

ICP-OES 测定地质样品中微量铼

杨劲松^① 谭雪红 郭晋川

(四川省地质勘查院测试中心 成都市成华区地勘路 6 号 610050)

摘 要 应用 ICP-OES 测定矿样中铼,样品经过碱熔水浸取,过滤得到的滤液用环己酮萃取分离,水和三氯甲烷反萃取后得到的水相,酸化后,进行铼的测定。着重讨论了萃取分离的必要性和 Mo 对铼的干扰,并通过各种参数条件的优化选择进行了铼的测定,取得满意结果。本法准确度高,灵敏度高,分析线性宽,分析速度快,测定范围为 0.5—100 μg/mL, RSD 在 2.57%—6.81% 之间。

关键词 电感耦合等离子体发射光谱;铼;萃取分离;钼干扰

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2009)05-1073-05

1 前言

Re 属稀有高度分散性元素,在地壳中含量极低,其平均含量为 $1 \times 10^{-7}\%$ 。在自然界中尚未发现有含 Re 的独立矿物存在,而是分散存在于硫化矿物及硅酸盐类矿物中。由于 Re 在石油化学工业、合金及有关电子材料方面的重要技术特征,在工业、国防上被广泛应用。目前测定铼的方法有萃取分离-分光光度法;萃取分离-催化极谱法等^[1,2],本方法利用有机试剂优越的萃取-分离效果使铼在测定前得到富集、而与杂质干扰元素进一步分离;同时利用 ICP-OES 的宽波长,多谱线,灵敏度高,分辨率高,分析线性宽,分析速度快,准确度高等优点结合^[3-5],测定微量痕量铼取得满意效果。

2 实验部分

2.1 试剂

氧化镁(分析纯);
氢氧化钠 $\rho=200\text{g/L}$;
硫酸钠 $\rho=100\text{g/L}$;
环己酮(分析纯);
三氯甲烷(分析纯);
过氧化氢(分析纯);
硫酸 $C=12.5\text{mol/L}$;
盐酸 $\rho=1.19\text{g/mL}$;
硝酸 $\rho=1.40\text{g/mL}$ 。

^① 联系人,手机:(0)13648085043;E-mail:littlefolk@163.com

作者简介:杨劲松(1983—),男,成都市人,助工,从事化学分析工作。

谭雪红(1972—),女,成都市人,助工,从事化学分析工作。

郭晋川(1964—),女,成都市人,高工,从事化学分析工作

收稿日期:2009-06-15;接受日期:2009-06-23

实验用水为去离子水。

2.2 仪器及工作条件

2.2.1 仪器

Vista-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国瓦里安公司);V 型雾化器;垂直矩管;石英炬管。

2.2.2 工作环境

室温保持 $t=20^{\circ}\text{C}$;湿度 $R=45\%$;循环水 $t=25^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.3 标准溶液

铈的标准溶液:称取 0.0250g 金属铈于 50mL 烧杯中,加入 5mL 硝酸、5mL 硫酸(1+1),在控温电热板上加热溶解,蒸发至(2—3)mL,用水吹洗杯壁,再蒸发至硝酸全部除尽。用水将残留物移入 500mL 容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。此时溶液 1mL 含 $50\mu\text{g}$ 铈。

3 结果与讨论

3.1 试样烧结

在已知的方法中,大部分用碱熔剂进行样品分解,在 650°C 左右进行充分的氧化反应,即保持长时间的高温状态下让试样进行烧结。不同方法的差别在于,用单一的碱试剂或还是用混合试剂。单一的碱试剂采用 MgO ,混合试剂采用 CaO 、 NaOH 、 KMnO_4 、 CaO 粉末、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 等按一定的比例组合,本文采用 MgO 烧结分解样品。样品用 MgO 烧结经热水浸取后,溶液为碱性, $\text{pH}\geq 10$ 。沉淀过滤后,大量的 Cu 、 Mo 、 W 、 Nb 、 V 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Zn 、 Fe 、 Mn 及 Ag 、 Co 、 Bi 、 Ni 、 Cr 、 Sn 、 Te 等元素以沉淀或络合的形式不进入溶液或极少量进入溶液而与 Re 分离。

