

文章编号:0253-9950(2007)01-0015-08

Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 的速差动力学分析方法

乔亚华, 吴继宗

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:建立了用速差动力学分光光度法分析同一体系中 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 的方法。在盐酸羟胺存在下,测定了 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 与 bipy 的反应表观速率常数、浓度级次及反应平衡常数。通过测量反应产物 $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ 的起始反应速率和平衡时的浓度,由建立的相关线性方程组计算出 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 的浓度。 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 的回收率分别为 96%~105% 和 95%~106%。加入 EDTA 能较好地掩蔽常见金属离子的干扰。

关键词: 速差动力学分析; 钌; 亚硝酸钌

中图分类号: O614.821 **文献标识码:** A

Rate Differential Kinetic Analytical Method of Ru^{3+} and $[\text{RuNO}]^{3+}$

QIAO Ya-hua, WU Ji-zong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(88), Beijing 102413, China

Abstract: A differential kinetic spectrophotometric method for simultaneous determination of Ru^{3+} and $[\text{RuNO}]^{3+}$ in the same system was developed. The initial apparent rate constant, reaction order in term of Ru^{3+} or $[\text{RuNO}]^{3+}$ concentration, equilibrium constant for the reaction of bipyridyl and Ru^{3+} or $[\text{RuNO}]^{3+}$ in the presence of hydroxylamine hydrochloride were determined. By measurement of the initial formation rate and the equilibrium concentration of the product $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ the concentrations of Ru^{3+} and $[\text{RuNO}]^{3+}$ were easily calculated by solving the linear simultaneous equations. The recovery of Ru^{3+} and $[\text{RuNO}]^{3+}$ is found to be 96%~105% and 95%~106%, respectively. The interference of several common metal ions is substantially eliminated by addition of EDTA as a masking agent.

Key words: rate differential kinetic; ruthenium; nitrosyl ruthenium

在裂片元素中,产额较高、寿命较长,对后处理和三废处理影响较大的元素主要有钌、锝、钨、铌等,在共去污循环中,它们都比较难除去。因此在乏燃料后处理厂,监测裂片核素具有重要意义,这既是检测和控制裂片去污的必要手段,又是辐射安全监测和控制的重要环节。在后处理过程中,乏燃料一旦溶于硝酸溶液,钌主要形成的是

$[\text{RuNO}]^{3+}$ 配合物和少量的 Ru^{3+} [1]。 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 在 TBP-煤油和水相中的分配行为差异很大,现有的方法仅能测定钌的总浓度,如分光光度法[2-4]、荧光法[5]、示波极谱法[6]、原子吸收法[7]、ICP-AES[8]、ICP-MS[9]及低压汞灯法[10-11]等方法,但这些分析方法都不能实现同时分析 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$,仅能对单组分体系进行分析。

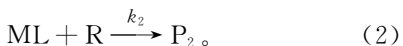
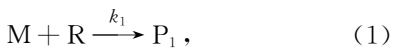
本文拟采用速差动力学分光光度法,建立在同一体系中同时测定 Ru^{3+} 和 $[\text{RuNO}]^{3+}$ 总浓度和各自组分的方法,为研究钌在后处理过程的化学行为提供一种手段。

1 方法原理

速差动力学分析是指两个或多个组分同时存在时,利用各组分之间反应速度的差别来测定每个组分^[12]。即选择一定的条件,让反应物和试剂溶液迅速混合,同时用仪器测量与反应物或生成物浓度成正比的某一参数(如吸光度、溶液的导电、电位、极谱扩散电流等)随时间的变化,经过数学处理求出各组分的含量。

分光光度法具有简单、响应快、灵敏度高等特点,是常用的检测方法。近年来,该法与速差动力学方法相结合被广泛用于各种分析领域^[13-18]。其原理如下:

(1) 在一定条件下,不同物质 M, ML 同时与同一配位剂 R 反应生成有色配合物:



配位反应的速率方程为:

$$\left(\frac{dc(\text{P}_1)}{dt}\right)_{t=0} = k_1 c^{n_1}(\text{M})_0, \quad (3)$$

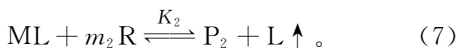
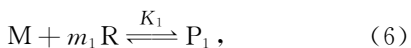
$$\left(\frac{dc(\text{P}_2)}{dt}\right)_{t=0} = k_2 c^{n_2}(\text{ML})_0. \quad (4)$$

式中, $c(\text{M})_0$, $c(\text{ML})_0$ 为 M, ML 的初始浓度, $\left(\frac{dc(\text{P}_1)}{dt}\right)_{t=0}$, $\left(\frac{dc(\text{P}_2)}{dt}\right)_{t=0}$ 为反应产物 P_1 , P_2 在初始时刻的生成速率。 k_1 , k_2 为表观速率常数, n_1 , n_2 为浓度级次。

