

## 催化分光光度法测定碳酸盐岩中钷、钌

牛娜<sup>1</sup>, 闫红岭<sup>2</sup>, 陈浩凤<sup>2</sup>, 刘春霞<sup>2</sup>, 张明炜<sup>2</sup>, 王琳<sup>2\*</sup>

(1. 辽宁省地质矿产研究院, 沈阳 110032;

2. 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)

**摘要:** 对碱熔-催化光度法测定碳酸盐岩中的 Os、Ru 进行了研究。结果表明, 在过氧化钠熔融物料时, 加入酸性熔剂硼砂和二氧化硅, 可以增加熔融体的流动性, 消耗过量的过氧化钠, 避免了熔融物在后续硫酸酸化时产生大量过氧化氢, 使蒸馏氧化剂  $K_2Cr_2O_7$  被还原而失去氧化性, 有利于溶液中 Os、Ru 的完全氧化蒸馏分离。解决了催化光度法测定碳酸盐岩中 Os、Ru 测定结果偏低、不准确的问题。测定 Os、Ru 检出限( $3\sigma$ )分别达到 0.0192、0.0194 ng/g, 精密度( $RSD$ ,  $n=12$ )分别为 4.75%~15.2%、4.22%~13.9%, 准确度( $RE$ )分别为 -3.12%~+3.33%、-8.45%~+4.54%。方法可满足地球化学调查样品分析质量要求。

**关键词:** 分析化学; 催化分光光度法; 碳酸盐岩; 钷; 钌; 硼砂; 二氧化硅

中图分类号: O652.4, O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2015)02-0061-05

### Determination of Osmium and Ruthenium in Carbonate Rocks by Catalytic Spectro-photometry

NIU Na<sup>1</sup>, YAN Hongling<sup>2</sup>, CHEN Haofeng<sup>2</sup>, LIU Chunxia<sup>2</sup>, ZHANG Mingwei<sup>2</sup>, WANG Lin<sup>2\*</sup>

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

**Abstract:** The determination of osmium and ruthenium in carbonate rocks was investigated by the alkali fusion-catalytic spectrophotometry. The results showed that the addition of acidic rholite like borax and silicon dioxide when carbonate material was being melted by sodium peroxide could increase the mobility of the molten body, facilitate the consumption of an excessive amount of sodium peroxide and avoid large amounts of hydrogen peroxide produced by the melt after acidification with sulfuric acid. With the addition of acidic rholite,  $K_2Cr_2O_7$  was reduced and lost the oxidizing potency, so that osmium and ruthenium in the solution could be fully oxidized, distilled and separated. The detection limit ( $3\sigma$ ) was 0.0192 ng/g for Os and 0.0194 ng/g for Ru. The precision  $RSD$  ( $n=12$ ) was 4.75%~15.2% for Os and 4.75%~13.9% for Ru. The accuracy ( $RE$ ) was -3.12%~+3.33% for Os and -8.45%~+4.54% for Ru. The method can be applied to analysis of the samples from the geochemical survey.

**Key words:** analytical chemistry; catalytic spectrophotometric method; carbonate rocks; osmium; ruthenium; borax; silicon dioxide

由于钷、钌具有特殊的化学性质, 在氧气存在下加热, 易氧化为四氧化物而挥发, 尤其 Os(VIII)/

Os(IV)体系的电位比较低, 在样品分解时, 极易氧化成挥发性的  $OsO_4$  而造成损失<sup>[1]</sup>。并且铂族矿物中

收稿日期: 2015-01-09

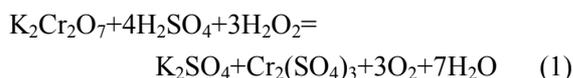
基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费项目(201211081-03-34)。