3.2 灼烧温度与时间

对于氧化反应本身,温度越高反应越充分,对于待分析的样品,考虑待测元素的挥发损失,温度越高,样品的挥发就越多,同时高温时间越长,挥发也越多。在灼烧过程中,温度控制在 700°C ,时间不能超过 1.5h。

3.3 萃取分离

样品经过氧化镁烧结,水提取,过滤后大部分元素得到分离,但对铈的测定有干扰的微克级的 Cu 、 Mo 、 W 、 Nb 、 V 、 Bi 、 As 、 P 、 B 、 Ni 等还需要分离,分离常见的是有机试剂萃取,离子交换柱。

离子交换法分离铈工艺简单、高效、快速,但限制其发展主要在于缺乏选择性好、吸附容量高、生产成本低廉的离子交换树脂;有机试剂萃取分离针对性强,常用的几种有机试剂是苯,三氯甲烷,环己酮。苯是一种良好的有机溶剂,溶解有机分子和一些非极性的无机分子的能力很强。苯作为一种有机溶剂,其挥发性大,暴露于空气中很容易扩散。皮肤接触大量苯进入体内,会引起急性和慢性苯中毒,三氯甲烷会导致慢性中毒,必须在通风环境下,按操作规程严格使用。本文选择环己酮作为萃取分离铈的试剂,在 NaOH - Na_2SO_4 体系中达到较好的分离效果。表 1 是标准物质萃取和未萃取的结果比较。

表 1 标准物质萃取和未萃取的结果比较

标准物质编号	萃取分离(测定值 $\mu\text{g/g}$)	未萃取分离(测定值 $\mu\text{g/g}$)	推荐值
GBW 07285	32.6	47.7	31.2
GBW 07285	30.7	48.8	31.2

3.4 萃取时间与缔合物的稳定性

按实验条件,环己酮萃取振荡时间在 1—5min 时,峰强度值平稳;静止分层稳定时间在 2—60min 间,测定值不变。

3.5 测定条件选择

铼的离子线集中在 200nm 附近,其产生的峰的强度不强。须进行条件试验进行最佳测定条件的实验。同时选择三条谱线进行条件实验。

3.5.1 功率

随着功率的增大,信背比降低明显,见表 2。考虑光源的稳定性和强度的需要,选择工作功率为 0.95kW。

表 2 功率与信背比关系

功率(kW)	信背比 Re197.248nm	信背比 Re221.427nm	信背比 Re227.525nm
0.90	2.444	2.789	1.954
0.95	2.284	2.311	1.629
1.00	1.991	1.952	1.438
1.05	1.783	1.779	1.225
1.10	1.513	1.552	1.130
1.15	1.585	1.413	1.017
1.20	1.416	1.224	0.913

3.5.2 压力

压力的大小决定雾化效率的高低,也直接影响测定的信背比。压力的增大,信背比增高,但在达到一个程度后,增加趋缓,因此选择工作压力 200KPa,见表 3。

表 3 压力与信背比关系

雾化气压力(KPa)	信背比 Re197.248	信背比 Re221.427	信背比 Re227.525nm
160	1.303	1.360	1.004
180	1.677	1.762	1.272
200	2.137	2.268	1.676
220	2.725	3.165	2.223
240	2.383	3.281	2.711

3.5.3 观察高度

每个元素都有适合自己的观察高度。通过高度试验和考虑仪器条件,样品处理过程以及所加入的试剂,得到一个适合高度,在 H=10mm,信背比好,峰强度值较强。

3.5.4 进样速度(泵速)

同一时间内,进样量越大,强度会越高,同时背景也会越高。选择泵速 18r/min,见表 4。

表 4 泵速与信背比关系

泵速 R(r/min)	信背比 Re197.248nm	信背比 Re221.427nm	信背比 Re227.525nm
10	2.186	2.415	1.740
12	2.533	2.620	2.004
15	2.753	3.161	2.163
18	2.944	3.478	2.538
20	3.206	3.560	2.528

