

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

张 艳 郝 辉 雒 虹

(陕西省地质矿产实验研究所, 西安 710054)

摘 要 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法是目前最常用测定分散元素铼的分析手段,其样品前处理方式有酸溶、半溶法。综合比较目前常用的三种溶样方法:氧化镁半溶法、密闭酸溶法、四酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸)敞开+强氧化剂法,从数据准确度、称样量、样品分解程度、引入杂质、溶解时间、操作过程等方面综合考察方法的适用性,并探讨了铼的不同三种伴生矿物对结果的影响。结果表明,氧化镁半溶法准确度高,适合低含量样品的测定,但过程复杂,不适合大批量的样品;密闭酸溶法适合高含量样品测定;四酸敞开+强氧化剂法操作简单,溶矿时间较短,但因采用了高沸点酸高氯酸,使结果偏低。

关键词 电感耦合等离子体质谱法;铼;方法比较

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0034-04

Comparison of Three Sample Pretreatment Methods in Determination of Rhenium in Ores by ICP-MS

ZHANG Yan, HAO Hui, LUO Hong

(Shaanxi Institute Geology Mineral Resources Experiment, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is the most commonly used technologies for the determination of the dispersed element rhenium. The sample pretreatment methods are mainly including acid soluble and half solvent digestion method. This paper compared three kinds of widely used sample dissolving methods, including the magnesium oxide half-dissolving method, the closed acid dissolution method and the $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$ mixed acids and strong oxidant dissolution method. Analytical conditions, such as the data precision, the sample dosage, the degree of sample decomposition, the impurities introduced, the dissolution time and the operation process, were comprehensive investigated. The influences of three associated mineral of rhenium on the analytical results were also discussed. The results showed that the magnesium oxide half-dissolving method has high accuracy, which is suitable for the determination of low content of rhenium sample. However, the dissolution process of this method is more complex, leading to be not used for batch analysis. The closed acid dissolution method can meet the requirement for the determination of high content of rhenium. The $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$ mixed acids and strong oxidant dissolution method is simple operation and short time-consuming, however, the lower results were obtain due to the use of the high boiling acid—— HClO_4 .

Keywords inductively coupled plasma mass spectrometry; rhenium; methods to compare

收稿日期:2015-10-29 修回日期:2015-12-08

作者简介:张艳,女,工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail: zhangyan2618@163.com

0 引言

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)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^[1-10],ICP-MS 具有线性范围宽,检出限低,多元素同时测定等优越性。电感耦合等离子体质谱法测定矿石中铼的前处理方法目前常用的有三种:氧化镁半溶、密闭酸溶、四酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸)敞开+强氧化剂法,地质样品的前处理方式的选择不仅与元素化学性质、样品性质本身有关,还要充分考虑到操作过程的难易程度,其结果直接影响数据的准确性。

铼是高度分散元素,在自然界中很少能独立成矿,而是分散存在于各种硫化矿物及超基性岩类矿物中。通常元素的赋存形式和伴生矿物的性质对准确分析测定有很大的影响,对于难以打开矿物结构的样品采用强酸、高压条件消解法或碱熔法进行处理。在我国具有经济回收价值的含铼矿物主要是辉钼矿和硫化铜矿。目前尚未有关于这两类矿石前处理方法对比的报道,本文采用氧化镁半溶、密闭酸溶、四酸敞开+强氧化剂三种样品前处理方法,分解钼矿石和铜矿石国家标准样品,应用 ICP-MS 法对铼元素进行定量分析,对三种溶样方式分别进行多方面的比较,探究用不同溶矿方法对不同矿种的铼元素测定结果的影响^[11]。

1 实验部分

1.1 标准样品

GBW07238 钼矿石(地质矿产部湖北地质实验研究所)、GBW07239 钼矿石(地质矿产部湖北地质实验研究所)、GBE(E)070024 钼矿石(地质矿产部河南省中心实验室)、GBE(E)070034 钼精矿(地质矿产部河南省中心实验室)、GBE(E)070073 铜矿石(西安综合岩矿测试中心)、GBE(E)070075 铜矿石(西安综合岩矿测试中心)。

1.2 实验仪器

XII 型电感耦合等离子体质谱仪(美国热电公司),主要参数列于表 1。

1.3 试剂和标准溶液

硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸、硝酸钾(均为西陇化学试剂有限公司生产,分析纯),实验用水为超纯水。

铼标准储备溶液(1 000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.4 实验方法

(1)氧化镁半溶法

称取 1.00 g(精确至 0.000 1 g)样品置于预先盛有约 2.0 g 氧化镁的瓷坩埚中,用玻璃棒搅匀,表面覆盖约 0.5 g 氧化镁,置于马弗炉中,由低温逐渐升温至 700 ℃,保温一定时间(焙烧时炉门打开一条缝),取出,稍冷。