第一作者: 牛娜, 女, 高级工程师, 研究方向: 岩矿分析方法研究。E-mail: 13604184032@163.com

\*通讯作者: 王琳, 女, 教授级高工, 研究方向: 贵金属分析方法研究。E-mail: wanglin0630@126.com

钨、钼在正常情况下几乎不能被无机溶剂溶解,因此目前主要采用火试金进行分离富集<sup>[2]</sup>。一般情况下铅试金在灰吹时 Os、Ru 几乎损失殆尽,孙中华等<sup>[3]</sup>对铅试金进行改进,采用留铅灰吹的方法,使 Os、Ru 与 Pb 形成合金避免氧化,而减少挥发损失,但其检出限 Os 为 1.0 ng/g、Ru 为 0.3 ng/g,不能满足区域化探的要求。孙亚莉<sup>[4]</sup>等采用钨试金捕集-ICP-MS 测定 Pt、Pd、Os、Ru、Rh、Ir,该方法操作繁琐,试剂空白较高。何红蓼<sup>[5]</sup>、吕彩芬<sup>[6]</sup>对钨试金进行改进,采用封闭溶解贵金属硫化物滤渣,ICP-MS 测定贵金属,简化了分析流程。但这些方法都依赖大型设备(ICP-MS),且分析流程较复杂,不易推广。

钨、钼催化动力学方法灵敏度高、仪器简单、分析速度快,一般实验室均可满足其分析条件。来新泽等<sup>[7]</sup>在郭漾光<sup>[8]</sup>、王琳等<sup>[9]</sup>研究基础上研制出新型的钨、钼混合氧化剂  $K_2Cr_2O_7-NaBrO_3-NaCl$  和钨稀释剂  $As_2O_3-H_2SO_4$ ,有效降低钨、钼的全流程空白,提高了钨、钼催化  $As^{3+}-Ce^{4+}$  体系的灵敏度。方法检出限明显优于现行的国家标准方法<sup>[10]</sup>,满足区域化探样品中钨、钼的测定。但该方法采用过氧化钠熔融- $H_2SO_4$  酸化- $K_2Cr_2O_7-NaBrO_3-NaCl$  混合氧化剂蒸馏时,由于碳酸盐岩矿物为碱性矿物,过氧化钠熔融、硫酸酸化后产生大量过氧化氢,使蒸馏加入的氧化剂  $K_2Cr_2O_7$  被还原为  $Cr_2(SO_4)_3$ :



其中  $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  的氧化还原电位为 1.33 V,  $H_2O_2/O_2$  的氧化还原电位为 0.70 V,因此蒸馏溶液由橘黄色变为绿色,失去氧化能力,不能使溶液中钨、钼完全氧化而被蒸馏分离,测定结果偏低。为解决这一问题,在此前研究<sup>[7,9]</sup>的基础上,在熔融物料时加入一定量的酸性熔剂,降低熔融物的碱性;熔融物提取液中的过氧化氢在提取煮沸过程中被进一步分解,避免  $K_2Cr_2O_7$  还原,保证钨、钼完全蒸

馏分离。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂、仪器及装置

本实验所用过氧化钠、硼砂、二氧化硅为分析纯。其余主要试剂、溶液的配制以及仪器设备与此前研究<sup>[7]</sup>相同。

### 1.2 实验方法

本研究的实验流程、蒸馏分离及吸收、测定步骤等与此前研究<sup>[7]</sup>基本相同,以下只介绍对此前研究进行改进的内容。

#### 1.2.1 试料的分解

称取 5.00 g 试料,置于 50 mL 刚玉坩埚中,加入 1.0 g 硼砂和 2.0 g 二氧化硅,然后加入样品量 3~4 倍的过氧化钠,搅匀,再覆盖约 2 g 过氧化钠,置于马弗炉中,于 750℃ 熔融 20~30 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,在电炉上煮沸至无小气泡,冷却至室温。同时做空白实验。

#### 1.2.2 工作曲线的制作

##### (1) 钨工作曲线的制作

根据样品的含量配制所需标准系列。按表 1 分取相应的标准溶液,置于 25 mL 比色管中,补加 1 mol/L  $H_2SO_4$  至 5 mL,加入 2 mL  $As_2O_3$  溶液(10 g/L  $As_2O_3$ -1 mol/L  $H_2SO_4$ ),1 mL  $HgSO_4$  溶液(50 g/L  $HgSO_4$ -1 mol/L  $H_2SO_4$ ),摇匀。将比色管连同比色管架浸入 35℃ 恒温水浴 20 min,迅速加入 1.00 mL 0.02 mol/L 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约 0.3 时所需的时间来确定)。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  $A_0$ )。以钨的量作横坐标, $lg(A_0/A_c)$  值作纵坐标,制作工作曲线。

