

## 碱熔蒸馏分离-催化分光光度法测定超痕量锇、钌

来新泽<sup>1</sup>, 王琳<sup>1\*</sup>, 牛娜<sup>2</sup>, 王敏捷<sup>1</sup>, 来克冰<sup>1</sup>

(1. 河南省岩石矿物测试中心 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 郑州 450012;

2. 辽宁省地质矿产研究院, 沈阳 110032)

**摘要:** 研制了新型的锇、钌混合氧化剂  $K_2Cr_2O_7$ - $NaBrO_3$  和锇稀释剂  $As_2O_3$ - $H_2SO_4$ , 能够降低碱熔蒸馏分离-催化分光光度法测定锇、钌的全流程空白, 提高了锇、钌催化  $As^{3+}$ - $Ce^{4+}$  体系的灵敏度。在  $35^\circ C$  时, 通过延长反应时间, 提高了方法的稳定性和降低方法的检测下线。使 Os、Ru 检出限( $3\sigma$ ) 分别达到  $0.010\text{ ng/g}$  和  $0.012\text{ ng/g}$ 。改进后的蒸馏装置使锇、钌蒸馏的安全性和工作效率极大提高。方法操作简便、效率高、成本低。测定国家铂族元素地球化学一级标准物质中的 Os、Ru, 相对误差( $RE$ )为  $-18.0\% \sim +4.40\%$ , 12次测定的相对标准偏差( $RSD$ )均小于  $20.1\%$ , 满足地球化学调查样品分析质量要求。

**关键词:** 分析化学; 蒸馏分离; 催化分光光度法; 超痕量; 锇; 钌

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2014)02-0050-09

### Determination of Ultra Trace Osmium and Ruthenium by Alkaline Fusion Distillation Separation-Catalytic Spectrophotometric Method

LAI Xinze<sup>1</sup>, WANG Lin<sup>1\*</sup>, NIU Na<sup>2</sup>, WANG Minjie<sup>1</sup>, LAI Keping<sup>1</sup>

(1. Henan Rock Mineral Testing Centers, Key Lab of Ministry of Land and Resources Analysis and Exploration of Precious Metals, Zhengzhou 450012, China; 2. The Geology Mineral Institute for Research of Liaoning Province, Shenyang 110032, China)

**Abstract:** By developing a new type mixed oxidant of Os and Ru,  $K_2Cr_2O_7$ - $NaBrO_3$  and diluent  $As_2O_3$ - $H_2SO_4$  of Os, the full procedure blank in the determination of Ru and Os by alkali fusion distillation separation-catalytic spectro-photometric method was reduced, and the sensitivities of Os, Ru in  $As^{3+}$ - $Ce^{4+}$  catalytic system were improved. The stability of the method was improved and the detection limit was reduced by prolonging the reaction time at  $35^\circ C$ . Detected limits ( $3\sigma$ ) of Os and Ru were  $0.010\text{ ng/g}$  and  $0.012\text{ ng/g}$ , respectively. The results showed that the safety and efficiency of distillation were greatly improved by improve the distillation device. The method is simple operation, high efficiency and low cost. The method was applied to measure Os and Ru in National PGE geochemistry standard substance. The relative error ( $RE$ ) was  $-18.0\% \sim +4.40\%$ , and the relative standard deviation ( $RSD$ ) of 12-times results was less than  $20.1\%$ . The method could meet the analysis quality requirements of geochemical survey sample.

**Key words:** analytical chemistry; distillation separation; catalytic spectrophotometric method; ultra trace; osmium; ruthenium

收稿日期: 2013-07-15

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201211081-03-34)。

第一作者: 来新泽, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: laixinze@126.com

\*通讯作者: 王琳, 女, 高级工程师, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

由于铂族金属的重要性, 在相关矿产的寻找过程中, 铂族元素化探样品分析方法研究受到重视。国外分析方法的研究主要集中在大型仪器的研制和开发方面, 如电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[1]</sup>、中子活化法<sup>[2]</sup>等, 并取得了很大的进展。随着国内实验室对 ICP-MS 等大型仪器的引进, 我国从 20 世纪 90 年代开始研究 ICP-MS 分析贵金属元素。经过近十年的飞速发展, 该技术与不同的样品前处理及富集技术相结合已经成为目前痕量、超痕量贵金属分析领域最强有力的工具。但是由于 Os(VIII)/Os(IV) 体系的电位比较低, 在样品分解时, 极易氧化为 OsO<sub>4</sub> 而挥发损失, 无法准确测定 Os 的含量。孙亚莉<sup>[3]</sup>等采用铈试金捕集铂族元素和金, 先将锇蒸馏分离, 再用王水溶解残渣, ICP-MS 测定 Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Ir, 但该方法操作繁琐, 试剂空白较高, 不适用于区域化探超痕量铂族元素分析。何红蓼<sup>[4]</sup>、吕彩芬<sup>[5]</sup>对铈试金进行改进, 并采用封闭溶解贵金属硫化物滤渣, ICP-MS 测定 Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Ir、Au, 不仅降低了试剂空白, 而且简化了分析流程。但该方法采用同位素稀释法测定 Os, 使用的同位素稀释剂 <sup>190</sup>Os 金属粉(美国橡树岭国家实验室)价格昂贵、不易购买, 因此, 方法很难推广。

催化动力学分析技术灵敏度高、仪器简单, 一般实验室均可满足其分析条件。目前报道最多的是有机还原剂, 如亚甲蓝<sup>[6]</sup>、邻硝基苯基荧光酮<sup>[7]</sup>、邻苯二酚紫<sup>[8]</sup>、罗丹朋 B<sup>[9]</sup>、邻硝基苯基荧光酮<sup>[10]</sup>等。上述方法灵敏度高、选择性好, 但对酸度等测

