

Research Progress on Determination Method of Rhenium in Ores by ICP-MS

Qi Zhang*, Yuman Cai

Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing Jiangsu
Email: zhangqi3661@163.com

Received: Jan. 15th, 2018; accepted: Jan. 30th, 2018; published: Feb. 8th, 2018

Abstract

Rhenium is one of the rarest elements in the Earth's crust with an average concentration of $1 \times 10^{-7}\%$. It has been widely used in various industrial fields due to its special physical and chemical properties. The rhenium in nature is precious but scattered, causing difficulty in accurate determination of its content. The great industrial demand of rhenium requires its production in large amounts. This stimulates the development of analytical methods for its control in various mineral raw materials as well as in different technological products, including, electro stripping voltammetry, spectrophotometry, X-ray fluorescence analysis spectrometry, ICP-AES and ICP-MS. ICP-MS has the advantages as follows: Low detection, little matrix effects, simple spectral lines, simultaneous determination of many elements, wide linear range and rapid determination of isotope ratios. In geology, it is used to detect trace elements and ultratrace elements in rock ore and groundwater. With the development and application of large-scale precise instruments, the pre-treatment, separation, enrichment and determination methods of samples containing rhenium had some progresses. In this study, the research progress on separation and determination method of rhenium in ore samples in recent years was reviewed. The application of ICP-MS in the detection of rhenium was focally introduced. The merits and demerits of different methods were compared. The development direction on separation and analysis method of rhenium was prospected.

Keywords

Rhenium, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Ores, Research Progress

电感耦合等离子质谱测定矿石中铼的研究进展

张琦*, 蔡玉曼

江苏省地质调查研究院, 江苏 南京
Email: zhangqi3661@163.com

*通讯作者。

摘要

铼是一种稀有金属, 在地壳中平均含量约为 $1 \times 10^{-7}\%$ 。由于具有特殊的物理化学性能, 铼在工业领域已经得到了广泛的应用。自然界中的铼贵重而稀疏, 准确测定其含量存在一定的困难。巨大的工业需求促进了各种铼分析方法的开发与应用, 比如电化学溶出伏安法、分光光度法、X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法, 电感耦合等离子质谱法等等。电感耦合等离子质谱具有很低的检出限, 基体效应小, 谱线简单, 能同时测定许多元素, 动态线性范围宽及能快速测定同位素比值等特点。地质学中常用于测定岩石、矿石、矿物、地下水中微量、痕量和超痕量元素。随着大型精密仪器的开发应用, 铼样品的前处理、分离、富集以及测定方法都有不同程度的进展。综述了近几年来矿石样品中铼的分离、测定方法的进展, 重点介绍了电感耦合等离子质谱法在测试铼中的应用, 分析比较了各方法的优缺点, 并展望了铼的分离、分析方法的发展方向。

关键词

铼, 电感耦合等离子质谱, 矿石, 研究进展

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铼(Re)是一种贵重的高度分散金属元素, 在地壳中含量极低, 平均含量约为 $1 \times 10^{-7}\%$ 。因其具有高熔点、高沸点、高密度、高强度、耐腐蚀等优良特性[1], 在现代工业、航空航天、国防等领域具有广泛的应用前景[2]。在自然界中尚未发现铼的独立矿物存在, 而是分散存在于各种硫化矿物及超基性岩类矿物中[3]。铼多以微量伴生于铀、铂、钼、铜、铅、锌等矿物中[4], 是地质找矿的指示元素, 因此, 其测定对地质找矿具有十分重要的意义。

电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)具有检出限低、灵敏度高、分析速度快、自动化程度高, 而且能够同时检测多种元素, 在地质矿产样品分析中体现出较强的竞争优势和发展潜力[5] [6], 是目前矿石中铼的主要测定手段。本文就近年来矿石中铼的分解、富集方法进行了综述, 重点介绍了 ICP-MS 在矿石中铼的检测方面的应用现状。

2. 样品的前处理

含铼矿样的分解及试液的预处理方法和条件是影响铼分析结果准确度的重要环节之一。前处理方式的选择不仅与元素化学性质、样品性质有关, 还要充分考虑到操作过程的难易程度。近年来, 含铼矿样的分解方法主要有氧化镁烧结法、酸溶法、碱熔法、逆王水法、硫-镍试金法(火试金法)、玻璃封管法、微波消解法等[7]-[12]。各方法的原理及优缺点见表 1。