表 1 工作曲线的制作

Tab.1 The preparation of working curves

序列编号	使用标准溶液浓度/(ng/mL)	分取体积/mL	标准系列 Ru 或 Os 量/ng
I	0.1		0.00, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25
II	1.0	0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50	0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50
III	10.0		0.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0

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。

## (2) 钼工作曲线的制作

根据样品的含量分别移取同(1)的钼标准工作溶液, 置于 25 mL 比色管中, 补加钼稀释液(10 g/L  $As_2O_3$ -2 mol/L  $H_2SO_4$ )至 5 mL, 加入 2 mL 1 mol/L  $H_2SO_4$  溶液, 1 mL  $HgSO_4$ (50 g/L  $HgSO_4$ -1 mol/L  $H_2SO_4$ )溶液, 摇匀, 以下与钌标准工作溶液的操作相同。

### 1.2.3 测定

#### (1) 钌的测定

移取 1~5 mL 第一吸收管中溶液于 25 mL 比色管中, 与制作标准工作溶液同步进行操作, 从工作曲线上查出含钌量, 计算结果。

#### (2) 钼的测定

移取 1~5 mL 第二吸收管中溶液, 于 25 mL 比色管中, 与制作标准工作溶液同步进行操作, 从工作曲线上查出含钼量, 计算结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔剂的选择

用过氧化钠熔融碳酸盐物料时, 过氧化钠加入量过少, 熔融物无法形成流体, 物料打开不完全。但加入过量的过氧化钠后, 熔融物经水提取、硫酸酸化时, 会产生大量的过氧化氢, 当加入混合氧化剂时, 过氧化氢使混合氧化剂中主要成分  $K_2Cr_2O_7$  被还原为  $Cr_2(SO_4)_3$ , 蒸馏溶液立刻由橘黄色变为绿色, 而失去氧化能力, 无法使溶液中钼、钌完全氧化分离, 致使结果偏低。

为解决这一问题, 在过氧化钠熔融碳酸盐物料时, 加入一定量的酸性熔剂, 不仅增加了熔融物的流动性, 而且消耗了过量的过氧化钠, 降低了熔融物的碱性, 避免硫酸酸化后产生过多的过氧化氢; 同时通过煮沸熔融物的提取液, 分解残余的过氧化氢, 使蒸馏溶液始终具有氧化性, 保证钼、钌完全蒸馏分离。

分别取不同类型的碳酸盐岩(石灰岩、大理岩和白云岩)各 5.00 g, 加入 15~20 g 过氧化钠后, 分别加入 0.5~2.0 g 不等的酸性熔剂硼砂和二氧化硅进行熔融。观察提取液中加入氧化剂后的颜色, 发现随着酸性熔剂用量的增加, 提取液颜色发生绿色-黄绿色-橙色的变化, 表明增加酸性熔剂能够减少过氧化氢的量, 降低体系对氧化剂的消耗。蒸馏后的测定结果也表明, 随着酸性熔剂用量的增加, 钼、钌的测定结果也增加至一个稳定值。综合考虑, 选

择在 15~20 g 过氧化钠中加入 1.0 g 硼砂和 2.0 g 二氧化硅作为熔融碳酸盐岩物料的混合熔剂。

### 2.2 蒸馏时氧化剂用量及配比

分别取 10 ng 的 Os、Ru 标准溶液, 置于盛有经混合熔剂熔融水提取后的 200 mL 空白溶液的 1000 mL 蒸馏瓶中, 分别加入 10、15、20 和 25 mL  $K_2Cr_2O_7$  (100 g/L), 3、4 和 5 mL  $NaBrO_3$  (150 g/L), 2 滴  $NaCl$  (200 g/L)。结果表明, 当  $K_2Cr_2O_7$  的加入量为 10 mL 时, 蒸馏液为绿色, 钼、钌测定回收率不到 30%, 说明氧化剂加入量不足; 当  $K_2Cr_2O_7$  的加入量为 25 mL,  $NaBrO_3$  加入量增加至 5 mL 时, 有少量溴析出到吸收液中, 影响钼的测定。为确保钼、钌能够完全蒸馏分离, 并且不影响其测定, 最终选择加入 20 mL 100 g/L  $K_2Cr_2O_7$ 、4 mL 150 g/L  $NaBrO_3$  和 2 滴 200 g/L  $NaCl$  溶液作为混合氧化剂。

