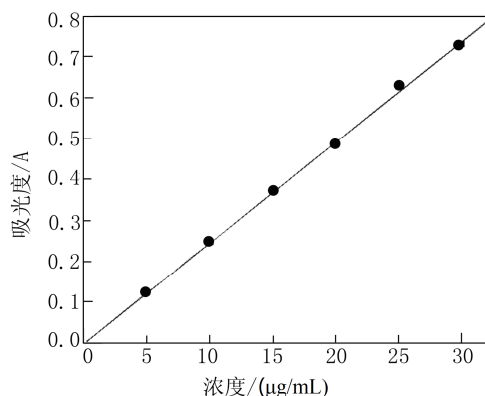


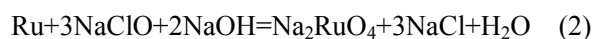
图2 钌标准溶液的工作曲线

Fig.2 Working curve of the standard ruthenium solution

1.3 实验方法

1.3.1 反应原理

在碱性条件下, 用次氯酸钠(NaClO)作氧化剂, 将王水不溶渣中的钌氧化成溶于水的钌酸钠, 再以乙醇作为还原剂, 把钌酸钠还原成 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀, 最后用浓盐酸溶液溶解沉淀, 使钌转化成 $\text{Ru}(\text{IV})$ 和 $\text{Ru}(\text{III})$ 的氯配物形式存在于浓盐酸溶液中。主要的反应方程式为:



1.3.2 操作步骤

(1) 样品的溶解: 准确称取4.8 g氢氧化钠固体置于水热反应釜的聚四氟乙烯罐中, 分别量取40 mL超纯水、20 mL次氯酸钠溶液, 依次倒入聚四氟乙烯罐中溶解氢氧化钠, 配成氢氧化钠浓度为2 mol/L的混合溶液。准确称取0.5 g含钌的王水不溶渣于聚四氟乙烯罐中, 搅匀, 密封拧紧反应釜, 置于集热式恒温加热磁力搅拌仪中, 倒入甲基硅油作为导热油, 设定温度为200℃, 调至合适的搅拌速度。恒温油浴加热4 h后取出, 待反应釜稍冷后, 再用水冷至室温。拧开反应釜, 将红色的钌酸钠(Na_2RuO_4)溶液过滤于500 mL容量瓶中, 用1 mol/L的氢氧化钠溶液洗涤滤渣至滤液为无色, 稀释至刻度, 混匀。

(2) 钌的测定: 移取1 mL试液于100 mL的烧杯中, 加入3~5 mL 30%乙醇溶液, 摇匀, 静置一段时间后, 加入25~30 mL的6 mol/L盐酸溶液。将溶液置

于电磁炉上, 微热溶解黑色沉淀至金黄或红亮色溶液, 取下, 冷却至室温后转移至50 mL比色管中, 加入0.5 mL硫脲溶液, 用盐酸稀释至刻度, 摇匀。将比色管置于80℃水浴中加热10 min, 取出, 在流水中冷却到室温, 立即用1 cm比色皿, 于波长620 nm处, 以实验用水作空白参比测其吸光度。从工作曲线上查找相应的钌质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 碱性加压氧化过程的影响因素分析

2.1.1 温度的影响

控制反应温度分别为190、200、210和220℃, 氢氧化钠浓度2 mol/L, 含有效氯10%的次氯酸钠溶液20 mL, 液固比120:1, 时间4 h, 调节控制好磁力搅拌速度, 考察反应温度对碱性加压氧化处理王水不溶渣浸出过程的影响, 结果如图3所示。

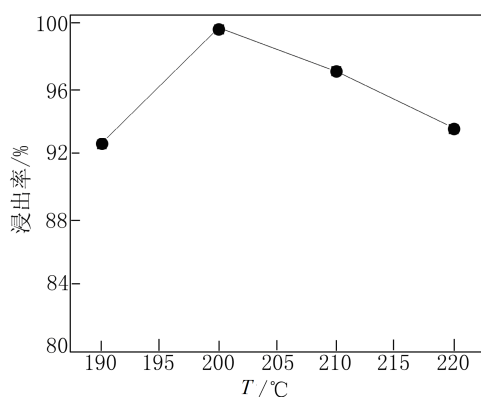


图3 温度对钌浸出率的影响

Fig.3 Effect of temperature on the extraction of ruthenium

由图3可知, 升高温度可以提高钌的浸出率, 温度达到200℃时钌的浸出率达到最大值, 随后升高温度会使钌的浸出率呈直线下降。为了考察温度升高到一定程度时反而会使钌浸出率下降的原因, 对温度为220℃的碱性加压氧化渣作了XRD分析, 结果如图4所示。由图4可知, 过高的温度容易使钌与铅、铋、钙的氧化物结合, 形成 $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ 、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.75}$ 这样的复杂化合物, 而复杂化合物中的铅、铋氧化物容易对钌形成包裹, 使钌难以与浸出溶剂接触, 致使钌难以反应完全。根据公式:

$$\varphi = \varphi^0 - 2.303RT/ZF \cdot \lg(a_B^b/a_A^a) - 2.303nRT/ZF \cdot \text{pH} \quad (6)$$

可知: 升高温度会降低氧化剂的氧化电位, 使次氯酸钠的氧化能力减弱。

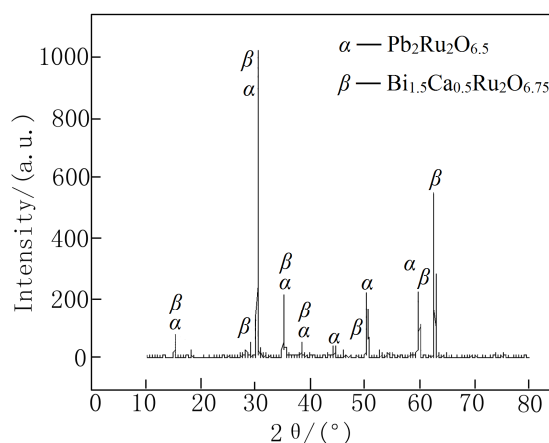


图4 220℃碱性加压氧化渣的XRD图谱

Fig.4 The X-ray diffraction pattern of alkaline pressure oxidation slag under the temperature of 220℃

2.1.2 反应时间的影响

控制碱性加压浸出时间分别为1.5、2、3、4和5 h, 温度200℃, 氢氧化钠浓度2 mol/L, 含有效氯10%的次氯酸钠溶液20 mL, 液固比120:1, 调节控制好磁力搅拌速度, 考察时间因素对碱性加压氧化处理王水不溶渣浸出过程的影响, 结果如图5所示。

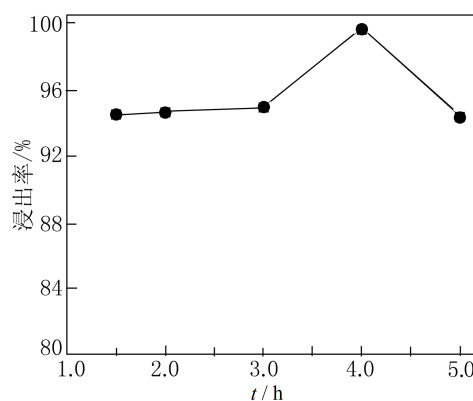


图5 反应时间对钌浸出率的影响

Fig.5 Effect of time on the extraction of ruthenium

由图5可知, 在反应时间1~3 h内钌的浸出率基本不变, 之后快速上升, 在加压浸出4 h时达到最高值99.75%, 之后随时间的延长钌浸出率略有下降; 因此在实验中, 选择碱性加压氧化浸出时间为4 h较为合理。

2.1.3 氢氧化钠浓度的影响

控制氢氧化钠浓度分别为1、1.5、2和2.5 mol/L, 温度200℃, 含有效氯10%的次氯酸钠溶液20 mL,

液固比120:1, 时间4 h, 调节控制好磁力搅拌速度, 考察氢氧化钠浓度对碱性加压氧化处理王水不溶渣浸出过程的影响, 结果如图6所示。

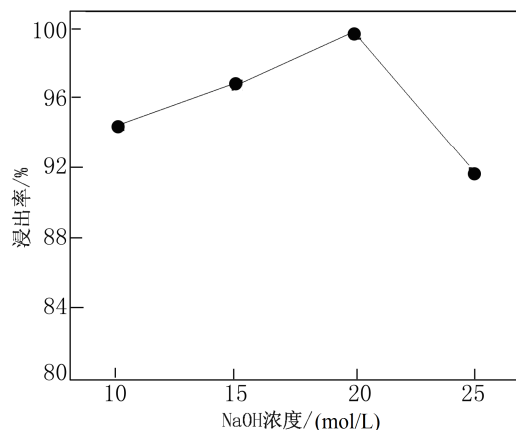


图6 氢氧化钠浓度对钌浸出率的影响

Fig.6 Effect of NaOH concentration on the extraction of ruthenium

由图6可知, 钌的浸出率随氢氧化钠的浓度升高呈线性增加, 在氢氧化钠浓度为2 mol/L 时钌的浸出率达到最大值, 随后钌的浸出率会随浓度的升高反而呈下降趋势变化; 这是由于氢氧化钠浓度过高时氧化剂氯酸钠的氧化电位降低, 氧化能力下降从而使钌的浸出率下降。