3. 铼的分离与富集

由于一般岩石样品 Re 含量通常只有 $0.x \sim x \text{ ng/g}$, 二者浓度相差两个数量级以上, 在直接测定的情况

Table 1. Comparison of decomposition methods for samples [1]**表 1.** 含铼矿样的分解方法对比[1]

分解方法	原理	方法评价
氧化镁烧结法	高温烧结, 将铼氧化至七价呈可溶性高铼酸盐	样品分解比较完全, 试液含盐量较少; 二次烧结, 回收率更高; 适用于含铼量较高的样品
酸溶法	强酸及强氧化剂将铼转化成酸溶物	取样量较少(0.1~0.2 g), 分解效果不太理想, 使用王水复溶, 可提高回收率
碱熔法	高温熔融, 强氧化性碱将铼转化为水溶性盐	可将样品完全分解, 但过程中引入了大量熔剂, 使得过程空白值高, 同时会造成溶液中含盐量很高
逆王水法	硝酸将铼氧化成高价, 再加入盐酸使样品分解	适用于含铼量较高的样品, 空白较低
硫-镍试金法	样品与溶剂入过氧化钠-硼砂共熔, 铼富集在镍扣中与基体分离	富集效率高, 但熔剂镍空白较高; 需对不同性质的样品采用不同比例的助熔剂熔融, 且在样品处理过程中铼会有一些的损失
玻璃封管法	高温高压密闭酸性氧化	操作复杂, 溶解样品时间长, 且有一定的危险性, 不宜快速分析
微波消解法	在密闭容器中通过微波加热使样品在高温高压下进行消解	样品分解完全, 空白低, 消解能力强, 消耗试剂少, 可避免挥发损失和试样的沾污

下, 其干扰不可忽略, 并且其检出限与 ICP-MS 仪器的检出限在同一水平, 测定误差较大。因此, 必须通过分离富集后才能得到准确可靠的结果。分离富集铼常见的方法有萃取分离法、离子交换法、液膜法、沉淀法、氧化还原法和泡沫塑料吸附法等[13]-[20]。萃取分离法是利用萃取剂中的阴离子与 ReO_4^- 发生交换、络合反应或协同作用实现铼与其他共存元素的分离, 该方法价格便宜、工艺成熟, 但萃取剂易燃、易挥发、有毒、反萃取困难。离子交换法无毒无污染、工艺简单, 已工业化, 可富集原液中较低含量的铼。 ReO_4^- 与树脂柱上的阴离子发生离子交换反应, 然后用洗脱剂使 ReO_4^- 脱离树脂。液膜法是在酸性介质中, 乳化液膜体系迁移富集 ReO_4^- , 使铼与常见共存离子较好分离。此法用于富集测定钼精矿、多金属矿石和合金中的微量铼, 结果令人满意; 液膜分离是一种简单、快速、选择性强的新型分离技术, 但仍处于开发研究阶段, 技术还不够成熟。沉淀法利用各种化合物溶解度的不同使铼与基体分离, 适用于铼含量高的原液。氧化还原法是指加热使铼的高价氧化物还原为非挥发性化合物, 适合于氧化物混合物中的铼, 但耗能较大。泡沫塑料吸附法是将泡沫塑料作为吸附介质对铼进行吸附, 回收率较高。

4. 铼的测定

4.1. 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱法目前已经广泛应用于地质矿产的样品测试, 是矿石中铼的主要分析测试手段, ICP-MS 具有灵敏度高、线性范围宽、多元素同时测定等优越性。张然[21]等将样品经过氧化镁烧结处理后, 采用 ICP-MS 来测定样品中铼的含量, 线性范围可达 0.05 ng/mL~100 ng/mL, 线性相关系数为 0.9999, 以 6 倍标准偏差计算得到方法检出限为 0.3 ng/g。于亚辉[19]选用氧化镁溶矿, 聚氨酯泡沫塑料富集, ICP-MS 测定钨矿石和钼矿石中的铼, 方法检出限(3s)为 0.005 $\mu\text{g/g}$ 。对钨钼矿石国家一级标准物质 GBW07238, GBW07239, GBW07240 平行测定 6 次, 考察方法精密度和准确度, 结果见表 2。