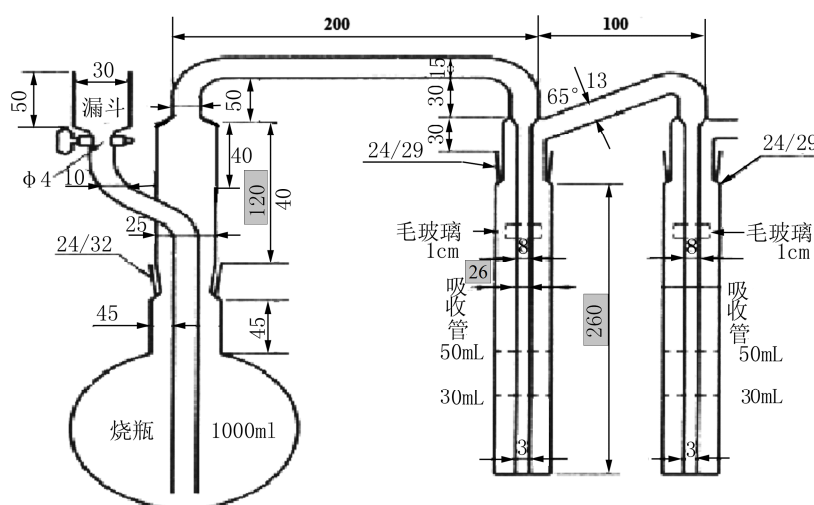
定条件要求较为苛刻, 仅适用于方法研究或纯标准分析, 而对于大批量化探样品分析, 测定条件难以控制, 分析结果的重现性较差, 很难运用到区域地球化学勘查样品分析中。

在锇、钌的催化动力学分析方法中, 还有一类还原剂是无机试剂, 如 As(III)、Hg(I)、I<sup>-</sup>等; 氧化剂如 Ce(IV)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、KIO<sub>4</sub> 等<sup>[11]</sup>。其中运用最多、选择性最好、稳定性最强的是锇、钌在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中催化 Ce(IV)-As(III)<sup>[12-14]</sup>的测定体系。该方法已有国家标准<sup>[15]</sup>GB/T17418.5-2010, 但其测定限只有 1.0 ng/g。本方法研制的新型锇、钌混合氧化剂 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaBrO<sub>3</sub> 及锇稀释剂 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 不仅有效降低了试剂空白, 而且使标准与样品的活性基本相同, 反应速度一致, 提高了方法的灵敏度。使 Os、Ru 的方法检出限达到 0.010、0.012 ng/g, 与此同时, 通过选择适宜的反应温度, 延长反应时间, 提高了方法的稳定性。本方法成本低廉、操作简便, 各项指标满足中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0130-2006 中对贵金属元素的技术要求, 适用于地球化学勘查样品中锇、钌的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及装置

紫外可见分光光度计 UV1902PC; 箱式电阻炉 SSX-12-16; 恒温水浴锅; 分析天平: 感量 0.1 mg; 天平: 感量 0.01 g。锇钌蒸馏装置见图 1。



注: 蒸馏器皿在使用前用热王水浸泡, 使沉积物溶解, 用水冲洗干净, 再用 150 g/L 溴酸钠溶液和 200 g/L 氯化钠溶液煮沸熏内壁, 消除可沉积的钌。

图 1 锇钌蒸馏装置(长度单位: mm)

Fig.1 Distillation device of osmium and ruthenium (length in mm)

## 1.2 主要试剂

钌标准储备溶液 $\rho(\text{Ru})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ : 准确称取 32.92 mg 光谱纯氯钌酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ , 置于 100 mL 烧杯中, 用水润湿, 加入 0.5 g 硫酸亚铁铵, 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+1), 搅拌使之溶解, 盖上表面皿于电热板上中温加热至微冒白烟。取下, 冷却, 用水洗烧杯壁及表面皿, 再加热至冒白烟并继续保持 5 min, 取下, 冷却后用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  移入 100 mL 容量瓶, 稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  钌。

钌标准工作溶液: 将钌标准储备溶液用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  逐级稀释配制成  $\rho(\text{Ru})=10\text{ ng/mL}$  和  $\rho(\text{Ru})=1\text{ ng/mL}$  的标准工作溶液。此溶液现用现配。

铱标准储备溶液 $\rho(\text{Os})=100\text{ }\mu\text{g/mL}$ : 准确称取 23.08 mg 光谱纯氯铱酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6]$ , 置于 100 mL 烧杯中, 用水润湿, 加入 0.5 g 硫酸亚铁铵, 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+1), 搅拌使之溶解, 盖上表面皿于电热板上中温加热至微冒白烟。取下, 冷却, 用水洗烧杯壁及表面皿, 再加热至冒白烟并继续保持 5 min, 取下, 冷却后用 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  移入 100 mL 容量瓶中, 并稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1 mL 含 100  $\mu\text{g}$  铱。

铱标准工作溶液: 将铱标准储备溶液用铱稀释液逐级稀释配制成  $\rho(\text{Os})=10\text{ ng/mL}$  和  $\rho(\text{Os})=1\text{ ng/mL}$  的标准工作溶液。此溶液现用现配。

混合氧化剂(100 g/L  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -150 g/L  $\text{NaBrO}_3$ )。

钌吸收液(4%乙醇-2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液): 在 700 mL 水中, 加入 222 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+1), 40 mL 无水乙醇, 1 mL  $\text{HCl}$ , 搅拌, 冷却后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液在吸收钌的同时作为铱、钌分离剂。

铱吸收液(10 g/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ -2 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液): 称取 10.0 g 三氧化二砷, 加入 5 g  $\text{NaOH}$  和约 20 mL 水, 加热使其溶解后, 用水稀释至约 700 mL, 加入 230 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+1), 搅拌, 冷却后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

铱稀释液(5 g/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ -1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液): 吸取 100 mL 铱吸收液于 200 mL 容量瓶中, 按 1.3.3 铱钌蒸馏分离方法, 采用试剂空白将铱稀释液蒸馏活化, 冷却, 用水稀释至刻度, 摇匀。

