

5-(5-氰基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯 分光光度法测定微量钌(II)

霍燕燕, 王欢, 张小英, 韩权, 杨晓慧

(西安文理学院化学工程学院, 陕西西安 710065)

摘要:研究了钌(II)与5-(5-氰基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-CN-PADAT)的反应,并将方法应用于钌炭催化、钌分子筛中微量钌的测定。实验表明,盐酸羟胺存在时,在pH 4.0~5.5 HAc-NaAc缓冲溶液中,钌(II)与试剂形成稳定的深红色络合物,最大吸收波长位于520 nm处;使用0.3 mol/L HCl酸化后,络合物转变为另一种具有较高吸收特性的双质子化型体,并呈现两个吸收峰,分别位于538 nm和611 nm。在优化的实验条件下,钌(II)质量浓度在0.1~0.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内与其在538 nm和611 nm处的吸光度加和呈线性关系,相关系数为0.9997。表观摩尔吸光系数为 $1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。方法应用于钌炭催化剂、钌分子筛中微量钌的测定,结果与参考值相符,结果的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为1.3%~3.4%,加标回收率为96.5%~101.0%。

关键词:5-(5-氰基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯;钌;分光光度法

中图分类号:O657.32

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)05-0061-04

钌是一种具有极好催化活性和稳定性的金属,由于其特殊的物理化学性质及相对低廉的价格得到广泛关注和应用。钌炭催化剂是以钌为催化活性组分的一类催化剂,广泛地应用于氢化、氧化、还原和重整反应中,在石油化工、有机合成以及环境催化等领域起着非常重要的作用。由于铂族元素催化剂活性评价及高价值的要求,在成品催化剂的生产及废催化剂的回收^[1]中对铂族金属含量关注较多。因此,研究钌的测定方法具有重要现实意义。

测定钌的方法主要有光度法^[2-6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[7-8]、原子吸收光谱法^[9-10]等。光度法因其简便、快速、方便等特点,在贵金属的工业控制分析中占有十分重要的地位。吡啶偶氮类试剂是一类性质优良的试剂,具有灵敏度高、选择性好等优点。在吡啶环上引入强吸电子基氰基,氰基与芳环不仅能产生p- π 共轭,还能产生 π - π 共轭,使得共轭链变长,电子的流动性加快,使显色反应更加灵敏。新试剂5-(5-氰基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯(5-CN-PADAT)已应用于钌的光度测定^[11],经进一步研究其与钌的反应,结果表明,在pH 4.5

HAc-NaAc缓冲溶液中,钌与试剂形成稳定的络合物,表观摩尔吸光系数为 $1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,所建立的方法应用于钌炭催化剂和分子筛中微量钌的测定,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

T6-新世纪紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器公司);UB-10型酸度计(北京赛多利斯仪器有限公司);BS224S电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司)。

钌标准储备溶液:1.00 mg/mL,称取0.3291 g光谱纯氯亚钌酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,用10 mL 2 mol/L HCl溶解,转入100 mL容量瓶中,以2 mol/L HCl稀释至刻度,摇匀;钌标准工作溶液:5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,由钌标准储备溶液逐级稀释而成;5-CN-PADAT乙醇溶液:1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L;乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4.5):由0.2 mol/L的乙酸和乙酸钠溶液配制,酸度计校正;盐酸羟胺:2 g/L;无水乙醇:95%;HCl:6 mol/L。

收稿日期:2019-02-18

基金项目:西安市科技计划项目(2016CXWL09);2018年国家级大学生创新项目(201811080002,201811080003)

作者简介:霍燕燕(1983—),女,实验师,硕士,主要从事光谱分析方面的研究;E-mail:huoyeye@163.com

所用试剂均为分析纯,实验用水为 Simplicity 185 型离子交换纯水器制备的高纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 实验方法

于 10 mL 比色管中,依次加入一定量的钌标准溶液、1.0 mL 2 g/L 盐酸羟胺、2.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4.5)、1.0 mL $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 5-CN-PADAT 乙醇溶液,沸水浴加热 15 min,流水冷却至室温,再加入 3.0 mL 95% 乙醇和 0.5 mL 6 mol/L HCl,用水稀释至刻度,摇匀。用 1 cm 比色皿于 538 nm、611 nm 处,以试剂空白为参比,测其吸光度之和($A_{538} + A_{611}$)。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

