

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.03.013

氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定冰铜中的铼

刘芳美^{1,2} 赖秋祥^{1,2,3} 衷水平^{3,4*} 苏秀珠^{3,4}

- (1. 紫金铜业有限公司,福建 上杭 364204;
2. 铜绿色生产及伴生资源综合利用福建省重点实验室,福建 上杭 364204;
3. 紫金矿业集团股份有限公司,福建 上杭 364204;4. 福州大学 紫金矿业学院,福州 350108)

摘要 建立了一种利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定冰铜中铼的方法。样品经氧化镁烧结,热水浸取处理,溶液经 732 强酸性阳离子交换树脂处理交换去除干扰离子,实现了 ICP-MS 法直接测定冰铜中铼的方法。实验结果表明,在最佳实验条件下,方法的检出限可低至 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为 92.0%~104%,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=7$)小于 5%,测定结果令人满意。方法精密度、准确度高,可用于冰铜中铼的测定。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;烧结法;阳离子交换树脂;铼;冰铜

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2021)03-0066-05

Determination of Rhenium in Matte by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Magnesium Oxide Sintering

LIU Fangmei^{1,2}, LAI Qiuxiang^{1,2,3}, ZHONG Shuiping^{3,4*}, SU Xiuzhu^{3,4}

- (1. Zijin Copper Co., Ltd., Shanghang, Fujian 364204, China;
2. Fujian Key Laboratory for Green Production of Copper and Comprehensive Utilization of Associated Resources, Shanghang, Fujian 364204, China;
3. Zijin Mining Co., Ltd., Shanghang, Fujian 364204, China;
4. Zijin Mining College, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

Abstract A method for the determination of rhenium in matte by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) was established. The sample was sintered by magnesia and soaked in hot water, and the solution was treated by 732-type cation exchange resin to remove the interference ions, which could direct determinate the rhenium in matte by ICP-MS. The experimental results show that under the optimum test conditions, the detection limit of the method can be as low as 0.010 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the recovery

收稿日期:2020-10-04 修回日期:2020-12-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFF0217100);国家自然科学基金项目(51874101)

作者简介:刘芳美,女,工程师,主要从事矿石与矿物、贵金属与合金、水质的化学检测。E-mail:liufangmei2014@163.com

* 通信作者:衷水平,男,博士,教授级高工。E-mail:zspcsu@163.com

引用格式:刘芳美,赖秋祥,衷水平,等.氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定冰铜中的铼[J].中国无机分析化学,2021,11(3):66-70.

LIU Fangmei, LAI Qiuxiang, ZHONG Shuiping, et al. Determination of Rhenium in Matte by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Magnesium Oxide Sintering[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 66-70.

is 92.0%—104%. Meanwhile, the relative standard deviation (RSD, $n=7$) of the determination results is less than 5%, which is satisfactory. Thus, it can be seen that the method has high precision and accuracy and can be used for the determination of rhenium in matte.

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); sintering method; cation exchange resin; rhenium; matte

前言

铼(Re)作为稀散难熔金属,因其优良的特殊性能,在国防、航空航天、核能等现代高科技领域有广泛应用^[1],具有很高的经济价值。随着科技的发展,对铼的需求日益增长,但是铼在地壳中含量少,不能从矿石中直接提取,大多从冶炼焙烧烟尘中浸出后经离子交换或者萃取提取^[2]。许多研究者根据原料的来源及前处理工艺进行了大量的提取铼研究,但研究的前提需为各类铜冶炼中间产物中的铼含量提供数据支撑。因此,开发铼的检测方法就尤为重要了。

目前有关于铼元素的分析报道并不少见,常见的测定方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[3-4]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[5-6]、催化极谱法^[7]等,常见的预处理方法有氧化镁半熔^[8]、密闭酸溶^[9]、四酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸)敞开+强氧化剂法等。ICP-AES法和氧化镁半熔法因其互补的独特优势而常被用于低含量铼且基体复杂的物料中。本文利用氧化镁烧结的熔样方法,用氢氧化钠溶液凝聚氧化镁达到减少氧化镁对高铼酸根的吸附,732强酸型阳离子交换树脂处理滤液交换其中阳离子以期消除其基体干扰,最后采用ICP-MS法测定获得了冰铜中铼含量的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司),工作条件见表1。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