### 2.3 方法的检出限

碳酸盐岩中 Os、Ru 的含量较低, 因此全流程空白值的大小直接影响方法的检出限。采用本法测定 20 个样品空白, 以测定空白值加 3 倍标准偏差, 同时考虑试样的称样量及稀释倍数计算方法的检出限, 结果见表 2。由表 2 可知, 本方法对钼、钌的检出限分别为 0.0192 ng/g、0.0194 ng/g。

表 2 方法的检出限

Tab.2 The detection limit of the method		(n=20, ng/g)		
元素	本法测得值*	平均值	RSD	$C_L$
Os	0.006,0.008,0.005,0.006,0.007,	0.0066	0.0010	0.0192
	0.007,0.007,0.005,0.006,0.008,			
	0.007,0.008,0.006,0.005,0.007,			
	0.006,0.006,0.007,0.008,0.006			
Ru	0.004,0.003,0.007,0.005,0.007,	0.0052	0.0015	0.0194
	0.008,0.003,0.004,0.006,0.007,			
	0.005,0.003,0.007,0.006,0.005,			
	0.004,0.005,0.006,0.005,0.005			

\*注: 空白样品量:  $m=0.50$  g。

### 2.4 样品加标回收实验

于 5.00 g 国家铂族元素成份一级标准物质 GBW07342(白云岩)、GBW07197(白云岩)和 12Z4771097(石灰岩)中, 分别加入一定量的 Os、Ru 标准溶液, 对其进行全流程加标回收率试验, 结果列于表 3。由表 3 可知, Os、Ru 回收率分别为 96.7%~112%、93.6%~108%。

表3 样品加标准回收率

元素	标样号	标准值	加入量	合计 测得量	回收量	回收率 /%
Ru	GBW-07342	2.00	1.50	3.53	1.53	102
			2.00	3.96	1.96	98.0
			2.50	4.34	2.34	93.6
	GBW-07197	0.71	0.50	1.19	0.48	96.0
			1.00	1.73	1.02	102
			1.50	2.28	1.57	105
12Z47-71097 (平均值)	0.044	0.025	0.071	0.027	108	
		0.050	0.093	0.049	98.0	
		0.075	0.12	0.076	101	
Os	GBW-07342	2.00	1.50	3.48	1.48	98.7
			2.00	4.10	2.10	105
			2.50	4.55	2.55	102
	GBW-07197	1.60	1.00	2.63	1.03	103
			1.50	3.05	1.45	96.7
			2.00	3.62	2.02	101
12Z47-71097 (平均值)	0.041	0.025	0.069	0.028	112	
		0.050	0.093	0.052	104	
		0.075	0.12	0.079	105	

## 2.5 测定范围

As<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>体系催化光度法测定 Os、Ru 时, 采用固定时间法, 可测定含量<250 ng/g Os 或 Ru; 采用固定浓度法, 可测定含量>250 ng/g Os 或 Ru。方法的测定范围: 0.02~10.0 μg/g。线性范围及样品取样量见表 4。

表4 测定范围

称样量/g	标准系列/ng	试液总体积 V/mL	测定分取体积 V <sub>1</sub> /mL	测定范围/(ng/g)
5.00	0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25	50	1~5	0.02~2.5
5.00	0, 0.20, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50	50	1~5	0.2~25.0
5.00	0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0	50	1~5	2.0~250

## 2.6 方法的精密度和准确度

称取 4 个国家铂族元素成分分析一级标准物质 GBW07289、GBW07294、GBW07342、GBW07197

和 4 个碳酸盐岩样品, 按照样品分析步骤, 平行测定 12 次, 精密度、准确度结果见表 5。由表 5 可见, 本法测定地质样品中 0.03~2 ng/g 钌、钌的精密度 (RSD)分别为 4.75%~15.2%、4.22%~13.9%, 准确度 (RE)分别为 -3.12%~+3.33%、-8.45%~+4.54%, 满足区域地球化学调查样品的分析要求。

表5 方法的精密度和准确度 (n=12)