表 1 ICP-MS 工作参数
Table 1 Operating parameters for ICP-MS

工作参数名称 Working parameter name	参数设定值 Parameter setting value
RF 发生器工作功率 RF generator operating power	1 250 W
冷却气流量 Cooling gas flow	13.0 L/min
辅助气流量 Auxiliary gas flow	0.70 L/min
雾化气流量 Atomizing gas flow	0.85 L/min
Ni 采样锥孔径 Sampling cone aperture	1.0 mm
Ni 截取锥孔径 Intercept cone aperture	0.7 mm
分析元素 Analysis element	¹⁸⁷ Re

将烧结物置于 150 mL 烧杯中,用热水浸提,并用热水洗涤坩埚数次并倒入烧杯中,加几滴过氧化氢,并用水稀释体积至 60 mL 左右,盖上表面皿,置于电炉上煮沸 15 min,再移至低温电热板上保温 2 h 使溶液清澈,冷却。

用定量滤纸以倾泻法过滤并清洗两次,滤液以 150 mL 烧杯承接,将残渣移入漏斗中,再用水洗涤 5~6 次。

将滤液置于电热板上低温蒸发至小体积,加入 5 mL 硝酸(1+1),定容于 25 mL 比色管中,上机测试。

(2)密闭酸溶法

称取样品 0.05 g(精确至 0.000 1 g)置于密闭消解罐的聚四氟乙烯内衬中,加 1~2 滴水润湿,依次加入 2 mL HNO₃+2 mL HF,将内衬放入钢套中,拧紧后置于控温箱中于 190 ℃加热 36 h。

取出,待消解罐冷却,开盖,将内衬聚四氟乙烯罐置于电热板上蒸干,用 1 mL HNO₃ 浸提,再将溶液转移至 25 mL 比色管中,定容,摇匀。

将试料溶液置于 50 mL 烧杯中,加入约 8 g 的阳离子交换树脂,搅拌后放置 2 h,静置,取上层清液待测。

(3)四酸敞开+强氧化剂法

称取样品 0.20 g(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯坩埚内,加入 5.0 mL HNO₃+10.0 mL HF+

1.0 mL HClO_4 + 0.2 g KNO_3 , 把坩埚放在控温电热板上加热, 蒸至白烟冒尽, 加入 5 mL 硝酸(1+4), 低温加热溶解残渣; 冷却后将溶液转移到 50.0 mL 容量瓶中, 定容后摇匀, 待测。

2 结果与讨论

2.1 三种方法的准确度比较

四个标准物质各取 3 份分别经三种前处理方式处理, 前两种方法待测溶液均澄清, 第三种方法中钼精矿有少许残渣外, 其余均澄清。各标准物质的分析结果见表 2。

表 2 三种前处理方法的 ICP-MS 法分析结果

Table 2 Analytical results of rhenium by three pretreatment methods $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

标准物质名称 Standard material name	标准值 Standard value	方法一 Method one	方法二 Method two	方法三 Method three
GBW(E)070024 钼矿石 Molybdenum ore	0.33	0.321	0.318	0.301
GBW(E)070034 钼精矿 Molybdenum concentrate	19.2	0.319	0.328	0.299
		0.324	0.330	0.308
GBW07238 钼矿石 Molybdenum ore	0.35	19.25	19.31	18.98
		19.28	19.28	19.00
		19.30	19.19	18.76
GBW07239 钼矿石 Molybdenum ore	0.12	0.342	0.347	0.321
		0.341	0.356	0.318
		0.352	0.360	0.301
		0.134	0.127	0.101
		0.127	0.123	0.098
		0.130	0.134	0.103

从分析数据可以看出氧化镁半溶、密闭酸溶、四酸敞开+强氧化剂三种溶样方式均可达到理想结果, 但四酸敞开+强氧化剂法结果偏低, 这可能是酸溶过程样品中分解不完全, 以及溶样中加入了高沸点高氯酸, 使待测元素挥发造成结果偏低。

2.2 三种方法综合比较

氧化镁半溶、密闭酸溶、四酸敞开+强氧化剂三种溶样方式各自的优缺点如表 3 所示, 可以看出, 方法三的选择对样品性质有局限性, 有些样品无法分解完全, 方法一取样量大, 可以提高准确度, 有利于低含量样品的测定, 方法二加入试剂最少, 但称样量少, 适合高含量样品的测定。

2.3 样品性质对前处理方法的选择

为了进一步探究铼的赋存形态及伴生矿物对样品测定的影响, 选取了铼元素最常见的三种伴生矿石, 钼矿石、钼精矿、铜矿石进行研究, 分别选取 GBW(E)070024 钼矿石、GBW(E)070034 钼精矿、