Table 1 The working parameters of the ICP-MS instrument

参数	数值
RF功率/W	1 550
载气流量/(L·min ⁻¹)	0.80
辅助气流量/(L·min ⁻¹)	0.30
等离子体气流量/(L·min ⁻¹)	14
采样深度/mm	6.0
蠕动泵速/(r·min ⁻¹)	40
测量方式	跳峰
扫描次数/次	300
每个质量通道数/道	2

1.2 主要试剂与材料

氧化镁(优级纯,粉状),过氧化氢、氢氧化钠均为分析纯。

实验室用水为去离子水,电阻率为18.25 MΩ·cm。

铼标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家标准物质中心)。

铼标准溶液:将铼标准储备溶液用硝酸(5%)逐级稀释,配制成标准系列含铼0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 μg/L各浓度梯度溶液。

内标元素:以¹⁹¹Ir为内标元素,其储备液浓度为1 000 μg/mL,用时逐级稀释至10 μg/L,通过三通在线加入到样品溶液中。

732型强酸阳离子交换树脂:树脂先用水清洗并浸泡24 h,待滤干后再用盐酸(10%,体积分数)继续浸泡24 h,然后用水洗至中性,滤干,备用。

慢速定量滤纸。

1.3 试样

试样粒度不大于0.098 mm。试样应在100~105℃烘干2 h后,置于干燥器中冷却至室温。冰铜试样中各元素含量见表2。

表2 冰铜中各元素含量范围

Table 2 The content of elements in matte

元素	Cu	S	Fe	Pb	As	Zn	Bi	Sb	/%
含量	60~65	20~22	10~15	0.8~1.5	0.2~0.8	0.2~1.5	0.1~0.2	≤0.1	

1.4 实验方法

在盛有2.0 g氧化镁的100 mL瓷坩埚中加入1.0 g(精确至0.000 1 g)样品并充分搅拌均匀,以

0.5 g氧化镁完全覆盖样品,放入马弗炉中升温至650℃半熔,并保温2 h。然后取出稍冷,趁热加入30 mL开水,逐滴加入1 mL过氧化氢,防止反应过

于剧烈,再加入 2 mL 氢氧化钠溶液(40 g/L),微沸 10~15 min,取下陈化 10 h。然后用定量慢速滤纸过滤,用 100 mL 烧杯承接滤液。在漏斗口的下端套上一层 50 目(0.287 mm)的网罩,从漏斗颈部装入已处理的 732 型强酸阳离子交换树脂至上口处,形成 10 cm 左右的交换柱,使过滤和阳离子交换一步完成。过滤时将沉淀搅起控制流速,用水洗沉淀数次。将滤液加热浓缩至 5 mL 左右,加入约 2.5 mL 硝酸,用水定容至 10 mL 容量瓶中,以 10 $\mu\text{g/L}$ 的 ^{191}Ir 为内标元素,三通管连接,于 ICP-MS 仪测定。

2 结果与讨论

2.1 试样分解方法的选择

样品的前处理是影响 ICP-MS 法检测分散元素铼的重要因素。铼的前处理技术主要有封闭酸溶、氧化镁-硝酸钠半熔、氧化镁烧结及四酸+强氧化剂熔融。刘洪鹏等^[10]应用 ICP-MS 法对岩石中的铼进行定量分析,从方法准确度、熔样方法的选择、熔样温度的选择、检出限、操作过程等方面综合考察了方法的适用性,通过对不同熔样方法的分析比较,认为氧化镁烧结法对样品处理测定的结果准确度更高,适用于低含量样品的检测,主要是因为氧化镁氧化样品时加热稳定,可以很好地将样品中的铼转化为可溶性高铼酸盐,通过过滤可以分离大量杂质而使基体简单,从而有利于 ICP-MS 的测定。这与王妍力等^[11-12]的观点是一致的。

