

高含量铼的紫外分光光度法测定研究

周恺 孙宝莲 李波 张磊

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要 采用紫外分光光度法测定了高含量铼样品中的铼。研究了过氧化氢溶解和氢氧化钠碱熔对钨铼、钼铼合金样品的不同前处理过程, 确定了铼的最佳测定条件为: 在 50 mL 容量瓶中加入 40 mL 氢氧化钠(50%), 4 mL 盐酸羟胺(1%), 反应 30 min 后在波长 300 nm 处测定。测定了钨铼、钼铼合金以及高铼酸铵中的铼, 相对标准偏差($n=9$)均小于 1.04%。将结果和丁二酮肟光度法、ICP-AES 法测定结果进行数据比对, 结果令人满意。

关键词 铼; 钨铼合金; 钼铼合金; 高铼酸铵; 紫外分光光度法; 丁二酮肟光度法

中图分类号: O657.32; TH744.12⁺2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0046-04

Determination of High Level Rhenium Using UV Spectrophotometry

ZHOU Kai, SUN Baolian, LI Bo, ZHANG Lei

(Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an, Shanxi 710016, China)

Abstract A new method was developed for determination of high level Re by UV spectrophotometry. Two sample treatment methods, dissolution by hydrogen peroxide and fusion by sodium hydroxide, were tested for WRe and MoRe alloys and the optimal testing condition was found as: 40 mL NaOH(50%) and 4 mL HONH₃Cl(1%) were added to a 50 mL beaker; after 30 min's reaction, Re was determined by UV spectrophotometry at the wavelength of 300 nm. The method was applied to determine the contents of Re in WRe, MoRe alloys and NH₄ReO₄ compound. The relative standard deviation (RSD) ($n=9$) was below 1.04%. The results were verified by comparing with those obtained using dimethylglyoxime spectrophotometry and ICP-AES.

Keywords Re; WRe; MoRe; NH₄ReO₄; UV spectrophotometry; dimethylglyoxime spectrophotometry

1 前言

铼属稀散难熔贵金属, 其中高铼样品主要有钨铼合金、钼铼合金和高铼酸铵等。其中钨铼合金广泛用于彩色显像管热丝、各种电子管灯丝和栅极, 具有室温和高温强度大、再结晶后塑性好、电阻率大、电阻系数低、能抗氧化和碳化、抗“水循环反应”能力强和焊接性能好等优点。钼铼合金可用作高速旋转的 X 光管靶材、微波通讯的长寿命栅板、空间反应堆堆芯加热管、高温炉发热体、高温热电偶等。高铼

酸铵大量应用于石化工业贵金属催化剂中, 用来制造铂铼双金属重整催化剂; 高铼酸铵是制造铼金属粉末的重要原料, 也在许多含铼合金中用作元素添加剂。超高纯铼酸铵可用于制造超高纯铼粉、铼靶、合金等各种高精尖科技领域适用的铼材料, 还可用于配制铼化合物的标准溶液。因此准确测定高铼样品中的铼含量具有重要意义^[1-3]。

目前关于铼的测定方法相对较多, 但适用于高含量铼的测定方法不多, 主要有光度法^[4,5]、ICP-AES 法^[6]和 XRF 法^[7]。ICP-AES 法和 XRF 法设

收稿日期: 2011-05-21 修回日期: 2011-06-25

作者简介: 周恺, 男, 理学硕士, 工程师, 主要从事有色金属材料分析。E-mail: zhok785@163.com

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

备投入大,且XRF法需要配置固体校准标样,W、Mo和Re之间存在基体影响。分光光度法具有仪器简单,灵敏度高,选择性好等优点^[8-10]。光度法测定铼主要是基于在酸性介质下低价铼与有机物形成有色络合物而进行测定,但其中丁二酮肟光度法络合物稳定性差,显色需要较长时间,硫脲光度法则选择性较差,钼、钨对铼的测定有干扰,因此对高含量铼的紫外分光光度法进行了详细的研究。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

T-6型紫外分光光度计(北京普析通用)。

氢氧化钠(50%),盐酸羟胺(1%),铼标准贮备溶液(1.0000 mg/mL),钨铼合金(咸阳艾斯克材料有限公司),钼铼合金(西北有色金属研究院),高铼酸铵(江西铜业),所用试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

2.2 实验方法

移取1.0000 mg/mL的铼标准溶液1 mL(1000.0 μg 铼)于50 mL容量瓶中,加入40 mL的NaOH(50%),4 mL盐酸羟胺(1%),摇匀后静置30 min,定容。于波长300 nm处用1 cm比色皿测定。随同做试剂空白参比。

2.3 实验步骤

称取0.1 g样品(精确至0.0001 g),加入20 mL水,2 mL过氧化氢,微热溶解。待样品溶解完全后,加入1 mL氢氧化钠(10%),至于电炉上微热至冒大泡。取下冷却后定容于500 mL容量瓶中,按表1分取后按实验方法测定。(在溶解高铼酸铵时不需加入过氧化氢,其余相同)。

表1 分取体积

Table 1 Aliquot volumes

铼的质量分数/%	移取试液体积/mL
1.0~25.0	20.00
>25.0~50.0	10.00
>50.0~70.0	5.00

3 结果与讨论

3.1 样品溶解方式的选择

分别采用过氧化氢溶解和氢氧化钠碱熔的方式对钨铼、钼铼合金样品进行前处理。结果表明:两种方法均能保证试样溶解完全,且实验测定结果一致。但碱熔法操作繁琐,坩埚也因腐蚀报废造成资源浪费。采用过氧化氢溶解钼铼、钨铼样品,在滴加双