任志海[22]以硝酸+氢氟酸+高氯酸消解钼矿石中的铼, 不经分离富集, 用电感耦合等离子体质谱法直接测定钼矿石样品中的铼。方法检出限(3s)可达 0.012 $\mu\text{g/g}$, 选取 3 个国家一级钼矿石标准样品 (GBW07238, GBW07239, GBW07285) 考察该方法的准确度, 实验结果见表 3。

朱晓贤[23]针对铼在酸性溶液中不稳定易挥发损失的缺点, 采用硝酸、过氧化氢密闭中压消解处理,

Table 2. Accuracy and precision tests of the method [19]**表 2.** 方法准确度和精密度[19]

样品	测定平均值($\mu\text{g/g}$)	标准值($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	$\Delta\lg C$
GBW07238	0.354	0.35	3.02	0.004
GBW07239	0.124	0.12	4.42	0.014
GBW07240	0.119	0.12	2.77	-0.003

Table 3. Determination results of rhenium in the standard samples [22]**表 3.** 标准样品测定结果[22]

样品名称	测定值($\mu\text{g/g}$)	标准值($\mu\text{g/g}$)	相对误差(%)
GBW07238	0.33	(0.35)	5.71
GBW07239	0.11	(0.12)	8.33
GBW07285	31.50	31.2 ± 3.7	0.96

探讨了 ICP-MS 测量地质样品中铼的最佳条件, 以 3 倍标准偏差计算仪器的检出限为 1.60 ng/g, 10 倍标准偏差计算方法的检出限为 5.32 ng/g; 方法的加标回收率在 95.8%~101.1%。选取 6 个不同含量级别的国家标准物质, 按试验方法对 6 个样品进行中压消解处理, 冷却、定容、分取稀释测定, 与传统的烧结法测量结果比对, 测量结果见表 4。从表 4 中可以看出, 采用硝酸+密闭中压消解处理样品, 测定结果与传统的氧化钙+氧化镁烧结法溶矿的测定结果相吻合。

4.2. 同位素稀释——电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

同位素稀释法是应用放射性同位素(或稳定同位素)进行化学分析的一种方法。将一定量已知放射性比度(稳定同位素则用比丰度)的同位素或标记化合物加入试样中, 与被测物质均匀混和, 待交换完全后, 再用化学法分离出被测元素或化合物, 提纯并测定其放射性比度(或比丰度), 按其放射性比度(或比丰度)的改变, 根据一定的关系式, 可计算该元素在试样中的含量。此方法主要优点在于, 一旦加入的稀释剂与待测样品达到同位素交换平衡后, 其最终结果将不受化学回收率的影响。杨胜洪[24]采用 Carius 管高温密闭溶样, 丙酮萃取, 743 型强酸性阳离子交换树脂除钠盐后, 采用同位素稀释——电感耦合等离子体质谱法对黄铁矿、岩石等地质样品中痕量铼进行了准确测定。对岩石样品中 ng/g 量级的 Re 进行分析, 4 次重复分析结果的 RSD 为 3.89% (2s)。

邢智[25]将样品通过氢氟酸, 硝酸分解后在 2 mol/L 的盐酸介质中用阴离子交换树脂进行振荡吸附, 然后用硝酸(1+1)解吸, 同位素稀释等离子体质谱法测定, 方法检出限达到 0.004 ng/g。使用 USGS (United States Geological Survey) 岩石标样作为标准参考物质, 对 BCR-1 (玄武岩)、BHVO-1 (玄武岩)、W-1 (辉绿岩), 以及辉钼矿国家一级标样 JDC 进行分析, 其结果见表 5。本方法测定结果与推荐值基本一致, 完全能满足地质样品低含量 Re 的分析要求。

4.3. 多接收器等离子体质谱法(MC-ICPMS)

多接收器等离子体质谱仪在地球化学和放射性同位素化学有广泛的应用, 具有高灵敏度、高分辨率、高精度和高准确度的特点。李杰[26]应用 MC-ICPMS 测定了天然镁铁-超镁铁质岩石样品中的 Os 同位素组成及 Re、Os 含量, 采用 Carius 管溶样法对岩石样品中的 Re 和 Os 进行化学分离, 结合四氯化碳萃取以及微蒸馏的方法分离纯化 Os, 利用阴离子交换树脂的方法分离纯化 Re, 获得了理想的分析结果。储著银[27]采用 Carius 管溶样、小型蒸馏法分离和微蒸馏法纯化提取 Os 以及阴离子树脂交换分离 Re 的方

Table 4. Accuracy tests of the method [23]**表 4.** 方法准确度[23]