针对冰铜样品的特点,综合对比四种前处理方式,最终采用氧化镁烧结法分解试样。通过实验发现,氧化镁烧结法可以不通过复杂的分离富集,在分解冰铜样品的同时分离试样中的大部分铜、铁等杂质元素。氧化镁烧结法处理后,样品中铼转化为易被水提取的高铼酸盐,滤液澄清,杂质干扰少。试样消解后,只需调整滤液酸度无需其他处理即可直接采用 ICP-MS 仪测定,简化了前处理操作过程,提高了铼的分析速度与测定结果的准确性。通过用 ICP-AES 法对杂质含量的测定,发现大部分杂质元素均已被除去。

2.2 熔样温度和时间的选择

熔样温度和时间是样品前处理完全与否的关键性影响因素,熔样温度和时间不合适均会导致 ICP-MS 法测定样品中铼的准确度。熔样温度过低,只有部分铼被 MgO 氧化,温度过高,增加铼在高温下的挥发损失,使得结果偏低。同样,熔样时间不合适也会导致 ICP-MS 法测定样品中铼数据的偏差。时

间过长,铼可能会有损失;时间过短,部分铼可能未被完全氧化成高铼酸盐。因此,在此部分讨论了熔样温度和时间对冰铜中铼测定的影响。在 500~700 $^{\circ}\text{C}$ 范围内改变熔样温度,1 h 至 4 h 范围内改变熔样时间,分别考察熔样温度和熔样时间对铼测定的影响。通过对 2[#] 试样反复实验发现,在熔样温度为 650 $^{\circ}\text{C}$,熔样时间为 2 h 时,测定结果稳定,结果见表 3;而熔样温度高于或者低于 650 $^{\circ}\text{C}$ 时,铼测定结果明显偏低,熔样时间不足或过长也是同样结果,结果见表 4。因此综合考虑,实验选择熔样温度为 650 $^{\circ}\text{C}$,熔样时间为 2 h。

表 3 熔样温度的选择

Table 3 The selection of melting temperature($n=3$)

熔样温度/ $^{\circ}\text{C}$	550	600	650	700	750
2 [#] 测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	6.81	6.90	7.05	6.93	6.79

表 4 熔样时间的选择

Table 4 The selection of melting time($n=3$)

熔样时间/h	1	2	3	4
2 [#] 测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	6.86	7.06	6.95	6.83

2.3 滤液中主要离子与铼的分离方法

冰铜中铼含量极低,消解后的滤液需浓缩后采用 ICP-MS 法测定,但浓缩后的滤液盐类含量高,测定前需对滤液中的铼分离富集防止 ICP-MS 仪锥孔堵塞、雾室和矩管积盐,以确保仪器测定的稳定性。很多前人的研究工作主要是考虑将目标元素选择吸附分离,大多文献^[13]中使用阴离子交换树脂与溶液中的 ReO_4^- 进行交换吸附,然后用洗脱剂将 ReO_4^- 选择性洗脱而达到分离富集的目的。在本文中采用逆向思维,即将干扰离子作为吸附对象,采用 732 强酸型阳离子交换树脂除去滤液中的干扰离子。采用强酸型阳离子交换树脂对滤液进行处理:方式一是过滤时在漏斗颈注入 732 型阳离子交换树脂吸附阳离子,过滤和阳离子交换同步进行,可以简化分析流程;方式二是滤液定容后加入约 2 g 的阳离子交换树脂,搅拌后放置约 1.5 h,静置,取上清液测定。

滤液中的阳离子主要有 Na^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} ,实验以 5[#] 试样为例,采用 ICP-AES 分别测定上述 3 种滤液中的阳离子含量,结果见表 5。由表 5 可知,方式一、二中的强酸型阳离子交换树脂均可以将滤液中的大部分阳离子吸附,盐类量可以被大大降低。但是方式二操作虽然相对方式一简单一些,但是需静置较长时间,耗时长。因此,综合考虑,实验选用方式一,在过滤的同时除去阳离子。

表5 经树脂处理和未经树脂处理后
滤液用主要阳离子的含量比对

Table 5 The comparison of the content of major cations
in filtrate with and without resin treatment