2.1.4 次氯酸钠用量的影响

控制含有效氯10%的次氯酸钠溶液氢用量分别为10、15、20和25 mL, 温度200℃, 氢氧化钠浓度2 mol/L, 液固比120:1, 时间4 h, 调节适当的搅拌速度, 考察次氯酸钠溶液的用量对碱性加压氧化处理王水不溶渣浸出过程的影响, 结果如图7所示。

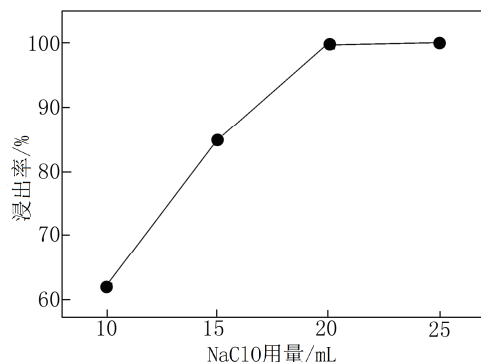


图7 次氯酸钠用量对钌浸出率的影响

Fig.7 Effect of the amount of sodium hypochlorite on the extraction of ruthenium

由图7可知, 钌的浸出率随氧化剂次氯酸钠用量的增大快速提高, 当次氯酸钠用量增大到20 mL后浸出率基本保持不变。说明在一定范围内增大氧化剂次氯酸钠的用量是可以提高钌的浸出率。

2.1.5 搅拌的影响

控制加搅拌和不加搅拌实验的碱性加压浸出时间分别为4和8 h, 温度200℃, 氢氧化钠浓度2 mol/L, 含有效氯10%的次氯酸钠溶液10 mL, 液固比100:1, 通过加搅拌和不加搅拌实验对比考察搅拌对碱性加压氧化浸出王水不溶渣过程的影响, 结果列于表1。

表1 搅拌对钌浸出率的影响

Tab.1 Effect of stirring on the extraction of ruthenium

氧化剂	搅拌浸出率/%	不搅拌浸出率/%
NaClO	62.23	6.96

由表1可知, 碱性加压氧化浸出过程在搅拌作用下, 钌的浸出率提高55.27%; 说明搅拌对碱性加压氧化处理王水不溶渣的过程有很大的影响。这主要是因为搅拌可以消除物料颗粒周围形成的边界层, 加快传质速率快速更新化学反应界面的浸出溶剂, 使得固体反应颗粒能够充分的与浸出溶剂接触, 从而让氧化反应发生完全, 提高钌的浸出率。

2.1.6 液固比的影响

王水不溶渣的加入量分别为1、0.75、0.6和0.5 g, 温度200℃, 氢氧化钠浓度2 mol/L, 含有效氯10%的次氯酸钠溶液20 mL, 时间4 h, 调节控制好磁力搅拌速度, 考察液固比对碱性加压氧化处理王水不溶渣浸出过程的影响, 结果如图8所示。

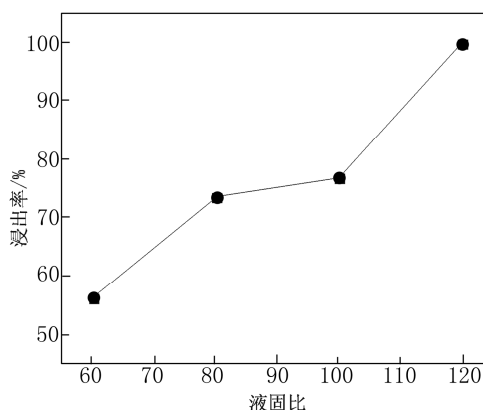


图8 液固比对钌浸出率的影响

Fig.8 Effect of liquid-to-solid on the extraction of ruthenium

由图8可知, 增大液固比可以提高钌的浸出率; 这因为在溶液体积和氢氧化钠及次氯酸钠浓度不变的情况下, 物料的减少相当于与物料发生氧化反应的氢氧化钠和次氯酸钠的质量增加; 因此在王水不溶渣分析溶样过程中, 为了达到钌理想的溶出效果, 选择大一些的液固比是完全有必要的。