当 P_1 , P_2 为同一产物时,且各反应都遵从独立共存性原理,则有:

$$\left(\frac{dc(\text{P})}{dt}\right)_{t=0} = k_1 c^{n_1}(\text{M})_0 + k_2 c^{n_2}(\text{ML})_0. \quad (5)$$

(2) 在一定条件下,两平衡反应:



K_1 , K_2 为平衡反应的配合平衡常数, m_1 , m_2 为反应化学计量系数。

$$K_1 = \frac{c(\text{P}_1)_{\text{eq}}}{c(\text{M})_{\text{eq}} \cdot c^{m_1}(\text{R})_{\text{eq}}}, \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{c(\text{P}_2)_{\text{eq}} \cdot c(\text{L})_{\text{eq}}}{c(\text{ML})_{\text{eq}} \cdot c^{m_2}(\text{R})_{\text{eq}}}, \quad (9)$$

$$K'_2 = K_2 / c(\text{L}) = \frac{c(\text{P}_2)_{\text{eq}}}{c(\text{ML})_{\text{eq}} \cdot c^{m_2}(\text{R})_{\text{eq}}}. \quad (10)$$

式中,配位平衡时产物浓度 $c(\text{P})_{\text{eq}}$ 可测量求得。

$$c(\text{M})_{\text{eq}} = c(\text{M})_0 - c(\text{P}_1)_{\text{eq}},$$

$$c(\text{ML})_{\text{eq}} = c(\text{ML})_0 - c(\text{P}_2)_{\text{eq}}.$$

当两配位反应在同一体系中进行且达到平衡时,若 $m_1 = m_2 = m$,则其产物为同一产物 P,此时, $c(\text{R})_{\text{eq}} = c(\text{R})_0 - mc(\text{P})_{\text{eq}}$ 。其中, $c(\text{R})_0$ 为配位剂 R 的起始浓度。

$$c(\text{P})_{\text{eq}} = c(\text{P}_1)_{\text{eq}} + c(\text{P}_2)_{\text{eq}}, \quad (11)$$

$$c_0 = c(\text{M})_0 + c(\text{ML})_0, \quad (12)$$

$$\frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c_0} = \frac{Kc^m(\text{R})_{\text{eq}}}{1 + Kc^m(\text{R})_{\text{eq}}}, \quad (13)$$

其中, $K = \frac{K_1 \cdot K'_2}{K_1 + K'_2}. \quad (14)$

因为反应中 $c(\text{R})_0 \gg c(\text{M})_0$,所以 $c^m(\text{R})_{\text{eq}} \approx c^m(\text{R})_0$,代入式(13)可得:

$$\frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c_0} = \frac{Kc^m(\text{R})_0}{1 + Kc^m(\text{R})_0}. \quad (15)$$

如果测定配位平衡常数 K_1 , K'_2 及反应平衡时产物的浓度 $c(\text{P})_{\text{eq}}$,由式(12), (14), (15)可求得反应物 M 和 ML 的总浓度 c_0 。

因此,在测定各反应的参数 k_1 , k_2 , n_1 , n_2 , K_1 , K'_2 及产物平衡时的浓度 $c(\text{P})_{\text{eq}}$ 求出总浓度之后,测定反应的起始速率 $\left(\frac{dc(\text{P})}{dt}\right)_{t=0}$,联立式(5)和(15)便可求得 M, ML 的初始浓度 $c(\text{M})_0$, $c(\text{ML})_0$ 。

如反应体系为单组分体系,测定反应的参数和起始速率之后,可由公式(3), (4)直接求出各自的浓度 $c(\text{M})_0$ 和 $c(\text{ML})_0$ 。

利用分光光度计测量平衡时配位产物 2 min 和平衡时的吸光度 A,根据比尔定律 $A = \kappa cL$ (κ 为摩尔吸光系数, c 为待测物浓度, L 为待测溶液厚度)可以求出配位产物 2 min 时的浓度和 $c(\text{P})_{\text{eq}}$,由此代入公式推算出起始速率和总浓度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

LabTechUV-2000/2001 型紫外可见分光光度计,北京莱伯泰科有限公司。

标准钌溶液,国家标准物质 GSBG62036-90,国家钢铁材料测试中心提供,不确定度为 0.3%;标准亚硝酰钌溶液,美国 Strem chemicals, Inc. 公司;联吡啶, EDTA, 盐酸羟胺,分析纯,均为北