GBW(E)070073 铜矿石、GBW(E)070075 铜矿石四个国家标准物质用三种不同溶矿方式前处理, 用 ICP-MS 法测定, 结果如表 4。

表 3 三种前处理方法综合比较

Table 3 Comprehensive comparison of analytical results by three pretreatment methods

项目 Project	方法一 Method one	方法二 Method two	方法三 Method three
称样量 Quantity of sample/g	1.000 0	0.050 0	0.200 0
样品分解程度 Sample decomposition degree	澄清	澄清	部分有少许残渣
引入杂质 Impurity	少	很少	很少
溶解时间 Dissolution time	一般	长	短
操作过程 Operation process	一般	一般	简单

表 4 三种不同矿石 ICP-MS 法测定结果

Table 4 Analytical results of rhenium in three type of ores $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

标准物质名称 Standard material name	标准值 Standard value	方法一 Method one	方法二 Method two	方法三 Method three
GBW(E)070024 钼矿石 Molybdenum ore	0.33	0.321	0.318	0.301
		0.319	0.328	0.299
		0.324	0.330	0.308
GBW(E)070034 钼精矿 Molybdenum concentrate	19.2	19.25	19.31	18.98
		19.28	19.28	19.00
		19.30	19.19	18.76
GBW(E)070073 铜矿石 Copper ore	0.12	0.118	0.125	0.098
		0.128	0.139	0.104
		0.130	0.137	0.093
GBW(E)070075 铜矿石 Copper ore	0.24	0.250	0.253	0.201
		0.241	0.247	0.211
		0.251	0.243	0.202

溶样过程中钼精矿用四酸敞开+强氧化剂方法溶解不理想导致结果偏低, 从以上数据可以看出前两种溶矿方式对于铼的三种伴生矿种没有区别, 但第三种溶样方式对于钼精矿和钼矿、铜矿有较大区别, 钼精矿有明显的不溶物残渣。

2.4 三种前处理方法精密度比较

选取国家标准物质 GBW(E)070024 钼矿石各取 12 份, 分别经三种前处理方式处理, 用 ICP-MS 法测定结果如表 5。

从分析数据可以看出氧化镁半溶、密闭酸溶、四酸敞开+强氧化剂三种溶样方式均可达到理想结果, 精密度均能达到规范要求。但四酸敞开+强氧化剂法结果偏低, 这可能是酸溶过程中样品分解不完全, 以及加入了高沸点高氯酸, 使待测元素挥发造成结果偏低。

表 5 三种前处理方法的 ICP-MS 法分析结果
Table 5 Analytical results of rhenium by three

pretreatment methods (n=12)			/(μg·g ⁻¹)		
标准物质名称	标准值	测定值	相对标准	绝对	相对
Standard	Standard	Determined	偏差/%	偏差	偏差/%
material name	value	value	RSD	(AD)	RE
氧化镁半溶法	0.33	0.328	2.46	0.002	0.61
密闭酸溶法	0.33	0.315	2.57	0.015	4.50
四酸敞开+ 强氧化剂	0.33	0.304	2.34	0.026	7.88

3 结论

综合三种溶样方式,氧化镁半溶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;四酸敞开+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,使结果偏低。

参考文献

[1] 张然,王学田. ICP-MS 法测定地质样品中铼的含量[J]. 江西化工 (Jiangxi Chemical Industry), 2011 (3): 125-128.

[2] 乐淑葵,段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2015, 5(3):16-19.

[3] 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(Yunnan Geology), 2011, 30(2): 204-207.

[4] 赵庆令,李清彩. 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 (Rock and Mineral Analysis), 2009, 28(6):593-594.

[5] 张磊,李波,孙宝莲,等. 电感耦合等离子体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 (Chinese Journal of Analytical Chemistry), 2011, 39(8):1291-1292.

[6] 周恺,孙宝莲,李波,等. 高含量铼的紫外分光光度法测定研究[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2011, 1(3):46-49.

[7] 梁波,沈宏伟,罗明标,等. 铼的分析方法研究进展[J]. 江西化工 (Jiangxi Chemical Industry), 2014 (3): 76-80.

[8] 靳洪允. 稀散元素铼的分析进展[J]. 冶金分析 (Metallurgical Analysis), 2005, 25(5):42-45.

[9] 任志海,夏照明,李树强. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定钼矿石中的铼[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2013, 3(3):27-29.

[10] 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 (Metallurgical Analysis), 2013, 33(2):22-27.

[11] 吴石头,王亚平,孙德忠,等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定稀土矿石中 15 种稀土元素——四种前处理方法的比较[J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 2014, 33(1):12-19.