2.2 共存离子的影响

依据试验方法对10 $\mu\text{g/mL}$ 的Ru标准溶液进行测定。当相对误差控制在 $\pm 5\%$, 2倍量的下列离子不干扰测定: Na^+ 、 Cl^- 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Zn^{2+} 。对于更为复杂的基体试样进行分析时, 必须对试样分离除杂。

2.3 乙醇用量对还原沉淀的影响

乙醇还原沉淀是为了能使试液中的钌有效的转化成 Ru(IV) , 达到准确测定钌的目的。乙醇在碱性条件下能与 RuO_4^{2-} 发生氧化还原反应, 使钌转化成 Ru(OH)_4 沉淀; 如果试液中的杂质离子(如Os、Pb、Bi)过高时, 可以利用滤膜过滤分离出沉淀, 并用盐酸溶液将沉淀洗至烧杯中加热溶解; 该沉淀易溶于浓盐酸溶液形成不稳定的四价钌氯配物(主要是 RuCl_6^{2-}), 而四价的钌氯配物易转化成三价的水合氯配物($\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$)。

量取5份50 mL的碱性加压氧化浸钌液, 用pH计测定其起始 $\text{pH}=13.23$, 分别加入0.2、0.5、0.8、1.0和1.3 mL无水乙醇并摇匀, 控制反应温度分别为25 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为180 min, 考察无水乙醇用量对还原沉淀率的影响, 结果如图9所示。

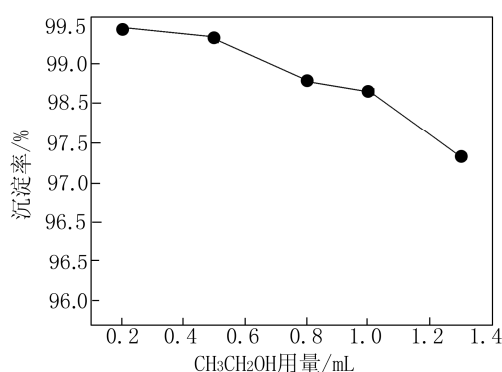


图9 无水乙醇用量对还原沉淀率的影响

Fig.9 Effect of anhydrous ethanol consumption on the reduction precipitation rate

由图9可以看出, 碱性加压氧化浸出液中的钌沉淀率随着无水乙醇用量的增大而逐渐降低, 当无水

乙醇用量为0.2 mL时, 钌沉淀率为99.45%, 而无水乙醇用量为1.3 mL时, 钌沉淀率为97.84%, 与前者相较钌沉淀率下降了1.61%; 说明增大无水乙醇的用量不利于碱浸液中钌的沉淀, 通过实验并对得出的数据进行计算, 一般在无水乙醇用量为理论用量的10.13倍, 可以达到理想的沉淀效果。

2.4 测定结果

王水不溶渣浸出液中主要的杂质阳离子有: Fe^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Ag^+ ; 以上这些杂质离子在波长为620 nm的单色光处对蓝色钌的硫脲配合物测定几乎没有影响。钌含量高的王水不溶渣试样, 按本方法进行检测, 测定平均值13.771 $\mu\text{g/mL}$ ($n=6$), RSD 为1.536%; 测定值和加标回收的结果列于表2, 由表2可见, 加标回收率为98.73%~102.76%。

表2 加标回收分析结果

Tab.2 Recoveries of standard addition of ruthenium samples

试样含钌 /($\mu\text{g/mL}$)	加入钌 /($\mu\text{g/mL}$)	测得钌 /($\mu\text{g/mL}$)	回收率 /%	RSD /%
13.771	3	16.733	98.73	1.103
13.771	4.5	18.395	102.76	0.858
13.771	6	19.931	102.67	1.496

3 结论

(1) 采用碱性加压氧化的方法溶解处理王水不溶渣样品可以使钌溶解完全, 便于后续的分析; 利用乙醇还原可省去传统硫脲分光光度法的蒸馏操作, 简化了操作过程。

(2) 通过本法测定王水不溶渣中的钌含量, 其 $RSD < 1.5\%$, 结果可靠、合理; 本法是一种准确、简便、实用的方法, 适用于实验室中大批量的样液结果分析, 可以推广实用。

参考文献:

- [1] 符斌, 李华昌. 有色冶金分析手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 306-307.
- [2] 谭庆麟, 阙振寰. 铂族金属性质、冶金、材料、应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 103-108.
- [3] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 594-600.