京化学试剂公司;无水醋酸钠,分析纯,北京益利精细化学品有限公司。

2.2 实验步骤

取一定量的钌标准溶液于 5 mL 比色管中,加入 10 mmol/L 2, 2'-联吡啶溶液 0.3 mL, 0.1 mol/L EDTA 溶液 0.2 mL, 10% 盐酸羟胺溶液 0.5 mL, 1 mol/L 的醋酸钠溶液 3 mL, 稀释至刻度, 在沸水浴中加热, 冷却至室温, 定容至刻度, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白作参比, 于 452 nm 处分别在 2 min 和反应平衡时测量吸光度。

3 结果和讨论

3.1 条件实验的优化选择

3.1.1 测定波长的选择 三联吡啶钌的光谱图示于图 1。从图 1 看出, 三联吡啶钌的吸收峰在 452 nm 处, 而其它试剂在 452 nm 处无吸收峰, 这与文献[19]报道三联吡啶钌在 450~470 nm 处有一吸收峰非常吻合。因此, 本实验选用 452 nm 作为测量波长。

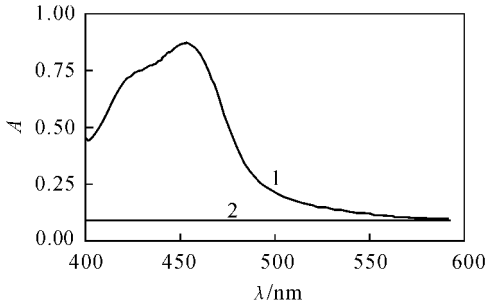


图 1 三联吡啶钌吸收峰谱图

Fig.1 Absorption spectrum of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium

1——三联吡啶钌(Tris(2,2'-bipyridine)-Ru),
2——空白试剂(Blank reagent)

3.1.2 反应温度的选择 反应温度是影响配合反应的重要因素之一。实验表明, 反应物在室温下放置一周无明显反应, 温度达到 95 ℃ 时反应开始, 在 95~100 ℃ 时吸光度保持不变, 所以选用沸水浴加热。

3.1.3 反应酸度和缓冲剂的选择 实验表明, pH=4~6 时, 吸光度稳定, 因此需要一种缓冲能力强、缓冲容量大的缓冲体系。实验选用 HAc-NaAc 体系作为缓冲体系。研究表明, 1 mol/L NaAc 用量在 2~4 mL 时配合物吸光度保持不变, 试验选用 1 mol/L 的 NaAc 加入量为 3 mL。

3.1.4 还原剂及其用量的选择 实验所选用的钌为三价, 但只有二价三联吡啶钌才能发光稳定, 因此需将其还原为二价。选用性质比较温和的盐酸羟胺和甲基胍作还原剂时, 实验发现, 盐酸羟胺作还原剂时吸光度稳定, 因此选用它作还原剂。改变盐酸羟胺用量对配合物吸光度 A 的影响示于图 2。实验结果表明, 盐酸羟胺对配合物有较大的影响。配合物的吸光度随着盐酸羟胺(10%)加入量的增加而不断增大, 实验中准确加入盐酸羟胺 0.5 mL。

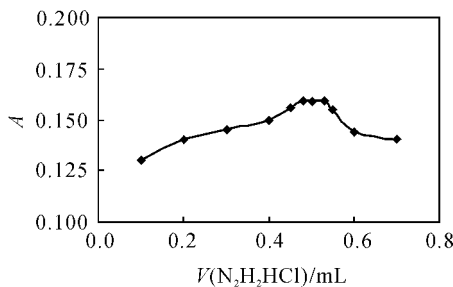


图 2 还原剂加入量对吸光度的影响

Fig.2 Dependence of the absorbency upon the added reductant amount

3.1.5 显色剂用量及络合物的稳定性 实验表明, 0.01 mol/L 联吡啶加入量为 0.25~0.4 mL 时吸光度稳定。为了确保得到较好的显色效果, 实验采用 0.01 mol/L 联吡啶的加入量为 0.3 mL。为确定配合物的稳定程度, 对配合物的吸光度进行稳定性测试。结果表明, 配合物在 7 d 内吸光度保持稳定, 说明反应产物的稳定性是良好的。

3.1.6 掩蔽剂及其用量的选择 在分光光度分析中, 共存离子的干扰是影响分析结果准确性的重要因素之一, 必须采用适当的方法消除干扰。EDTA 是一种人们广泛使用的掩蔽剂, 与多种金属离子均能形成稳定配合物。本实验选其作掩蔽剂。结果表明, 0.1 mol/L EDTA 加入量在 0.2~0.4 mL 时吸光度稳定。实验选用 EDTA 的加入量为 0.3 mL。

3.1.7 速差最大点的选择 速差动力学分析的关键就是找到速率差最大的时间点去测量分析。配制相同浓度的钌和亚硝酰钌的反应液, 分别取不同的时间点测定其速率并示于图 3。从图 3 看出, 取样时间越短速率差越大, 但取样时间太短误差比较大。2 min 时发光较稳定, 速率差为 4.6