样品编号	离子	未经树脂处理	方式一处理	方式二处理
		/(mg · L ⁻¹)		
	Na ⁺	8 029.7	172.26	160.58
5 [#]	Cu ²⁺	5.283	0.035	0.027
	Fe ³⁺	0.431	-	-
	Mg ²⁺	1.321	-	-

2.4 待测元素同位素的选择

Re的天然同位素¹⁸⁵Re(丰度为37.4%)和放射性¹⁸⁷Re(丰度为62.6%)。按照实验方法,分别以¹⁸⁵Re和¹⁸⁷Re为测定同位素,测定同一冰铜样品中的铼含量,从实验结果看,测定结果没有明显差异。从稳定性考虑,天然同位素¹⁸⁵Re比放射性¹⁸⁷Re稳

定,而且同质异位素¹⁸⁷Os可能会对¹⁸⁷Re造成干扰。综合考虑,选用¹⁸⁵Re为测定同位素。

2.5 校准曲线和检出限

采用ICP-MS法测定时,方法的检出限受仪器本底浓度影响。依照实验方法绘制校准曲线,校准曲线的线性方程为 $y = 120\ 434.04x + 82.73$,相关系数为0.9994。按照实验方法,在仪器最佳工作条件下对空白溶液连续测定11次,根据IUPAC相关规定以空白标准偏差的3倍计算得到方法的检出限为0.010 μg/kg,以10倍空白标准偏差计算得到方法测定的下限为0.033 μg/kg。

2.6 精密度实验

按实验方法对所有样品进行处理,平行测定7次,考察了本方法的精密度,对测定结果进行统计分析,结果见表6。

表6 精密度实验结果

Table 6 The results of precision test

样品	Re测定结果/(μg · kg ⁻¹)					平均值/(μg · kg ⁻¹)		RSD/%	
1 [#]	4.52	4.36	4.77	4.29	4.15	4.63	4.59	4.47	4.8
2 [#]	7.00	6.87	7.12	7.09	7.25	6.97	7.05	7.05	1.7
3 [#]	7.74	7.61	7.59	7.83	7.65	7.44	7.90	7.68	2.0
4 [#]	6.13	5.99	6.07	6.11	6.28	6.01	6.39	6.14	2.4
5 [#]	2.67	2.44	2.42	2.53	2.69	2.75	2.57	2.58	4.9
6 [#]	1.34	1.43	1.27	1.28	1.41	1.36	1.38	1.35	4.5

分析结果的精密度用相对标准偏差(RSD)衡量,由表5可见,1[#]—6[#]样品Re的7次测量的RSD均小于5%,由此可见,该方法的精密度良好。

2.7 加标回收实验

取1[#]、3[#]和6[#]试样,按照本方法分别加入一定量的铼标准溶液进行加标回收实验,结果表明,加标回收率在90%以上,由此可知该分析方法可行,具体见表7。

表7 1[#]、3[#]和4[#]样品中铼的加标回收实验结果

Table 7 The results of rhenium recovery of
1[#], 3[#] and 4[#] sample (n=3)

样品编号	测定值/ (μg · kg ⁻¹)	加标量/ (μg · kg ⁻¹)	测定结果/ (μg · kg ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
1 [#]	4.47	2.00	6.35	94.0	3.8
		4.00	8.52	101	2.2
		8.00	12.26	97.4	4.1
3 [#]	7.68	4.00	11.49	95.3	3.6
		8.00	15.31	95.4	1.9
		12.00	19.71	100	2.7
6 [#]	1.35	1.00	2.39	104	4.2
		2.00	3.28	96.5	4.0
		3.00	4.11	92.0	2.9

3 结论

建立的氧化镁烧结-阳离子交换分离-ICP-MS法测定冰铜铼的分析方法,采用氧化镁烧结试样,取样量大,大大提高了实验结果的准确性;过滤时采用732型阳离子交换树脂吸附阳离子,可以有效地消除样品溶液中基体元素对测定铼的影响,且过滤与阳离子交换同步完成,缩短了分析流程。通过对实际样品的精密度和加标回收实验表明,方法灵敏度高,准确度和精密度好,可以满足冰铜中铼含量的测定。

参考文献

- [1] 杨尚磊,陈艳,薛小怀,等. 铼(Re)的性质及应用研究现状[J]. 上海金属,2005,27(1):45-49.
YANG Shanglei, CHEN Yan, XUE Xiaohuai, et al. The property and application research situation of rhenium[J]. Shanghai Metals, 2005, 27(1): 45-49.
- [2] AGAPOVA L Y, PONOMAREVA E I, ABISHEVA ZS. Production of concentrated rhenium acid by electrodialysis of rhenium salts solutions[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(2): 117-122.