三氧化二砷溶液(10 g/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ -1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 称取 10.0 g 三氧化二砷, 加入 5 g  $\text{NaOH}$  和约 20 mL 水, 加热使其溶解后, 用水稀释至约 700 mL, 加入 118 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+1), 搅拌, 冷却后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

硫酸汞溶液(50 g/L  $\text{HgSO}_4$ -1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 称取

50 g 硫酸汞溶解于 1000 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中。

硫酸铈铵溶液(0.02 mol/L): 称取 22 g 硫酸铈铵溶解于 1000 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中。铈的浓度可按样品中铱、钌的含量高低配制, 一般调至空白溶液的吸光度  $A\approx 1$ 。

重铬酸钾溶液 $\rho(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=100\text{ g/L}$ ; 溴酸钠溶液 $\rho(\text{NaBrO}_3)=150\text{ g/L}$ ; 氯化钠溶液 $\rho(\text{NaCl})=200\text{ g/L}$ 。

实验所用试剂中氢氧化钠、氯化钠为优级纯, 其余均分析纯, 实验用水为去离子水。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 实验流程

实验流程如图 2 所示。

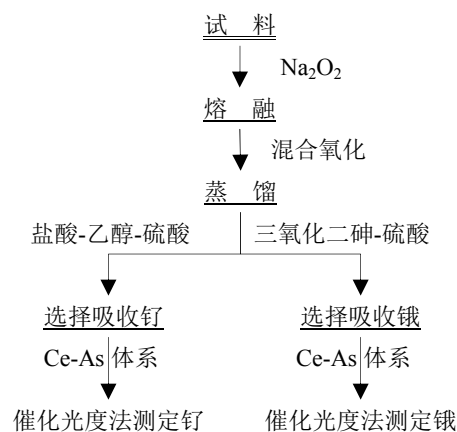


图 2 实验流程图

Fig.2 Flow diagram of the experiment

### 1.3.2 试料的分解

称取 5.00 g 试料, 置于 50 mL 刚玉坩埚中, 加入 4~5 倍的过氧化钠, 搅匀, 再覆盖约 2 倍的过氧化钠, 置于马弗炉中 750℃ 熔融 20~30 min。如试料中含硫、碳或有机物较多, 先在试料上覆盖约 10 g 氢氧化钠, 置于马弗炉中 500℃ 灼烧 20~40 min(此时试料中硫、碳或有机物应基本挥发完全), 取出, 趁热在不断摇动下撒入过氧化钠直至剧烈反应停止, 分次加入 15 g 过氧化钠, 再置于马弗炉中 750℃ 熔融 15~20 min, 取出坩埚, 冷却。将坩埚置于 400 mL 烧杯中, 用 200 mL 热水浸取熔块, 待剧烈反应后, 用水洗净坩埚, 冷却至室温。同时做空白实验。

### 1.3.3 铱钌蒸馏分离与吸收

将上述碱溶液移入 1000 mL 蒸馏瓶中, 加入几粒约 1  $\text{cm}^2$  大小的方解石或玻璃珠, 用水洗烧杯及蒸馏瓶内壁, 连接蒸馏瓶与蒸馏联管, 并在蒸馏瓶和蒸馏联管连接之磨口处滴加 1+1 硫酸封口。

在第一吸收管中准确加入 25 mL 钼吸收液, 第二吸收管中准确加入 25 mL 钨吸收液, 用蒸馏联管将第一、第二吸收管联结起来, 接口处涂抹几滴 1+1 硫酸封口(见图 1)。

从蒸馏联管侧边漏斗加入 120 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 (1+1), 16 mL 100 g/L 重铬酸钾溶液、4 mL 150 g/L 溴酸钠溶液和 2 滴 200 g/L 氯化钠溶液, 用水洗漏斗, 关闭活塞。摇动蒸馏瓶使沉淀完全溶解。此时蒸馏瓶中应为黄色澄清透明溶液。

将蒸馏瓶架于可调电炉上, 第二吸收管浸入冷水槽中(冷水高度需达到吸收管 50 mL 刻度线), 加热蒸馏, 待溶液沸腾后调节温度使溶液保持微沸, 蒸馏至第二吸收管内溶液增至 37~40 mL 时, 取下蒸馏联管和吸收系统, 将吸收管置于冷水中冷却至室温, 用水冲洗蒸馏联管并稀释至 50 mL, 摇匀。第一吸收管中溶液用于测定钼, 第二吸收管中溶液用于测定钨。

#### 1.3.4 工作曲线的配制

##### 1.3.4.1 钼工作曲线的配制

移取 0.1 ng/mL 钼标准工作溶液 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL, 分别置于一组 25 mL 比色管中, 补加 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  至 5 mL, 加入 2 mL 三氧化二砷溶液, 1 mL 硫酸汞溶液, 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入 35℃ 恒温水浴 20 min(夏季于常温放置 20 min), 迅速加入 1.00 mL 硫酸铈铵溶液, 摇匀, 继续置于 35℃ 恒温水浴一定时间(以工作曲线中最高钼量的吸光值降至 0.3 附近时所需的时间来确定, 一般在 2.5~3 h 之间), 取出, 冷却, 移入 1 cm 比色皿中, 以水作参比, 在 420 nm 波长处测定溶液的吸光度  $A_c$ , 求  $\lg(A_0/A_c)$  值(工作曲线中零点的吸光度作为  $A_0$ )。以钼的量作横坐标,  $\lg(A_0/A_c)$  值作纵坐标, 绘制工作曲线。

##### 1.3.4.2 钨工作曲线的配制

移取 0.1 ng/mL 钨标准工作溶液 0、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL, 分别置于一组 25 mL 比色管中, 补加钨稀释液至 5 mL, 加入 2 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 1 mL 硫酸汞溶液, 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入 35℃ 恒温水浴中 20 min(夏季常温放置 20 min), 迅速加入 1.00 mL 硫酸铈铵溶液, 摇匀, 继续置于 35℃ 恒温水浴一定时间(以工作曲线中最高钨量的吸光值降至 0.3 附近时所需的时间来确定, 一般在 2.5 h 左右), 取出, 冷却, 移入 1 cm 比色皿中, 以水作参比, 以下测定同 1.3.4.1。