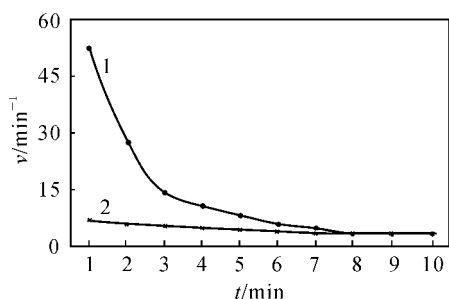


图 3 速率随时间的变化

Fig. 3 Reaction rate as a function of reaction time
1— Ru^{3+} , 2— $[\text{RuNO}]^{3+}$

倍,达到速差动力学分析所需的至少 3~4 倍速差比要求^[12],所以试验选用 2 min 作为测量点。

3.2 配位反应参数测定

3.2.1 钌与联吡啶配合反应参数测定

(1) 钌与联吡啶反应物组成的确定。由文献^[20]可知,钌的六配位八面体结构最稳定,只有与 3 个联吡啶结合才能形成这种稳定结构。三联吡啶钌在 240, 280, 324, 352 nm 和 450~470 nm 处均有吸收峰。三联吡啶钌标准谱图和钌与联吡啶反应物的吸收谱图示于图 4。由图 4 可见,钌与联吡啶反应物的谱图和标准三联吡啶钌的谱图吸收峰的峰形、峰位完全一致,初步判定反应物为三联吡啶钌。

(2) 钌与联吡啶配合反应平衡常数 K_1 和计量系数 m_1 的测定。配位平衡时间直接影响着配合物是否生成完全。实验表明,配合反应在 2.0 h

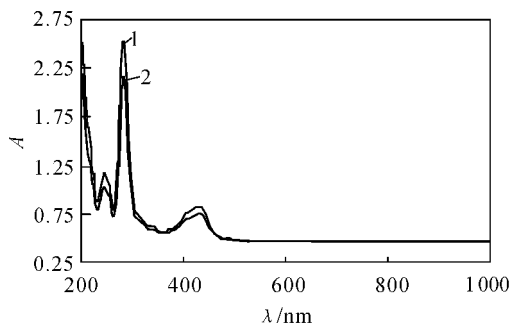


图 4 吸收谱图

Fig. 4 Absorption spectra

1——三联吡啶钌标准溶液谱图

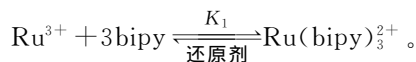
(Tris(2,2'-bipyridine)-Ru standard solution spectrum),

2——钌与联吡啶的反应物的谱图

(Ru and 2,2'-bipyridine reactant spectrum)

内可以达到平衡,并在较长时间内保持稳定。本实验选用配合反应平衡测定时间为 2.5 h。

由前面实验可初步判定钌与联吡啶的配位比为 1 : 3,则钌与联吡啶的配合平衡反应为:



由式(8)可得:

$$\ln \frac{c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}}{c(\text{Ru})_0 - c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}} = m_1 \ln(c(\text{bipy})_0 - m_1 c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}) + \ln K_1 \quad (17)$$

如联吡啶与钌以三分子结合,则有:

$$\ln \frac{c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}}{c(\text{Ru})_0 - c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}} = m_1 \ln(c(\text{bipy})_0 - 3c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}) + \ln K_1 \quad (18)$$

取不同浓度的钌标准溶液,测定其平衡时产物的浓度,作线性回归处理后示于图 5。由图 5 可知, $m_1 = 3$, $K_1 = 8.93 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-3}$ 。由此进一步证明钌与联吡啶的配位比为 1 : 3。

(3) 钌与联吡啶反应表观速率常数与浓度级次的测定。由钌与联吡啶的反应式得到:

$$\left(\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right)_{t=0} = k_1 c^{n_1}(\text{Ru})_0,$$

$$\text{取对数: } \ln \left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right]_{t=0} = \ln k_1 + n_1 \ln c(\text{Ru})_0 \quad (19)$$

取不同浓度的钌标准溶液,在 2 min 时测定其起始速率,进行线性回归求得速率常数和浓度级次,结果示于图 6。由图 6 求得, $k_1 = 0.131 \text{ min}^{-1}$, $n_1 = 1.0$ 。