样品名称	推荐值($\mu\text{g/g}$)	氧化钙 + 氧化镁烧结法($\mu\text{g/g}$)	相对误差(%)	密闭中压消解($\mu\text{g/g}$)	相对误差(%)
GBW070034	19.2	19.0	1.04	19.3	0.52
GBW07239	0.12	0.13	8.33	0.11	8.33
GBW07240	0.12	0.10	16.67	0.12	0.00
GBW07241	0.08	0.09	12.50	0.08	0.00
GBW07238	0.35	0.39	11.43	0.38	8.57
GBW07166	3.50	3.33	4.86	3.37	3.71

Table 5. The determination results of the reference materials [25]**表 5.** 标样测定结果[25]

标样	$w_B(\text{ng/g})$		标样	$w_B(\text{ng/g})$	
	推荐值	测定值		推荐值	测定值
BCR-1	0.84	0.82	W-1	0.49	0.50
BHVO-1	0.298	0.28	JDC	$17,390 \pm 320$	17,500

法对样品进行化学处理, 采用 MC-ICPMS 测定了铂族元素橄榄岩标样(WPR-1)中 Re、Os 含量和 Os 同位素组成, 测定结果与文献报道值在误差范围内吻合, 测定结果见表 6。

5. 结论与展望

目前铼的样品处理及测定方法多种多样, 但或多或少都有些不足。比如氧化镁烧结法因其取样量大的特点, 大大提高了样品的准确性, 但过程复杂, 不适合大批量的样品; 密闭酸溶法取样量少, 不适合低含量铼的测定; 混酸敞开 + 强氧化剂法操作简单, 溶样时间较短, 但溶样效果不理想, 对部分矿种分解不完全, 并且采用了高沸点高氯酸, 使得结果偏低。

随着精密仪器的出现, 原有的样品分解、分离富集以及测试方法已经不能满足现代分析的要求。一些高效的分解和分离富集方法的出现以及大型精密仪器的开发, 使铼的分析取得了长足发展。目前, 痕量铼的测定主要依赖于催化极谱法、电感耦合等离子质谱法、电感耦合等离子原子发射光谱法、中子活化分析法等。催化极谱法测定铼, 相对来说分析精度较低, 全流程空白较高。中子活化法测定铼须对样品进行预富集与放化分离, 克服测定中存在的背景干扰和谱线干扰。该法灵敏度和准确度都较高、精密度好、污染小, 适合用于地质样品中超痕量铼的测定; 但此分析方法的中子源通常为反应堆、放射核素或加速器, 所使用的仪器设备昂贵, 并且核辐射对人体有害, 难以普及应用, 常被用作仲裁分析方法。电感耦合等离子体原子发射光谱法测定准确度和灵敏度高, 线性宽, 分析速度快, 可同时测定多种元素; 但测定精度和分析速度还不及电感耦合等离子质谱法, 因此电感耦合等离子质谱法被公认为测定矿石样品中铼元素的佳分析方法。

今后铼的分析测定将向着以下几个方面发展: 1) 通常的分析测定方法都是与金属元素的分离富集紧密联系在一起, 如果分析方法抗干扰强, 可以允许的共存离子多, 那么分离富集方法就可以简单一点; 2) 可以通过把已有的几种分析方法, 或与新近出现的方法结合起来, 减少由于分析方法本身所带来的缺点, 将它们的优势互补; 3) 从大量文献中可以看出, 尽管科研人员研究出大量分析测定铼的方法, 但是只有极少数用于实际的生产中。许多方法只能适用于实验室, 今后铼的分析测定方法应该向着用于实际生产这个方向发展。

Table 6. Analytical results of Re-Os in peridotite standard sample WPR-1 [27]**表 6.** 铂族元素橄榄岩标样 WPR-1 的分析[27]

样品编号	$w_B (10^{-9})$		$m(^{187}\text{Re})/m(^{188}\text{Os})$	$m(^{187}\text{Re})/m(^{188}\text{Os})(\pm 2\sigma)$
	Re	Os		
1	10.18	16.40	2.999	0.14483 ± 0.00006
2	11.03	16.41	3.245	0.14474 ± 0.00011
3	10.61	16.35	3.134	0.14464 ± 0.00009
4	10.66	16.92	3.041	0.14495 ± 0.00011
平均值	10.62	16.52	3.105	0.14479 ± 0.00026
参考值	10.83	16.72	3.267	0.14521 ± 0.00089