由于硫酸铈铵的浓度是可变的, 一般来说, 其

浓度以标准系列中零点的吸光度为 1.000 做依据来确定, 如试料中钨、钼含量过高时, 可加大硫酸铈铵的浓度。硫酸铈铵的用量一定要准确加入。

#### 1.3.5 测定

##### 1.3.5.1 钼的测定

移取 1~5 mL 第一吸收管中溶液, 于 25 mL 比色管中(不足 5 mL 时, 补加 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  至 5 mL), 加入 2 mL 三氧化二砷溶液, 1 mL 硫酸汞溶液, 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入 35℃ 恒温水浴中 20 min(夏季常温放置 20 min)。迅速加入 1.00 mL 硫酸铈铵溶液, 摇匀。同标准一起置于 35℃ 恒温水浴中, 以下与标准工作曲线测定步骤相同, 以水作参比, 在 420 nm 波长处测定溶液的吸光度  $A_c$ , 求  $\lg(A_0/A_c)$  值。从工作曲线上查出含钼量, 计算结果。

##### 1.3.5.2 钨的测定

移取 1~5 mL 第二吸收管中溶液, 于 25 mL 比色管中(不足 5 mL 时, 补加钨稀释液至 5 mL), 加入 2 mL 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 1 mL 硫酸汞溶液, 摇匀, 将比色管连同比色管架浸入 35℃ 恒温水浴中 20 min(夏季常温放置 20 min)。迅速加入 1.00 mL 硫酸铈铵溶液, 摇匀。以下操作按 1.3.5.1 的测定步骤, 得到钨含量结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 坩埚的选择

采用过氧化钠熔解贵金属时, 通常使用的坩埚有铁坩埚、镍坩埚和刚玉坩埚。镍中常伴有铂族金属(尤其是钼), 一般测定痕量、超痕量钨、钼时不选用。分别取上述坩埚, 按实验方法加入同厂家、同批次、等量试剂平行测定 20 次, 考察不同坩埚钨、钼空白值。从表 1 可知, 铁坩埚对测定 1 ng/g 以上的钨、钼影响不大, 但对测定 1 ng/g 以下的钨、钼, 其空白值对测定结果影响较大, 尤其对 0.0x ng/g 的钨、钼, 结果不准确。试验发现, 刚玉坩埚的空白值远远低于铁坩埚和镍坩埚, 因此, 选择刚玉坩埚分解试料中钨、钼。

表 1 不同坩埚空白值比较( $n=20$ )

Tab.1 Comparison of different crucible blank values ( $n=20$ )

| 元素空白值    | 铁坩埚   | 镍坩埚   | 刚玉坩埚  |
|----------|-------|-------|-------|
| Ru(ng/g) | 0.079 | 0.426 | 0.010 |
| Os(ng/g) | 0.042 | 0.056 | 0.008 |

注: 使用相同量  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaBrO}_3$  和相应坩埚的平均空白值。

2.2 蒸馏装置的改进

原蒸馏装置中，边管漏斗与吸收支管间有一磨口，在蒸馏时，RuO<sub>4</sub>易沉积于此造成损失。而且在蒸馏初期，烧瓶内的过氧化钠碱溶液遇硫酸溶液放出大量的过氧化氢，此气体遇热迅速膨胀，烧瓶内压力过大，致使接口冲开，烧瓶内溶液喷射，钶、钇挥发。本方法将此处连接口连为一体，并将其由原 80 mm 加长至 120 mm(图 1 中灰色部分)，既增大了蒸馏的安全系数，又防止吸附钶、钇的损失。

另外，为了防止第一吸收管中的溶液冲至第二吸收管中，把吸收管的长度由 250 mm 加长至 260 mm，并将吸收管直径由 28 mm 减少至 26 mm(图 1 中灰色部分)，并且控制两吸收管间支管的角度在 65°~70°范围内。两吸收管间距不小于 100 mm。

2.3 氧化剂选择、配比及用量

Os<sup>8+</sup>/Os<sup>4+</sup>的氧化还原电位为 1.00 V，Ru<sup>8+</sup>/Ru<sup>4+</sup>的氧化还原电位为 1.4 V。一般地说，凡是氧化还原电位高于 1.4 V 的氧化剂均有可能将 Ru、Os 从溶液中同时蒸馏出来。氧化还原电位高于 1.0 V 低于 1.4 V 的氧化剂，能选择性地蒸馏钶。蒸馏钶、钇的有效氧化剂有文献报道的见表 2<sup>[11]</sup>。

表 2 蒸馏钶、钇的有效氧化剂

Tab.2 Oxidants for distillation of Os, Ru

| 蒸馏钶+钇(或钇)的氧化剂                                                                 |                                                                 | 蒸馏钶的氧化剂                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| HClO <sub>4</sub> +NaBiO <sub>3</sub>                                         | KMnO <sub>4</sub> +NaCl                                         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KIO <sub>4</sub> +NaBrO <sub>3</sub> +NaCl                      | Ce <sup>4+</sup> +缩水磷酸                                        |
| HClO <sub>4</sub>                                                             | PbO <sub>2</sub> +NaBrO <sub>3</sub> +NaCl                      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HCl                            |
| NaBrO <sub>3</sub>                                                            | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +缩水磷酸             |                                                               |
| Cl <sub>2</sub> +NaOH                                                         | NaBiO <sub>3</sub> +KMnO <sub>4</sub> +NaBrO <sub>3</sub> +NaCl |                                                               |