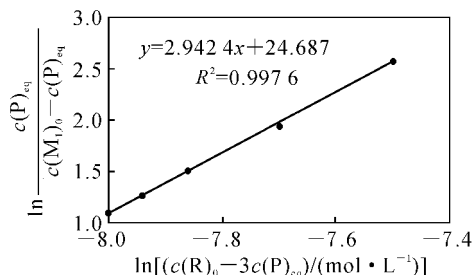


图 5 $\ln \frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c(\text{M}_1)_0 - c(\text{P})_{\text{eq}}}$ 与 $\ln [c(\text{R})_0 - 3c(\text{P})_{\text{eq}}]$ 的线性关系图

Fig. 5 $\ln \frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c(\text{M}_1)_0 - c(\text{P})_{\text{eq}}} - \ln [c(\text{R})_0 - 3c(\text{P})_{\text{eq}}]$ plot

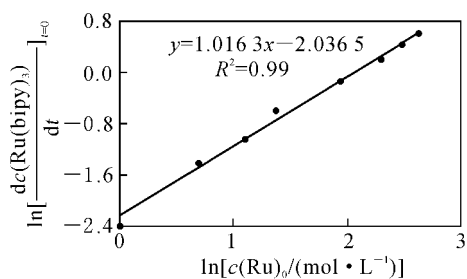


图 6 $\ln \left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right]_{t=0}$ 与 $\ln c(\text{Ru})_0$ 线性关系图

Fig. 6 $\ln \left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right]_{t=0}$ - $\ln c(\text{Ru})_0$ plot

则有方程:

$$\left(\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right)_{t=0} = 0.131c(\text{Ru})_0. \quad (20)$$

3.2.2 亚硝酰钌与联吡啶配合反应参数的测定

(1) 亚硝酰钌与联吡啶反应物组成的确定。

三联吡啶钌中 $\text{Ru}-\text{N}$ 键长为 $205.6 \text{ pm}^{[20]}$, 亚硝酰钌中 $\text{Ru}-\text{N}$ 键长为 $215.4 \text{ pm}^{[21]}$, 没有三联吡啶钌中的 $\text{Ru}-\text{N}$ 稳定。图 7 为亚硝酰钌与联吡啶的反应物和标准三联吡啶钌吸收谱图的比较, 两个谱图非常吻合, 由此可初步判定反应产物为三联吡啶钌。

(2) 亚硝酰钌与联吡啶配位反应平衡常数 K_2 和计量系数 m_2 的测定。由于亚硝酰钌与联吡啶反应需先断裂 $\text{Ru}-\text{NO}$ 键, 因此其反应达到平衡需要的时间较长, 需 3 h 才能平衡。试验选用 3.5 h 作为反应平衡测定时间。

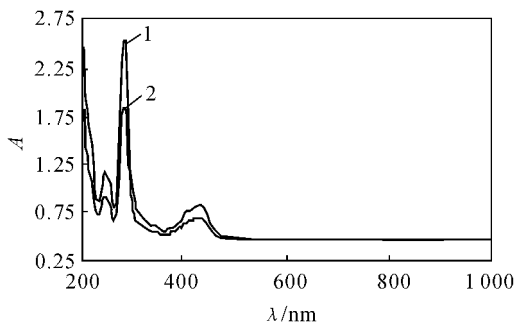


图 7 吸收谱图

Fig. 7 Absorption spectra

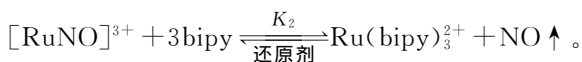
1——标准三联吡啶钌谱图

(Tris(2,2'-bipyridine)-Ru standard solution spectrum),

2——亚硝酰钌与联吡啶反应物谱图

(Nitrosyl ruthenium and 2,2'-bipyridine reactant spectrum)

如前所述, 若亚硝酰钌与 3 个联吡啶反应, 则亚硝酰钌与联吡啶的配合平衡反应为:



由式(10)可得:

$$\ln \frac{c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}}{c([\text{RuNO}]^{3+})_0 - c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}} = m_2 \ln [c(\text{bipy})_0 - 3c(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+})_{\text{eq}}] + \ln K'_2. \quad (21)$$

取不同浓度的亚硝酰钌标准溶液, 测定其平衡时产物的浓度, 作线性回归处理后示于图 8。由图 8 求得, $m_2 = 3$, $K'_2 = 1.39 \times 10^{11} (\text{mol/L})^{-3}$ 。由此可进一步证明亚硝酰钌是与 3 个联吡啶反应的。

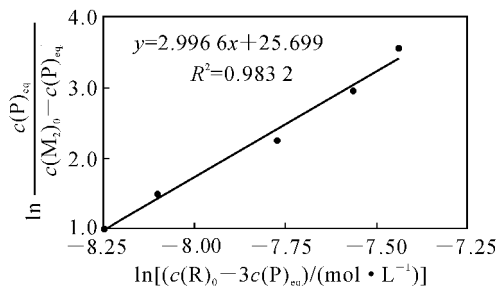


图 8 $\ln \frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c(\text{M}_2)_0 - c(\text{P})_{\text{eq}}}$ 与 $\ln [c(\text{R})_0 - 3c(\text{P})_{\text{eq}}]$ 线性关系图