参照实验方法,绘制了络合物和试剂的光谱曲线,如图 1 所示。由图 1 可以看出,未酸化时(pH 4.5),试剂的吸收峰位于 430 nm 处(曲线 1),钌(II)络合物呈现宽带吸收,其吸收峰位于 520 nm 处(曲线 3);0.3 mol/L HCl 酸化后,5-CN-PADAT 的吸收峰蓝移至 422 nm 处(曲线 2),络合物吸收峰红移至 538 nm 处(曲线 4),灵敏度较未酸化提高 1.6 倍;曲线 6 是钌(III)络合物(不加盐酸羟胺)吸收曲线,其灵敏度较钌(II)络合物(曲线 4)低约 0.74%,且最大吸收波长蓝移;乙醇对体系有增敏作用(比较

曲线 4 和 5)。本法通过测定体系在 538 nm、611 nm 处的吸光度将其加和后用于钌的测定。

2.2 加热时间

在室温条件下,钌(II)与 5-CN-PADAT 几乎不反应,故实验选择在加热条件下进行。参照实验方法设置沸水浴加热 0、5、10、15、20、30 min,测定体系的吸光度。当加热 10 min 后体系的吸光度达到最大且稳定,故实验选择沸水浴加热 15 min。

2.3 显色酸度及酸化条件

参照实验方法,以 HAc-NaAc 缓冲溶液控制酸度,设置 pH 值为 3.6、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 时,测定体系的吸光度。结果发现,pH 值在 4.0~5.5 范围内吸光度达到最大且稳定,故实验选择显色酸度为 pH 4.5。

钌络合物形成后,在 0.03~0.78 mol/L HCl、0.03~0.6 mol/L H_2SO_4 、0.03~0.2 mol/L HClO_4 、0.03~1.2 mol/L H_3PO_4 介质中能稳定存在且具有较大且恒定的吸光度。由于 H_2SO_4 的难溶盐较多, HClO_4 适宜酸度范围较窄且不经济,而 HCl 可溶性的盐多,抗干扰性更好,故本法选择 0.3 mol/L HCl 作为测定的酸介质。进一步研究结果表明,钌(II)络合物经酸化后至少可稳定 48 h。

2.4 5-CN-PADAT 用量

对于 $0.5 \mu\text{g/mL}$ Ru(II)标准溶液,参照实验方法,分别设置显色剂(5-CN-PADAT)用量为 0.1、0.3、0.5、1.0、1.5 mL,测定体系的吸光度。实验结果表明,显色剂用量不小于 0.5 mL 时体系吸光度达到最大且恒定,故实验选择加入 1.0 mL 显色剂。

2.5 乙醇用量

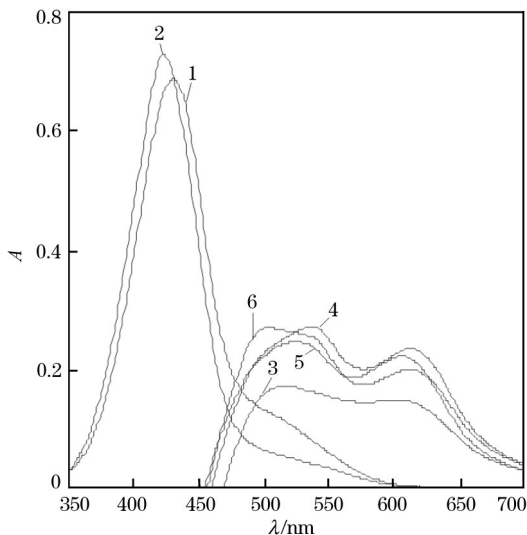
乙醇对显色体系有增敏作用,分别设置乙醇用量为 1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 mL,测定体系的吸光度。实验发现,加入乙醇体积不小于 2.5 mL 时体系吸光度达到最大且恒定,故实验选择加入 3.0 mL 乙醇。

2.6 盐酸羟胺用量

研究了盐酸羟胺用量对体系吸光度的影响。分别设置盐酸羟胺用量分别为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5 mL,测定体系的吸光度。结果表明,当盐酸羟胺体积不小于 0.2 mL 时络合物吸光度达到最大且恒定,故实验选择加入 1.0 mL 盐酸羟胺。

2.7 校准曲线

按照实验方法,加入不同体积的钌标准工作溶液,以钌质量浓度为横坐标,体系在 538 nm 和 611 nm 处的吸光度加和为纵坐标,绘制校准曲线。



1. 5-CN-PADAT + 盐酸羟胺 + HAc-NaAc 缓冲溶液 + 乙醇(对水);
2. 1 + 0.3 mol/L HCl(对水); 3. Ru(II)络合物 + 乙醇(对试剂空白);
4. 3 + 0.3 mol/L HCl(对试剂空白); 5. Ru(II)络合物 + HCl
(对试剂空白); 6. 5 + 乙醇(95%)(对试剂空白)。