其中最常用的、氧化能力较强的，并且已应用在国际方法中的钶钇氧化剂为 KMnO<sub>4</sub>。但对于超痕量钶钇分析，KMnO<sub>4</sub>的空白值已经超出地球化学勘查样品中钶、钇测定的要求。对几种主要的氧化剂平行测定 20 次，考察其空白值，结果列于表 3。由表 3 可知，KBrO<sub>3</sub> 易析出 Br，干扰测定；KMnO<sub>4</sub> 及 NaBiO<sub>3</sub> 的空白值较高，不能满足超痕量钶、钇分析需要；K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、NaBrO<sub>3</sub>、KIO<sub>4</sub> 的空白值都较低，但是，仅用 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 或 KIO<sub>4</sub> 作氧化剂时，钇的回收率只有 70%，钶的回收率还不到 70%，仅用 NaBrO<sub>3</sub> 作氧化剂时，也会分解出大量的 Br，干扰测定。

表 3 不同氧化剂的空白值(n=20)

Tab.3 The blank values of different oxidants (n=20)

| 元素空白值     | KMnO <sub>4</sub>  | NaBrO <sub>3</sub>                            | KBrO <sub>3</sub> |
|-----------|--------------------|-----------------------------------------------|-------------------|
| Ru/(ng/g) | 0.046              | 0.006                                         | 有大量 Br            |
| Os/(ng/g) | 0.052              | 0.003                                         | 有大量 Br            |
| 元素空白值     | NaBiO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | KIO <sub>4</sub>  |
| Ru/(ng/g) | >0.x               | 0.005                                         | 0.005             |
| Os/(ng/g) | >0.x               | 0.004                                         | 0.006             |

通过实验，研制出一种新型的钶钇混合氧化剂 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaBrO<sub>3</sub>。合适配比的混合氧化剂既能提高钶、钇的回收率，又不会析出干扰测定的物质，同时满足超痕量钶钇的分析要求。分别取 10 ng 的 Ru、Os 标准溶液置于 1000 mL 蒸馏瓶中，按表 4 加入不量的氧化剂进行蒸馏。从表 4 可知，随着混合氧化剂加入量的减少，回收率会有所降低，尤其是 Os。但加入量太大时，其空白将会增大，甚至会有 Br 析出。本方法选择 16 mL 100 g/L K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 4 mL 150 g/L NaBrO<sub>3</sub>。

表 4 蒸馏 Ru、Os 混合氧化剂配比试验

Tab.4 Mixed oxidants for distillation Ru, Os

| 序号 | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>用量<br>/mL | NaBrO <sub>3</sub><br>用量<br>/mL | Ru        |            | Os        |            |
|----|------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
|    |                                                            |                                 | 回收率<br>/% | 空白值<br>/ng | 回收率<br>/% | 空白值<br>/ng |
| 1  | 25                                                         | 5                               | 104       | 0.026      | 少量 Br     | 0.032      |
| 2  | 25                                                         | 4                               | 106       | 0.022      | 104       | 0.017      |
| 3  | 25                                                         | 3                               | 103       | 0.023      | 102       | 0.015      |
| 4  | 20                                                         | 5                               | 103       | 0.013      | 少量 Br     | 0.036      |
| 5  | 20                                                         | 4                               | 105       | 0.015      | 103       | 0.010      |
| 6  | 20                                                         | 3                               | 101       | 0.014      | 102       | 0.009      |
| 7  | 15                                                         | 5                               | 102       | 0.010      | 101       | 0.018      |
| 8  | 15                                                         | 4                               | 104       | 0.009      | 102       | 0.006      |
| 9  | 15                                                         | 3                               | 101       | 0.008      | 99.2      | 0.005      |
| 10 | 10                                                         | 5                               | 102       | 0.006      | 64.8      | 0.010      |
| 11 | 10                                                         | 4                               | 103       | 0.005      | 62.1      | 0.004      |

在蒸馏时，还需加入数滴氯化钠(浓度 200 g/L)，否则混合氧化剂的氧化能力会降低；但也不宜加入太多，因为当气温高时，过多氯化钠易造成钶不稳定。

2.4 As-Ce 体系最佳波长的选择

波长选择实验结果如图 3~5 所示。从图 3 钶、钇吸收曲线可知，As-Ce 体系最大吸收峰在 380 nm 处。但对一般的分光光度计而言，波长小于 400 nm 时，吸光值不稳定，误差太大。

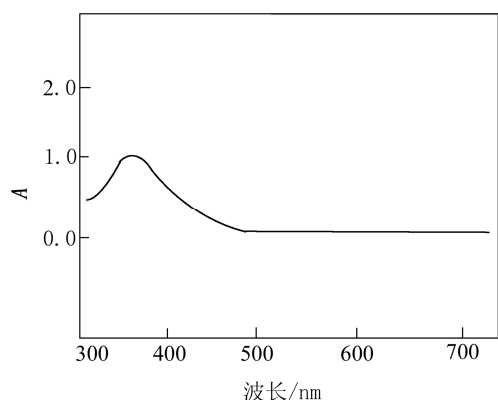


图 3 锑、钨的吸收曲线

Fig.3 Absorption curve of Os, Ru

从图 4、5 不同波长锑、钨的线性曲线可知，波长越短，灵敏度越高，但线形较差，尤其是锑的表现更为突出。因此，选择 420 nm 为最佳吸收波长。

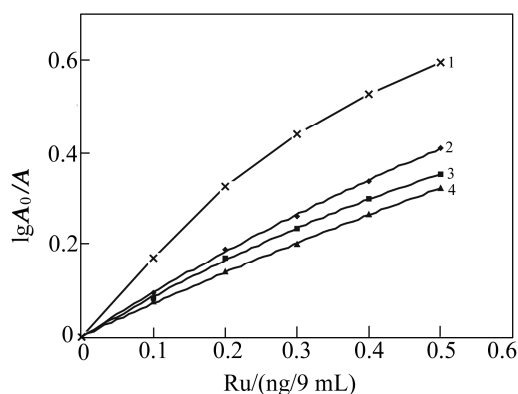


图 4 钨最佳波长选择

Fig.4 Optimal wavelength selection of Ru

(1. 420 nm 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. 400 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
3. 410 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4. 420 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