Fig. 8 $\ln \frac{c(\text{P})_{\text{eq}}}{c(\text{M}_2)_0 - c(\text{P})_{\text{eq}}} - \ln [c(\text{R})_0 - 3c(\text{P})_{\text{eq}}]$ plot

(3) 亚硝酰钌与联吡啶反应表观速率常数与浓度级次的测定。由亚硝酰钌与联吡啶的反应式得到:

$$\left(\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right)_{t=0} = k_2 \cdot c^{n_2}(\text{RuNO})_0, \quad (22)$$

两边取对数可得:

$$\ln \left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right]_{t=0} = \ln k_2 + n_2 \ln c(\text{RuNO})_0. \quad (23)$$

取不同浓度的亚硝酰钌标准溶液, 在 2 min 时测定其起始速率, 进行线性回归求得速率常数和浓度级次, 结果示于图 9。由图 9 求得, $k_2 = 3.7 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.214} \cdot \text{min}^{-1}$, $n_2 = 0.786$ 。则有方程:

$$\left(\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt} \right)_{t=0} = 3.7 \times 10^{-3} c^{0.786}(\text{RuNO})_0. \quad (24)$$

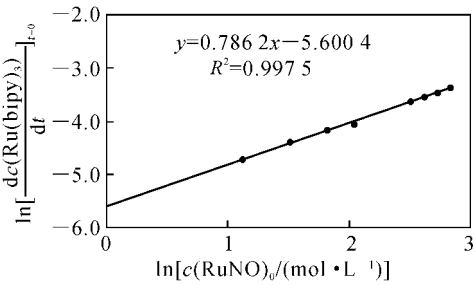


图 9 $\ln\left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt}\right]_{t=0}$ 与 $\ln c(\text{RuNO})_0$ 的线性关系图

Fig. 9 $\ln\left[\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt}\right]_{t=0}$ - $\ln c(\text{RuNO})_0$ plot

通过以上实验可得, 钌与联吡啶配位反应平衡常数 $K_1 = 8.93 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-3}$, 计量系数 $m_1 = 3$; 反应速率常数 $k_1 = 0.131 \text{ min}^{-1}$, 浓度级次 $n_1 = 1.0$ 。亚硝酰钌与联吡啶反应配位平衡常数 $K'_2 = 1.39 \times 10^{11} (\text{mol/L})^{-3}$, 计量系数 $m_2 = 3$; 反应速率常数 $k_2 = 3.7 \times 10^{-3} (\text{mol/L})^{0.214} \cdot \text{min}^{-1}$, 浓度级次 $n_2 = 0.786$ 。将式(20), (24)联立可得如下方程组:

$$\left(\frac{dc(\text{Ru}(\text{bipy})_3)}{dt}\right)_{t=0} = 0.131c(\text{Ru})_0 + 3.7 \times 10^{-3} c^{0.786}(\text{RuNO})_0,$$
$$c_0 = c(\text{Ru})_0 + c(\text{RuNO})_0.$$

(25)

通过测定反应的初始速率和产物平衡浓度, 由此方程组可求得反应物的组分和总浓度。

3.3 样品分析

3.3.1 单组分钌测定及重加回收实验 取不同体积的钌标准溶液, 按以上步骤操作, 用式(20)进行计算, 结果列入表 1。由表 1 看出, 单组分钌的回收率在 96%~105%。

3.3.2 单组分亚硝酰钌测定及重加回收实验 取不同体积的亚硝酰钌标准溶液, 按以上步骤操作, 用式(24)计算, 结果列入表 2。由表 2 看出, 亚硝酰钌的回收率为 95%~106%。

3.3.3 钌与亚硝酰钌混合物的测定 分别配置 3 组不同浓度的样品分别在 2 min 和 3.5 h 进行测量验证。

(1)混合样品总浓度的分析。由已测得配合平衡常数代入式(14), 测出平衡时三联吡啶钌的浓度即可算出钌和亚硝酰钌混合物的总浓度并列入表 3 中。

(2)混合样品组分的分析。由以上求得的总浓度通过式(25)即可求出混合样品中的组分, 但由于亚硝酰钌反应的浓度级次是非整数的, 所以进行编程计算, 结果列入表 4。