3.5.5 等离子体流量与辅助气流量

通过对改变两者流量大小得到的信背比进行比较,流量的小范围改变对信背比的影响很小。采

用仪器给定的等离子气流量 15.00L/min, 辅助气流量 1.50L/min。

3.5.6 积分时间

积分时间的长短会影响背景值。时间越长, 通光越多, 背景就会高, 信背比会下降; 积分时间越短, 得到的信背比虽然高, 但背景不稳, 对于低含量的测定会产生较大偏差。选择积分时间 10s。

3.5.7 谱线的选择

从上述几项条件测试可看出: 3 条谱线中, Re197.248nm 靠近紫外, 其产生的谱线强度会被部分吸收, 在铼的强度本来不高的情况下, 这种吸收会极大影响结果。Re227.525nm 虽然距离紫外较远, 但观察其峰形, 其峰形不锐利, 同时信背比也低于另两条谱线。Re221.427nm 离紫外较远, 信背比在 3 条谱线中最高, 峰形好, 虽然有 Mo 的干扰, 但经过萃取分离, Mo 被很好分离, 对测定不产生影响。本文选择 Re221.427nm 作为测定谱线。

3.6 干扰离子的影响

在 10 μ g Re 的存在下, 100 倍的 Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Cr³⁺ 都不会干扰测定。在 Re221.427 处, Mo 线与 Re 重叠, 如果 Mo 不能被很好的分离或掩蔽, 测定的峰值是 Re 和 Mo 峰值的叠加。在碱性溶液中用环己酮萃取 Re, Mo 被有效的分离, 从而不影响铼的测定。图 1 和图 2 是没有经过分离萃取的谱图和经过分离萃取的谱图。

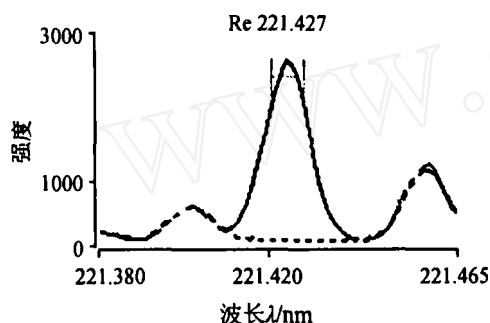


图 1 没有经过分离萃取的谱图

铼的积分强度=2100

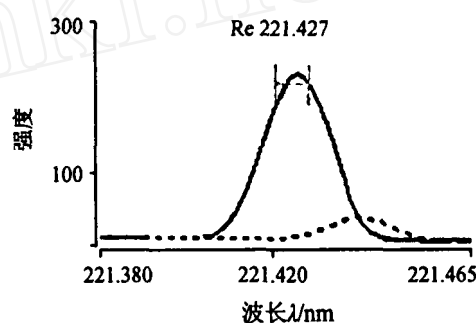


图 2 经过分离萃取的谱图

铼的积分强度=200

从图 1 及图 2 可看出沉淀过滤萃取分离后的溶液背景很干净, 基线平稳, 峰形正常, 稳定性很好且信背比高; 而未经萃取分离的溶液背景有不少小峰出现在待测线的附近, 基线高, 同时在没有沉淀、过滤、萃取分离的溶液中 Re 的强度远大于后者, 其原因是 Mo 的叠加。

3.7 检出限及检测下限

用试剂空白在仪器最佳工作条件下进行测定, 以 10 次测定结果的标准偏差的 3 倍作为检出限, 检出限的 10 倍作为该方法的检测下限, 测定结果见表 5。

表 5 检出限及检测下限

元素	铼(μ g/g)
标准偏差	0.005
检出限	0.012
该方法检测下限	0.047

3.8 校准曲线

分取 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00mL 铼(浓度 50 μ g/mL)的标准溶液于一组 60mL 分液漏斗中, 加入 5mL 氢氧化钠溶液、5mL 硫酸钠溶液、10mL 环己酮, 萃取 1min, 静置分层后弃去水相, 往有机相中加 10mL 水和 10mL 三氯甲烷, 反萃取 1min, 分层后弃去有机相, 水相放入 50mL 烧杯中, 加入 0.5mL 硫酸、数滴过氧化氢, 置于水浴上蒸发到 1—2mL, 反复加过氧化氢至黄色褪去, 用水清洗杯壁, 蒸发至水分及过氧化氢完全逸出。在仪器最佳条件下进行测定。校准曲线如图 3。