标样号	样品岩性	分析元素	标准值/(ng/g)	平均值/(ng/g)	RE/%	RSD/%
GBW07289	水系沉积物	Ru	0.10	0.094	-6.00	11.8
		Os	0.06	0.062	+3.33	9.64
GBW07294	土壤	Ru	0.66	0.69	+4.54	8.56
		Os	0.64	0.62	-3.12	9.78
GBW07342	蚀变白云岩	Ru	2.00	1.96	-2.00	4.22
		Os	2.00	2.02	+1.00	5.96
GBW07197	破碎白云岩	Ru	0.71	0.65	-8.45	8.34
		Os	1.60	1.56	-2.50	4.75
12Z4771097	石灰岩	Ru	—	0.044	—	13.2
		Os	—	0.041	—	11.4
12Z4771156	大理岩	Ru	—	0.046	—	13.9
		Os	—	0.038	—	15.2
12Z4771150	白云岩	Ru	—	0.057	—	9.86
		Os	—	0.042	—	11.1

## 3 结论

在 As<sup>3+</sup>-Ce<sup>4+</sup>体系催化光度法测定 Os、Ru 的分析方法中, 采用过氧化钠-硼砂-二氧化硅混合熔剂熔融碳酸盐岩物料, 有效避免过量的过氧化氢还原重铬酸钾, 确保混合氧化剂 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-NaBrO<sub>3</sub>-NaCl 始终保持有效的氧化性, 使 Os、Ru 的回收率分别达到 96.7%~112%、93.6%~108%。该分析方法操作简便、灵敏度高、检出限低、成本低。已成功应用于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 2 万余件土壤、岩石样品中 Os、Ru 的分析测试工作。方法的检出限、精密度、准确度均满足相关技术规范要求, 为《全国地球化学基准值建立》提供了依据。

## 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] 刘小荣, 董守安. 铂族元素和金的硫化镍试金预富集在现代仪器分析方法中的应用[J]. 贵金属, 2002, 23(1): 45-52.  
Liu Xiaorong, Dong Shouan. Application in modern instrumental analysis method of nickel sulfide fire assay pre-concentration of platinum group elements and gold[J]. Precious Metals, 2002, 23(1): 45-52.

[3] 孙中华, 章志仁, 毛英, 等. 铅试金-光谱法同时测定地质样品中痕量铂族元素的探索[J]. 贵金属, 2004, 25(3): 45-48.  
Sun Zhonghua, Zhang Zhiren, Mao Ying, et al. An exploration of lead fire assay-AES determination of PGE in geological samples[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 45-48.

[4] 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 Yali, Guan Xiyun, Du Andao. 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.

[5] 何红蓼, 吕彩芬, 周肇茹, 等. 铈试金-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 Hongliao, Lv Caifen, Zhou Zhaoru, 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.

[6] 吕彩芬, 何红蓼, 周肇茹, 等. 铈试金-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 Caifen, He Hongliao, Zhou Zhaoru, 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.

[7] 来新泽, 王琳, 牛娜, 等. 碱熔蒸馏分离-催化分光光度法测定超痕量钨、钨[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 50-58.  
Lai Xinze, Wang Lin, Niu Na, et al. Determination of ultra trace osmium and ruthenium by alkaline fusion distillation separation-catalytic spectrophotometric method[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 50-58.

[8] 郭漾光. 催化比色测定矿石中的钨和钨[J]. 贵金属, 1981, 2(2): 22-28.

[9] 王琳, 来新泽, 吴建政, 等. 地球化学勘探样品中超痕量钨、钨分析方法研究[J]. 贵金属, 2004, 25(3): 49-53.  
Wang Lin, Lai Xinze, Wu Jianzheng, et al. Determination of ultra-trace ruthenium and osmium in geochemical exploration samples[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 49-53.

[10] 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: 钨量和钨量蒸馏分离-催化分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.

\*\*\*\*\*

【上接第 60 页】

[7] Klemm S O, Karschin A, Schuppert A K, et al. Time and potential resolved dissolution analysis of rhodium using a microelectrochemical flow cell coupled to an ICP-MS[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012(677/680): 50-55.

[8] 刘虎生, 邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 295-301.

[9] 方卫, 马媛, 卢军, 等. 汽车尾气净化催化剂中铂、钨和钨的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(12): 2254-2260.  
Fang Wei, Ma Yuan, Lu Jun, et al. Determination of Pt, Pd and Rh in automobile catalyst[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(12): 2254-2260.