3.3.4 共存离子干扰 对一些常见的离子进行了干扰实验, 结果列入表 5。从表 5 可以看出, EDTA 能够较好地掩蔽干扰离子, 但 Fe 仍有一

表 1 单组分钌重加回收率

Table 1 Coefficient of recovery of monocomponent ruthenium

$c(\text{Ru})_{\text{add}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru})_{\text{mea}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y/\%$	$c(\text{Ru})_{\text{add}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru})_{\text{mea}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y/\%$
12.5	12.1	96.0	98.0	101	103
29.0	28.7	99.0	102.5	104	101
32.0	31.4	98.0	135	142	105
56.0	54.9	98.0			

表 2 单组分亚硝酰钌重加回收率

Table 2 Coefficient of recovery of monocomponent nitrosyl ruthenium

$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{add}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{mea}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y/\%$	$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{add}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{mea}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y/\%$
10.5	9.9	95.0	95.0	97.9	103
19.5	19.3	99.0	115	121	105
37.0	36.3	98.0	146	155	106
65.0	64.4	99.0			

表 3 混合样品总浓度分析

Table 3 Analysis of total concentration of mixture sample

$c(\text{Ru})_t$ $/(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{add}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru})_{\text{add}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru}(\text{bipy})_3)_{\text{eq, mea}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru})_{\text{cal}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	相对误差 (Relation error)/%
21.3	1.5	19.8	20.5	21.2	-0.47
	11.4	9.9	18.4	19.3	-9.3
	17.3	4.0	18.1	19.0	-10.7
79.8	30.3	49.5	78.5	84.8	6.2
	40.5	39.3	75.9	77.7	-2.6
	60.0	19.8	76.2	73.4	-8.0
138.8	39.5	99.3	102.3	139.2	0.29
	69.2	69.6	99.5	124.3	-10.4
	89.0	49.8	95.0	119.6	-13.8

表 4 混合样品组分分析结果

Table 4 Analysis of mixing proportion in mixture sample

$c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{add}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Ru})_{\text{add}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\left(\frac{\text{d}\rho}{\text{d}t}\right)_{2\text{ min}}/$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\frac{c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{mea}}}{c_{\text{T}}}$ /%	$\frac{c([\text{RuNO}]^{3+})_{\text{cal}}}{c_{\text{T}}}$ /%	相对误差 (Relation error)/%
1.5	19.8	2.69	7.04	7.4	0.51
11.4	9.9	1.79	53.5	53.4	-0.18
17.3	3.9	1.39	81.2	74.2	-0.86
30.3	49.5	6.7	38.0	36.3	-4.4
40.5	39.3	6.0	50.8	55.5	9.2
60.0	19.8	4.5	75.2	74.1	-1.4
49.0	89.1	14.1	35.5	32.1	-9.5
68.9	69.3	10.9	49.9	52.0	4.2
99.5	39.6	6.7	71.5	78.0	9.0

定的干扰。由表 1—4 数据可以看出,在进行单组分重加回收实验时,回收率较好,但分析混合样品时,误差较大,存在系统偏差。分析原因可能有以下几点:

(1) 起始速率测定不准。实验测定的起始速率是以 2 min 时的平均速率代替起始速率。在测定 2 min 时的产物浓度时,由于吸光度有误差,从而使起始速率的测定不准,带入系统误差。由于起始速率不准,表观速率常数 k 和浓度级次 n 的测定值也会产生误差,而浓度级次与浓度是指数关系,这势必会给分析结果带来较大的误差。

(2) 计算引入的误差。本工作主要是由方程计算得出结果,这种方法本身就会带来误差,进而引起分析结果的误差。为了消除这种系统误差,今后需要作进一步的研究工作,如改变实验条件,采用流动注射法测准起始速率,或使用联机技术

减小整个分析和计算过程中带来的误差。

4 结 论

本工作选择了速差动力学分析钌形态的最佳条件,选用联吡啶作为配位剂和显色剂,在 pH=4~6.5 下,沸水浴中,以 HAc-NaAc 作为缓冲体系,0.2 mL 0.1 mol/L EDTA 为掩蔽剂,0.5 mL 10%(m/m) 盐酸羟胺为还原剂,波长 452 nm 处测量,选用 2 min 作为最佳速率测量点。

建立了简便、准确、选择性好的速差动力学的钌形态分析方法。钌浓度在 $1.5\times10^{-6}\sim1.3\times10^{-4}$ mol/L 范围内均可测定。分别对单组分和混合组分中钌的形态进行了分析,样品重加回收率在 95%~106%, Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zr^{4+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} 等离子对钌的测定无干扰,但 Fe^{3+} 有一定干扰。