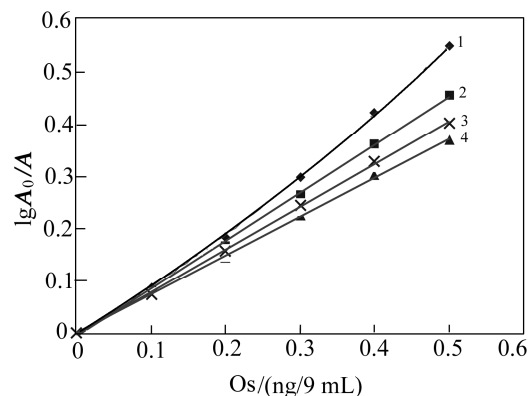


图 5 锑最佳波长选择

Fig.5 Optimal wavelength selection of Os

(1. 400 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. 410 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
3. 420 nm 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4. 420 nm 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

## 2.5 酸度对锑、钨催化As<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>体系反应速度的影响

分别选用 0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L 硫酸介质，考察其对锑、钨反应速度的影响。结果如图 6、7 所示。

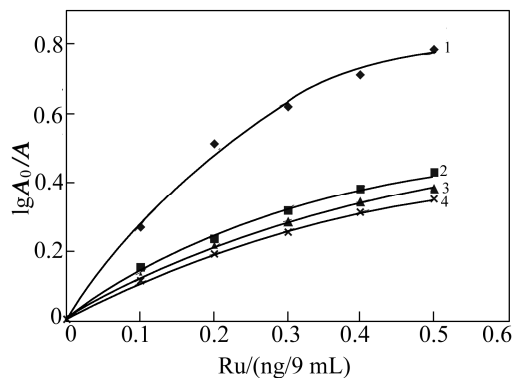


图 6 酸度对 Ru 反应速度的影响

Fig.6 Effect of acidity on Ru reaction rate

(1. 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
3. 1.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4. 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

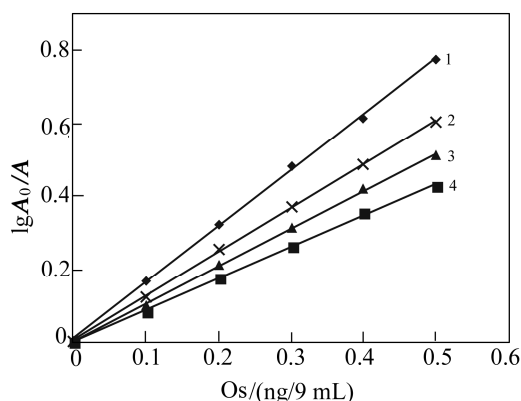


图 7 酸度对 Os 反应速度的影响

Fig.7 Effect of acidity on Os reaction rate

(1. 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2. 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
3. 1.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4. 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

由图 6、7 可知，体系酸度越小，反应速度越快，灵敏度越高。但当体系酸度低至 0.5 mol/L 时，虽然反应速度大大提高，但曲线线性关系较差。因此，选择 1 mol/L 的硫酸酸度。

## 2.6 As、Ce 用量对锑钨催化 As<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>反应速度的影响

在相同的酸度、温度、时间条件下，固定 Ce<sup>4+</sup>的加入量(0.02 mol/L 硫酸铈铵 1.00 mL)，改变 As<sup>3+</sup>的浓度，即选择不同的[As<sup>3+</sup>]/[Ce<sup>4+</sup>]比，考察 As、Ce 用量对锑、钨催化 As<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>反应速度的影响，

结果如图 8、9 所示。

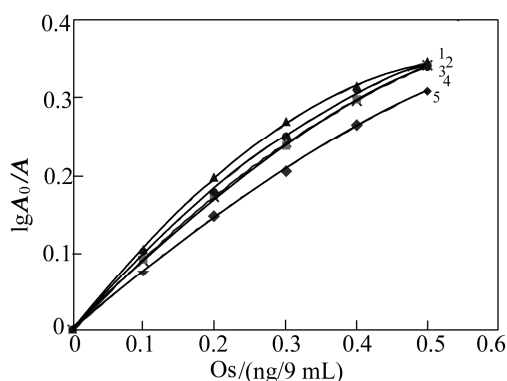


图 8  $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$  对 Ru 催化反应速度的影响

Fig.8 Effect of  $\text{As}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ratio on Ru catalysis reaction rate

(1. 0.1 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 2. 0.075 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 3. 0.05 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  
4. 0.04 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 5. 0.025 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ )

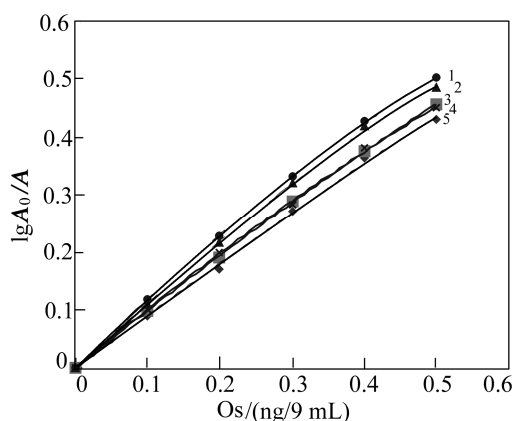


图 9  $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$  对 Os 催化反应速度的影响

Fig.9 Effect of  $\text{As}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ratio on Os catalysis reaction rate

(1. 0.1 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 2. 0.075 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 3. 0.05 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ;  
4. 0.04 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; 5. 0.025 mol/L  $\text{As}_2\text{O}_3$ )