3.9 地质样品中铼的测定

称取 0.5000—1.0000g 样品于已盛有 3g 氧化镁的瓷坩锅中,搅匀,再均匀覆盖 0.5g 氧化镁,置于马弗炉中由低温升至 700℃保持 1h(在烧结过程中,要保证样品被充分氧化),取出冷却。用热水浸取,加数滴过氧化氢以消除 MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 和 VO_5^- 的影响,溶液煮沸 30min,趁热用中速滤纸过滤于 250mL 烧杯中,用水洗沉淀和烧杯数次。将滤液在控温电热板上蒸发至近干,取下加入 5mL 氢氧化钠溶液、5mL 硫酸钠溶液,移入 60mL 分液漏斗中,体积约为 10mL 左右。以下步骤同校准曲线。通过对国家一级标准物质的测定值与推荐值进行比较,计算出 RSD 在 2.57%—6.81%之间。测定结果见表 6。

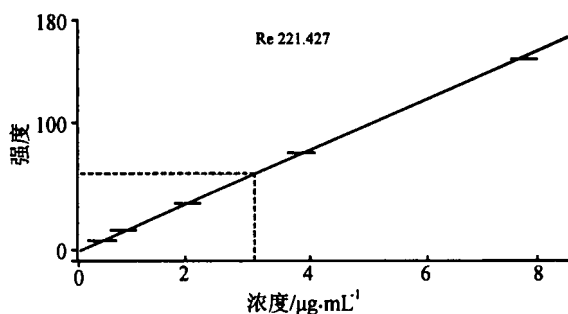


图 3 铼的校准曲线

表 6 国家一级标准物质测定结果

样品编号	测定值($\mu\text{g/mL}$)			推荐值($\mu\text{g/mL}$)	RDS(%)
GBW 07238	0.324	0.36	0.352	0.35	6.81
	0.312	0.375	0.348		
GSO-5	3.49	3.38	3.58	3.50	3.73
	3.29	3.59	3.62		
GBW 07285	31.7	30.8	32.6	31.2	2.57
	30.7	31.2	30.5		

以上结果准确度和 RSD 都满足分析要求。

4 结论

本方法通过对铼的分离富集,同时优化测定条件,对于地质样品中含量为 0.5—100 $\mu\text{g/mL}$ 铼的测定达到较好的效果,在降低检出限的同时提高了铼的灵敏度。

参考文献

- [1] 地质矿产部科学技术司实验管理处编. 岩石和矿石分析规程. 第一分册[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1998. 255—265.
- [2] 李连仲,马祖光. 岩石矿物分析. 第一分册[M]. 北京:地质出版社,1974.
- [3] 屈文俊,杜安道. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-铋地质年龄[J]. 岩矿测试,2003,22(4):254—262.
- [4] 梁造. 等离子体发射光谱法同时测定地球化学样品中的主要和微量元素[J]. 地质实验室,1985,1(1):15—21.
- [5] 辛仁轩. 电感耦合等离子体光源——原理、装置和应用[M]. 北京:《光谱实验室》编辑部,1984.

Determination of Rhenium in Ore Sample by ICP-OES

YANG Jin-Song TAN Xue-Hong GUO Jin-Chuan

(The Determination Center of Sichuan Geological Exploration Institute, Dikanlu, Chenghuaqu, Chengdu 610050, P. R. China)

Abstract The amount of rhenium in ore sample was treated by alkali fusion, filtered. The filtrate was extracted by cyclohexanone. The aqueous phase was obtained by chloroform re-extraction to remove the acidified molybdenum interference. The parameters were optimized for the selective determination of rhenium. This method is accurate and sensitive, fast with a wide linear range of 0.5—100 $\mu\text{g/mL}$.

Key words ICP-OES; Rhenium; Extraction; Molybdenum Interference