表 5 共存离子干扰
Table 5 Interference of coexisting ion

离子 (Ion)	$\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$c([\text{RuNO}]^{3+})$ / $c_{\text{T}}/\%$	未加 EDTA 时误差 (Error, free EDTA)/%	干扰 (Interference)	加入 EDTA 时误差 (Error, add EDTA)/%	干扰 (Interference)
Ca ²⁺	1.4	53	0.4	—	1.2	—
Ba ²⁺	1.0	53	0.3	—	0.5	—
Zr ⁴⁺	2×10^{-2}	53	6.4	+	2.4	—
Ni ²⁺	2×10^{-2}	53	7.9	+	4.8	—
Co ²⁺	2×10^{-3}	53	8.2	+	4.6	—
Cu ²⁺	4×10^{-3}	53	6.5	+	1.3	—
Fe ³⁺	4×10^{-3}	53	9.6	++	5.6	+
Mg ²⁺	2×10^{-4}	53	3.2	—	2.3	—
Cd ²⁺	8×10^{-2}	53	4.5	—	0.5	—

参考文献：

[1] 开小明. 2,2'-联吡啶光度法测定微量钨[J]. 分析实验室, 1999, (3): 68-69.

[2] 杨武, 高锦章, 康敬万. 光度分析的高灵敏反应及方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 303-307.

[3] 寇宗燕, 刘锡林, 陈兴国, 等. 三溴偶氮氯膦-Ru(Ⅲ)-KIO₄体系催化分光光度法测定钨[J]. 冶金分析, 1994, 14(4): 18-21.

[4] 蔡亚歧. 流动注射催化分光光度法测定钨的研究[J]. 分析测试学报, 1996, 15(3): 85-89.

[5] 李伸后, 胡守坤. 钨(Ⅱ)-邻菲罗啉-十二烷基硫酸钠体系荧光光度法的研究[J]. 岩矿测试, 1988, 7(2): 130-135.

[6] 孽增荣, 廖玲秀, 吴群娣, 等. 超痕量钨的催化反应——示波极谱法研究及应用[J]. 广西师范大学学报, 1994, 12(1): 60-63.

[7] 阮锦强. 原子吸收法测定放射性废物固化体中模拟核素钨[J]. 南京化工大学学报, 1997, 19(2): 89-91.

[8] 杨萍. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定贵金属——难溶金属涂布液中的钨和钨[J]. 分析实验室, 2000, 19(2): 56-60.

[9] 靳新娣, 朱和平. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中钨、钼、钨、钨、钨和金[J]. 分析化学研究简报, 2001, 29(6): 653-657.

[10] 寇栓虎, 郑志坚, 郑成法. 硝酸介质中亚硝酸钨配合物的光分解反应动力学研究[J]. 核化学与放射化学, 1997, 19(2): 1-4.

[11] Dian J J. The Behavior and Control of Ruthenium During Reprocessing, CEA-R-4813 [R]. Paris: CEA, 1977.

[12] 陈四箴, 吴淑琪. 实用动力学分析[M]. 北京: 地震出版社, 1989: 123-223.

[13] Ballesteres L, Perez-Bendite D. Analytical Use of the Kinetics of Complex Formation: Simultaneous Determination of Iron and Cobalt by Differential Kinetic Methods[J]. Analyst, 1983, 108: 443-445.

[14] Ballesteres L, Perez-Bendite D. Analysis of Binary and Ternary Mixtures of Cobalt, Nickel and Copper by Differential Kinetic Methods Based on Ligand Substitution Reactions[J]. Anal Chim Acta, 1984, 182: 213-218.

[15] Morene A. Simultaneous Spectrofluorimetric Determination of Iron and Manganese by a Differential Kinetic Catalytic Method [J]. Anal Chem Acta, 1984, 159:319-328.

[16] Sato S. Differential Determination of Antimony(Ⅲ) and Antimony(V) by Solvent Extraction-Spectrophotometry With Mandelic Acid and Malachite Green, Based on the Difference in Reaction Rates [J]. Talanta, 1985, 32: 341-344.

[17] Rios A, Valcarcel M. Simultaneous Kinetic Determination of Copper, Cobalt and Nickel by Means of >C=N-Group Interchange Reactions [J]. Talanta, 1985, 32: 851-858.

[18] Tahboub Y, Pardue H L. Kinetic Spectrophotometric Method for the Simultaneous Quantitation of Amino Acids in Two- and Three-Component Mixtures[J]. Anal Chim Acta, 1985, 173: 43-49.

[19] 金斗满, 朱文祥. 配位化学研究方法[M]. 北京: 科技出版社, 1996: 456-462.

[20] Brandt W W, Smith G S. Polysubstituted 1, 10-Phenanthrolines and Bipyridines as Multiple Range Redox Indicators[J]. Anal Chem, 1949, 21: 1 313-1 319.

[21] Richter-Addv G B, Legzdins D. Recent Organometallic Nitrosyl Chemistry[J]. Chem Rev, 1988, 88: 991-1 010.