- [3] 史谊峰,唐慧,王传飞,等.电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定富铼渣中的铼[J].中国无机分析化学,2015,5(3):59-63.
SHI Yifeng, TANG Hui, WANG Chuanfei, et al. Determination of rhenium in rhenium rich slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 59-63.
- [4] 谈艺干.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定合金钢中的铼[J].化学分析计量,2019,28(4):18-21.
TAN Yigan. Determination of rhenium in alloy steels by inductively coupled plasma emission spectroscopy[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(4): 18-21.
- [5] 陈小燕,吴勇,吕茜茜. I 电感耦合等离子体质谱法测定砷滤饼中的铼[J].理化检验:化学分册,2016,52(6):684-686.
CHEN Xiaoyan, WU Yong, LYU Qianqian. ICP-MS determination of rhenium in arsenic filter cake[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2016, 52(6): 674-686.
- [6] 李明,蔡玉曼,张培新.电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石、钼矿石中铼的方法确认[J].中国无机分析化学,2019,9(6):29-34.
LI Ming, CAI Yuman, ZHANG Peixin. Affirmation of the method that determination of Re in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 29-34.
- [7] 田建平,戈润滔,华磊.催化极谱法测定矿石中微量铼方法改进[J].云南地质,2011,30(2):204-207.
TIAN Jianping, GE Runtao, HUA Lei. The improvement of catalysis polarographic analysis in determination of trace Re in ore[J]. Yunnan Geology, 2011, 30(2): 204-207.
- [8] 柳诚,陈洪流,李永林,等. ICP-MS 测定西藏辉钼矿石中微量铼[J].广州化工,2017,45(18):90-91.
LIU Cheng, CHEN Hongliu, LI Yonglin, et al. Determination of trace rhenium in molybdenum ores by inductively coupled plasma mass spectrometry in Tibet[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(18): 90-91.
- [9] 熊英,吴峥,董亚妮,等.封闭消解-阳离子交换分离-电感耦合等离子体质谱法测定铜铅锌矿石中的铼[J].岩矿测试,2015,34(6):623-628.
XIONG Ying, WU Zheng, DONG Yani, et al. Determination of rhenium in copper-lead-zinc ore by inductively coupled plasma-mass spectrometry with closed decomposition and cation exchange separation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(6): 623-628.
- [10] 刘洪鹏,张夺,金丽.电感耦合等离子体质谱法测定岩石中的铼[J].有色矿冶,2016,32(3):55-57.
LIU Hongpeng, ZHANG Duo, JIN Li. Determination of rhenium in rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2016, 32(3): 55-57.
- [11] 王妍力,罗明标,柯麟,等.氧化镁烧结-电感耦合等离子体质谱法测定砂岩型铀矿中的痕量铼[J].岩矿测试,2016,35(4):373-377.
WANG Yanli, LUO Mingbiao, KE Lin, et al. Determination of trace rhenium in sandstone-type uranium deposits by inductively coupled plasma-mass spectrometry with magnesium oxide sintering[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 373-377.
- [12] 张艳,郝辉,雒虹.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定矿石中的铼——三种前处理方法比较[J].中国无机分析化学,2016,6(1):34-37.
ZHANG Yan, HAO Hui, LUO Hong. Comparison of three sample pretreatment methods in determination of rhenium in ores by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 34-37.
- [13] 邢智,漆亮.阴离子交换树脂分离同位素稀释等离子体质谱法快速测定地质样品中的铼[J].分析试验室,2014,33(10):1229-1232.
XIN Zhi, QI Liang. Separation and determination of Re in geological samples by isotope dilution-ICP-MS with anion exchange resin[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(10): 1229-1232.