致 谢

本文得到了典型产业链资源循环利用关键技术标准研究(SQ2016YFZG020076)项目的资助, 特此感谢。

参考文献 (References)

- [1] 彭真, 罗明标, 花榕, 廖桢葳. 从矿石中回收铼的研究进展[J]. 湿法冶金, 2012, 31(2): 76-80.
- [2] 高静, 陈述, 刘健. 用等离子体质谱法测定化学物相浸出液中的铼[J]. 矿冶工程, 2009, 29(3): 72-74.
- [3] 程秀花, 黎卫亮. 电感耦合等离子体质谱法测定钼矿石和钼精矿中铼[J]. 冶金分析, 2013, 33(1): 54-58.
- [4] 罗善霞, 焦圣兵. 地质样品中铼的分离和测定方法研究进展[J]. 冶金分析, 2013, 33(2): 22-27.
- [5] 宋兴华. 电感耦合等离子体质谱仪测定复杂铜钨矿体中的镉钴铍铪[J]. 大科技, 2016(11): 198-199.
- [6] 王洪桂, 陶丽萍, 胡兰基. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定钨精矿中的铟和铪[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 38-40.
- [7] 赵庆令, 李清彩, 高玉花. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钼矿石和铜矿石中的铼[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 593-594.
- [8] 张磊, 李波, 孙宝莲, 周恺. 电感耦合等离子体原子发射光谱标准加入法测定钼精矿及烟道灰中的铼[J]. 分析化学, 2011, 39(8): 1291-1292.
- [9] 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.
- [10] 史谊峰, 唐慧, 王传飞. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定富铼渣中的铼[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 59-63.
- [11] 杨劲松, 谭雪红, 郭晋川. ICP-OES 测定地质样品中微量铼[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1073-1077.
- [12] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 667-674.
- [13] 熊英, 吴峥, 董亚妮, 裴若会, 刘晓艳, 吴赫, 张艳. 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.
- [14] 周长祥, 王卿, 姜怀坤, 吕振生, 李连忠, 徐庆福. 泡沫塑料预富集中子活化测定铜矿中的铼[J]. 分析化学研究简报, 2005, 33(5): 657-660.
- [15] 邓桂春, 滕洪辉, 刘国杰, 侯松媚, 张渝阳, 王鑫, 臧树良. 铼的分离与分析研究进展[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 771-776.
- [16] 孙宝莲, 李波, 周恺, 张磊, 杨平平. 钼精矿及烟道灰中铼的测定[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(11): 2065-2068.
- [17] 胡庆云, 张振森, 陈杭亭, 段太成, 徐羽梧. 等离子体质谱法测定地质样品中超痕量贵金属和铼[J]. 贵金属,

2007, 28(1): 43-47.

- [18] 牟婉君, 宋宏涛, 王静. 铼的萃取分离和测定[J]. 中国钨业, 2008, 32(4): 34-36.
- [19] 于亚辉. 泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中的铼[J]. 化学工程师, 2016, 249(6): 22-24.
- [20] 靳洪允. 稀散元素铼的分析进展[J]. 冶金分析, 2005, 25(5): 42-45.
- [21] 张然, 王学田. ICP-MS 法测定地质样品中铼含量[J]. 江西化工, 2011, 3(1): 125-128.
- [22] 任志海, 夏照明, 李树强. 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)测定钼矿石中的铼[J]. 中国无机分析化学, 2013, 25(2): 125-128.
- [23] 朱晓贤, 王强, 乔宁强, 薛志伟. 地质样品中铼的密闭消解电感耦合等离子体质谱测定法[J]. 水利与建筑工程学报, 2015, 13(4): 111-114.
- [24] 杨胜洪, 屈文俊, 杜安道, 杨刚, 陈江峰. 同位素稀释等离子体质谱法准确测定地质样品中痕量铼[J]. 岩矿测试, 2006, 25(2): 125-128.
- [25] 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]. 分析实验室, 2014, 33(10): 1229-1232.
- [26] 李杰, 梁细荣, 董彦辉. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICPMS)测定镁铁-超镁铁质岩石中铼-锶同位素组成[J]. 地球化学, 2007, 36(2): 153-160.
- [27] 储著银, 陈福坤, 王伟. 微量地质样品铼锶含量及其同位素组成的高精度测定方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 431-435.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-1557, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org