图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

钌在 0.1~0.9 μg/mL 范围内符合比尔定律,线性方程为 $A=0.944\rho(\mu\text{g}/\text{mL})-0.0016(r=0.9997)$, $\epsilon=1.08\times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,是同类试剂中测定钌

的高灵敏显色体系(见表 1)。在同样的条件下对空白溶液平行测定 11 次,按其 3 倍标准偏差得到方法的检出限为 0.010 μg/mL。

表 1 一些典型试剂测钌的灵敏度

Table 1 Sensitivities of some typical reagents for ruthenium

试剂 Reagent	酸度 Acidity	酸介质 Medium	$\Lambda_{\text{max}}/$ nm	$\epsilon\times 10^4/$ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	参考文献 Reference
3,5-diCl-PADAM	pH 4.0~6.0	1.2 mol/L H ₂ SO ₄	636	10.7	[3]
5-Cl-PADAT	pH 4.0~6.5	0.6 mol/L HCl	505	8.5	[4]
5-I-PADAT	pH 4.0~6.2	0.3 mol/L HCl	509	5.72	[5]
5-I-PADAM	pH 4.0~6.2	0.6 mol/L HCl	618	5.22	[6]
5-CN-PADAT	pH 4.0~5.5	0.3 mol/L HCl	611	10.8	本法

2.8 共存组分干扰

分别研究了多种离子对测定的影响,对 5 μg 钌(II),当其吸光度改变不超过±5%时,共存离子的最大允许量(以 μg 计,最大做到 $2.0\times 10^4 \mu\text{g}$)为:Ca²⁺ (2.0×10^4),Ba²⁺ (1.5×10^4),K⁺,Na⁺ (1×10^4),Al³⁺ (2.0×10^2),Mn²⁺,Ag⁺ (1.0×10^2),硫脲(50),Bi³⁺ (30),Ir(III),Cu²⁺ (5),Sn⁴⁺ (3),Rh(III),Pd²⁺ (1),Zr⁴⁺,Au(III)(0.5),Fe³⁺ (0.25),Co²⁺,Pt(IV) (0.2)。进一步研究表明,加 1 mL 80 g/L NH₄F 溶液可使 Al³⁺ 的允许量提高至 0.5 mg。

3 样品分析

称取 0.1009 g 钌炭催化剂(批号:2009-Ru-051-42,西安凯立化工公司)试样于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL HNO₃、2 mL HClO₄,在电热板上加热至活性炭

全部分解,蒸发至近干,水浴加热,加 2 mL HCl,再蒸发至近干,反复进行 3 次。用 2 mL 2 mol/L HCl 溶解残渣,过滤,溶液转入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。准确移取一定量的上述溶液于一系列 10 mL 比色管中,加 1 mL 80 g/L 氟化铵溶液,同时做加标回收试验,结果见表 2。称取 0.2063 g 钌分子筛(批号:2009-Ru-0052-139,西安凯立化工有限公司)试样于 50 mL 烧杯中,加 10 mL 王水加热溶解,于水浴上蒸发至近干,加 2 mL HCl 再蒸发至近干,反复 3 次,残渣以 2 mL 2 mol/L HCl 溶解后过滤,滤液转入 100 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,摇匀。准确移取一定量的上述样品溶液于一系列 10 mL 比色管中,加 1 mL 80 g/L 氟化铵溶液,同时做加标回收试验,结果见表 2。结果表明,测定结果的相对标准偏差(RSD, n=6)为 1.3%~3.4%,并与

表 2 样品中钌的测定结果

Table 2 Determination results of ruthenium in samples

样品 Sample	参考值* Reference w/%	测定值 Found w/%	RSD (n=6)/%	本底值 Background/μg	加入量 Added/μg	测定总值 Total found/μg	回收率 Recovery/%
钌-炭催化剂	5.0	4.97	1.3	5.00	2.00	6.90	101.0
钌分子筛	0.50	0.50	3.4	5.20	2.00	6.98	96.5

注:* 参考值采用 FAAS 测定。

参考值相符;加标回收率为 96.5%~101.0%。

参考文献:

[1] 刘时杰.从炭载体废催化剂回收铂钯[J].贵金属,2014,35(1):84-89.
LIU Shi-jie.Recovery of palladium and platinum from carbon supported waste catalysts[J].Precious Metals,2014,35(1):84-89.

[2] 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.
GUAN You-xiang.Rapid determination of ruthenium carbocatalyzer using alkali fusingthio-ureacolorimetry[J].Precious Metals,2010,31(3):52-55.