由图 8、9 可知,  $\text{As}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$  反应速度随  $[\text{As}^{3+}]$  浓度的增大而加快, 即  $\text{As}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$  反应速度随  $[\text{As}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$  比值增加而增加。但当  $\text{As}_2\text{O}_3$  浓度增大到 0.075 mol/L 时, 曲线开始弯曲, 偏向横轴, Ru 更为明显, 且  $\text{As}_2\text{O}_3$  浓度越大, 弯曲的程度越大。当  $\text{As}_2\text{O}_3$  的浓度为 0.04~0.05 mol/L 时, 其线性关系良好, 灵敏度较高。选择 As 用量为 0.05 mol/L 的  $\text{As}_2\text{O}_3$  2 mL, Ce 用量为 0.02 mol/L 的硫酸铈铵 1.00 mL, 总体积为 9 mL, 测定范围为 0~0.5 ng。

## 2.7 温度、时间对反应速度的影响

一般来说, 温度高则催化时间短, 温度低则催化时间长。如果温度过高, 反应速度过快, 曲线陡

峭, 线性关系被破坏, 浓度范围也相应缩小。但温度太低, 反应速度缓慢, 曲线斜率太小。通过实验确定钨钨催化  $\text{As}^{3+}-\text{Ce}^{4+}$  反应的最佳温度为 35℃, 同时, 根据钨钨的浓度选择催化反应时间, 提高了方法的稳定性, 并且降低了方法的检测下限。

## 2.8 方法的回收率试验

于 5.0 g 国家铂族元素地球化学一级标准物质 GBW07289、GBW07294、GBW07340 中, 分别加入一定量的 Os、Ru 标准溶液, 对其进行全流程回收率试验。由表 5 结果可知, Ru、Os 回收率分别为 94%~106%、90%~108%。

表 5 样品加标准回收率

Tab.5 The recovery tests of the method

| 元素 | 标样号      | 标准值<br>/(ng/g) | 加入量<br>/(ng/g) | 测得量<br>/(ng/g) | 回收量<br>/(ng/g) | 回收率<br>/% |
|----|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| Ru | GBW07289 | 0.10           | 0.10           | 0.197          | 0.097          | 97        |
|    | GBW07294 | 0.66           | 0.50           | 1.13           | 0.47           | 94.0      |
|    | GBW07340 | 0.43           | 0.50           | 0.96           | 0.53           | 106       |
| Os | GBW07289 | 0.06           | 0.10           | 0.162          | 0.102          | 102       |
|    | GBW07294 | 0.64           | 0.50           | 1.09           | 0.45           | 90        |
|    | GBW07340 | 0.25           | 0.50           | 0.79           | 0.54           | 108       |

## 2.9 方法检出限、精密度和准确度

钨、钨在一定的价态、介质中才具备活性, 且其活性的大小也是随条件的变化而变化。对于痕量钨、钨分析, 只要钨、钨标准的介质与蒸馏样品的介质相同, 且活性基本一致, 对测定结果基本无影响。但对于超痕量钨、钨分析而言, 钨、钨标准与蒸馏样品的活性稍有差别, 其反应速度就不同步, 结果差别很大。取 0.00、0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 ng 两组相同的 Os 标准溶液, 其中一组采用未经活化的钨稀释剂稀释至 5 mL, 另一组采用经活化的钨稀释剂(本实验研究)稀释至 5 mL 进行相同的实验。经过活化的钨稀释剂的一组 Os 标准溶液, 水浴 2.5 h 后吸光值满足要求, 并且标准曲线线性良好, 与样品反应速度基本一致; 而另一组 Os 标准溶液, 水浴 4 h 后标准曲线零点的吸光值才近似为 1, 曲线斜率较小。这证明使用活化后的钨稀释剂, 标准系列与蒸馏样品活性相近、反应速度一致, 灵敏度较高, 不仅提高了结果的准确度和精密度, 而且有效降低了全流程空白, 使 Os 的检出限达到 0.010 ng/g, Ru 的检出限达到 0.012 ng/g。

称取一定量国家铂族元素地球化学一级标准物

质 GBW07288 、 GBW07289 、 GBW07294 、 GBW07291，按照样品分析步骤，平行测定 12 次，精密度、准确度结果见表 6。

表 6 方法的精密度和准确度( $n=12$ )

| 标样号      | 分析 | 标准值  | 平均值   | 相对误差  | 相对标准     |
|----------|----|------|-------|-------|----------|
|          | 元素 | /ng  | /ng   | RE/%  | 偏差 RSD/% |
| GBW07288 | Ru | 0.05 | 0.052 | +4.00 | 18.9     |
|          | Os | 0.05 | 0.041 | -18.0 | 20.1     |
| GBW07289 | Ru | 0.10 | 0.094 | -6.00 | 15.8     |
|          | Os | 0.06 | 0.062 | +3.33 | 17.4     |
| GBW07294 | Ru | 0.66 | 0.68  | +3.03 | 12.7     |
|          | Os | 0.64 | 0.65  | +1.56 | 8.97     |
| GBW07291 | Ru | 2.5  | 2.61  | +4.40 | 6.28     |
|          | Os | 2.4  | 2.32  | -3.33 | 5.23     |

表 6 结果表明，Ru 的精密度( $RSD$ )为 6.28%~18.9%、Os 的精密度( $RSD$ )为 5.23%~20.1%，Ru 的准确度( $RE$ )为-6.00%~+4.40%、Os 的准确度( $RE$ )为-18.0%~+3.33%，满足区域地球化学调查样品的分析要求。

2.10 方法的应用

采用本方法已完成地球化学勘查样品 4 万余件，其中完成谢学锦院士全国低密度地球化学样品 6000 余件，成功编制了首幅中国南方(云南、贵州、四川、广西等 12 个省)锇、钌地球化学图(图 10、11)。

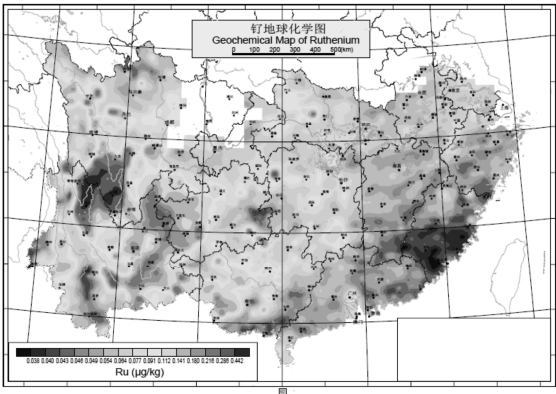


图 10 中国南方钌地球化学图

Fig.10 Geochemical maps of Ru in southern China

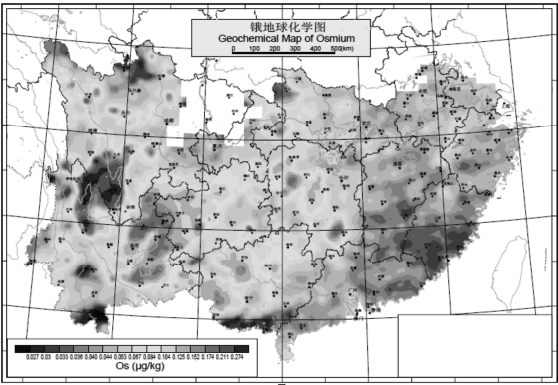


图 11 中国南方锇地球化学图

Fig.11 Geochemical maps of Os in southern China

目前这一方法正用于承担中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所《全国地球化学基准值建立》项目中 3 万余件土壤、岩石样品中 Os、Ru 的分析测试，方法检出限、精密度、准确度及报出率均满足要求，其分析数据为《全国地球化学基准值建立》提供理论依据。

3 结语

采用碱熔—重铬酸钾-溴酸钠做混合氧化剂， $As^{3+}$ - $Ce^{4+}$ 体系催化光度法测定 Os、Ru，有效控制全测试过程中的空白值，该分析方法具有灵敏度高、检出限低、效率高和成本低的特点。

参考文献：

[1] Date A R, Davis A E, Cheung Y Y. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials [J]. Analyst, 1987, 112(9): 1217-1222.

[2] Parry S J, Asif M, Sinclair I W. Radiochemical fire-assay for determination of the platinum-group elements[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1988, 123(2): 593-606.

[3] 孙亚莉, 管希云, 杜安道. 铈试金富集贵金属元素 I. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量铂族元素[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 12-17.



- Sun Y, Guan X, Du A. Preconcentration of precious metal elements by nickel sulphide fire assay I. Determination of platinum group elements in geological samples by ICP-MS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1997, 16(1): 12-17.
- [4] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 铈镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘查样品中的铂族元素和金 I. 分析流程的简化[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(3): 191-194.
- He H, Lv C, Zhou Z, et al. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulphide fire assay-ICP-MS I. Simplification of the analytical procedure[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2001, 20(3): 191-194.
- [5] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 等. 铈镍试金-等离子体质谱法测定地球化学勘查样品中的铂族元素和金 II. 分析流程空白的降低[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(1): 7-11.
- Lu C, He H, Zhou Z, et al. Determination of platinum group elements and gold in geochemical exploration samples by nickel sulfide fire assay-ICP-MS II. Reduction of reagent blank[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(1): 7-11.
- [6] 李祖碧, 曹秋娥, 王加林, 等. 高碘酸盐氧化亚甲蓝动力学光度法测定痕量钼[J]. *分析化学*, 2000, 28(3): 361-364.
- Li Z, Cao Q, Wang J, et al. Kinetic spectrophotometric determination of trace osmium by its catalytic effect on the oxidation of methylene blue[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 28(3): 361-364.
- [7] 张庆合, 赵中一, 金继红, 等. 催化褪色光度法测定痕量钼—邻硝基苯基荧光酮-钼- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系[J]. *理化检验: 化学分册*, 1994, 30(6): 335-336.
- Zhang Q, Zhao Z, Jing J, et al. Photometric determination of trace amounts of osmium through its catalytic effect on the oxidation of *o*- $\text{NO}_2$ -PF by  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 1994, 30(6): 335-336.
- [8] 唐宁莉, 唐建洪. 催化光度法测定痕量钼[J]. *岩矿测试*, 1996, 15(4): 283-285.
- Tang N, Tang J. Catalytic spectrophotometric determination of trace osmium[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1996, 15(4): 283-285.
- [9] 蒋治良. 超痕量钼的催化光度分析— $\text{KIO}_4$ -罗丹明 B 新体系[J]. *化学通报*, 1992(1): 38-40.
- [10] 周之荣, 张丽珍, 王群, 等. 过氧化氢氧化邻硝基苯基荧光酮褪色反应动力学光度法测定痕量钼[J]. *冶金分析*, 2008, 28(12): 66-69.
- Zhou Z, Zhang L, Wang Q, et al. Kinetic spectrophotometric determination of trace ruthenium based on oxidation of *o*-nitrophenylfluorone with hydrogen peroxide[J]. *Metallurgical Analysis*, 2008, 28(12): 66-69.
- [11] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [12] 郭漾光. 催化比色测定矿石中的钼和钨[J]. *贵金属*, 1981, 2(2): 22-28.
- [13] 王琳. 炭质页岩及矿化炭质页岩中钼钨的测定[J]. *黄金*, 2004, 25(6): 50-52.
- Wang L. Determination of osmium and ruthenium in carbonaceous shale and mineralized carbonaceous shale[J]. *Gold*, 2004, 25(6): 50-52.
- [14] 王琳, 来新泽, 吴建政, 等. 地球化学勘探样品中超痕量钼、钨分析方法研究[J]. *贵金属*, 2004, 25(3): 49-53.
- Wang L, Lai X, Wu J, et al. Determination of ultra-trace ruthenium and osmium in geochemical exploration samples[J]. *Precious Metals*, 2004, 25(3): 49-53.
- [15] 郑存江, 胡勇平, 刘清辉. GB/T 17418.5-2010 地球化学样品中贵金属分析方法 第 5 部分: 钨量和钼量蒸馏分离-催化分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.