[3] 刘根起,王勇,张小玲,等.2-(3,5-二氯-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺分光光度法测定微量钌[J].分析试验室,2001,20(6):38-40.
LIU Gen-qi,WANG Yong,ZHANG Xiao-ling,et al.Spectrophotometric determination of micro amounts of ruthenium

- nium using 2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2001, 20(6): 38-40.
- [4] 刘彬, 孙家娟, 张君才, 等. 5-(5-氯-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯分光光度法测定微量钌(III)[J]. *分析试验室*, 2001, 20(4): 70-72.
- LIU Bin, SUN Jia-juan, ZHANG Jun-cai, et al. Spectrophotometric determination of micro ruthenium (III) using 5-(5-chloro-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2001, 20(4): 70-72.
- [5] 杨晓慧, 霍燕燕, 赵亮, 等. 5-(5-碘-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯分光光度法测定微量钌(II)[J]. *分析试验室*, 2010, 29(5): 110-113.
- YANG Xiao-hui, HUO Yan-yan, ZHAO Liang, et al. Spectrophotometric determination of micro ruthenium (II) using 5-(5-Iodine-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(5): 110-113.
- [6] 韩权, 霍燕燕, 陈虹, 等. 2-(5-碘-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基苯胺与钌(II)的显色反应及其应用[J]. *冶金分析*, 2010, 30(5): 54-57.
- HAN Quan, HUO Yan-yan, CHEN Hong, et al. Color reaction of 2-(5-iodine-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline with ruthenium (II) and its application[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(5): 54-57.
- [7] 周恺, 孙宝莲, 禄妮, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金中钌[J]. *冶金分析*, 2015, 35(4): 68-72.
- ZHOU Kai, SUN Bao-lian, LU Ni, et al. Determination of ruthenium in titanium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(4): 68-72.
- [8] 刘秋香, 魏小娟, 潘剑明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废钌催化剂中钌[J]. *冶金分析*, 2012, 32(10): 82-85.
- LIU Qiu-xiang, WEI Xiao-juan, PAN Jian-ming, et al. Determination of ruthenium in waste ruthenium catalysts by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(10): 82-85.
- [9] Jia Xiujuan, Wang Tiebang, Bu Xiaodong, et al. Determination of ruthenium in pharmaceutical compounds by graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2006, 41(1): 43-47.
- [10] Scaccia S, Goszczynska B. Sequential determination of platinum, ruthenium, and molybdenum in carbon supported Pt, PtRu, and PtMo catalysts by atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2004, 63(3): 791-796.
- [11] 郝甜甜, 韩权, 霍燕燕, 等. 5-(5-氰基-2-吡啶偶氮)-2,4-二氨基甲苯的合成及其与钌的显色反应[J]. *冶金分析*, 2015, 35(2): 18-22.
- HAO Tian-tian, HAN Quan, HUO Yan-yan, et al. Synthesis of 5-(5-cyano-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene and its color reaction with palladium[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(2): 18-22.

Spectrophotometric determination of micro ruthenium (II) with 5-(5-cyano-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene

HUO Yan-yan, WANG Huan, ZHANG Xiao-ying, HAN Quan, YANG Xiao-hui

(School of Chemical Engineering, Xi'an University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The coloring reaction between ruthenium (II) and 5-(5-cyano-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene (5-CN-PADAT) was studied, which was then applied for the determination of micro ruthenium in ruthenium catalysts on activated carbon and molecular sieve. The experimental results showed that ruthenium (II) could react with 5-CN-PADAT in HAc-NaAc buffer solution at pH 4.0-5.5 in presence of hydroxylamine hydrochloride to form a stable wine-colored complex which had maximum absorption wavelength at 520 nm. After acidification with 0.3 mol/L HCl, the complex was converted to another kind of doubly protonated type with higher absorption features. It presented two absorption peaks located at 538 nm and 611 nm, respectively. Under the optimal experimental conditions, the mass concentration of ruthenium (II) in range of 0.1-0.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ was linear to the sum of absorbance at 538 nm and 611 nm. The correlation coefficient was 0.9997. The apparent molar absorptivity was $1.08 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The proposed method was applied for the determination of micro ruthenium in ruthenium catalysts on activated carbon and molecular sieve. The found results were consistent with the reference values. The relative standard deviations (RSD, $n=6$) were in range of 1.3%-3.4%. The spiked recoveries were between 96.5% and 101.0%.

Key words: 5-(5-cyano-2-pyridylazo)-2,4-diaminotoluene; ruthenium; spectrophotometry