氧水至样品完全溶解后,可采用持续加热煮沸的方式分解过氧化氢,但需加热时间较长,不仅耗时且容易引起样品水解,导致分析结果偏低。因此在样品溶完后加入适量的氢氧化钠分解过氧化氢,同时保证了溶样后溶液介质和测定介质相一致。

3.2 吸收波长的选择

移取一定量的铼(100、300、500 μg)按实验方法处理后在190~600 nm处做吸收光谱曲线,结果见图1。由图1可以看出,反应产物在230 nm、300 nm处有最大吸收峰,但在230 nm处的吸收强度和浓度不成正比,实验采用300 nm为测定波长。

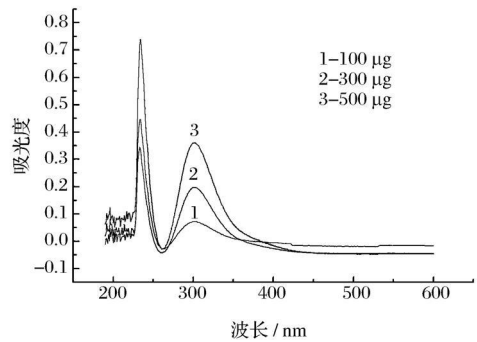


图1 光谱扫描曲线

Figure 1 Spectral scanning curves

3.3 氢氧化钠用量

实验结果表明,随着氢氧化钠加入量的不断增加,除在加入量为20 mL处吸光度值稍有降低外,吸光度值不断增加,在35~40 mL时出现吸收平台,随后随氢氧化钠加入量的增加,吸光度值又继续增加。实验选择加入40 mL氢氧化钠。

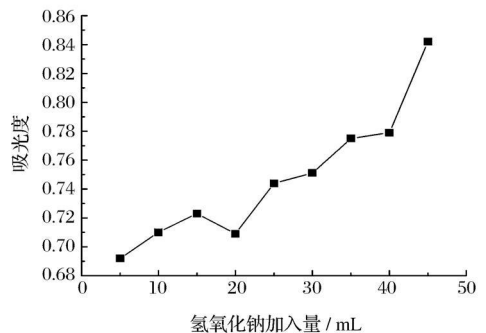


图2 氢氧化钠加入量影响试验

Figure 2 Impact of NaOH addition

3.4 盐酸羟胺用量

按实验方法改变盐酸羟胺的用量,盐酸羟胺的用量在2~6 mL时,吸光度最大且稳定。选取加入盐酸羟胺用量为4 mL。

3.5 反应时间

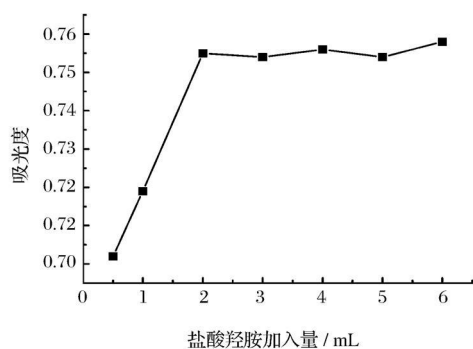


图3 盐酸羟胺加入量影响试验

Figure 3 Impact of HONH₃Cl addition

实验证明, 加入盐酸羟胺摇匀后, 反应产物的吸光度值随时间的变化而逐渐变大, 30 min 后吸光度值达到最大且一直稳定。

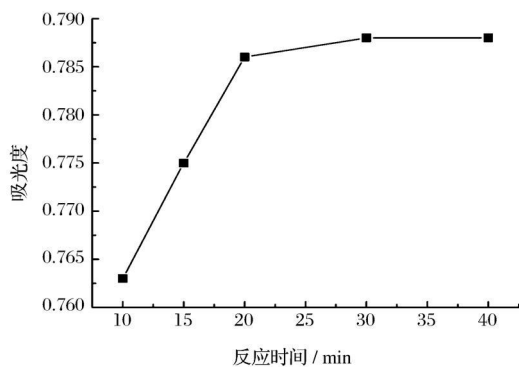


图4 反应时间影响试验

Figure 4 Impact of reacting time

3.6 共存元素的干扰

实验结果表明: 常见的阴离子中 SO_4^{2-} 、 F^- 以

及 H_2O_2 都会导致溶液中出现大量白色结晶, 无法进行正常测定, NO_3^- 则会产生严重的正干扰。阳离子中 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 对实验有正干扰, K^+ 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 不干扰实验, 8 mg 的钨、钼不干扰实验。

3.7 工作曲线及检出限

在选定的实验条件下, 对铼的标准溶液进行测定, 铼的质量浓度在 0~2000 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ 范围内与吸光度值呈线性关系, 但考虑到当浓度超过 1000 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ 时, 吸光度值太大 ($A_{\text{Re}} > 0.8$), 对测定结果可能有一定影响, 在普通 721 分光光度计上也无法显示。选择工作曲线范围为 0~1000 $\mu\text{g}/50\text{mL}$, 线性回归方程为 $A_{\text{Re}} = 0.0008x - 0.0094$, 线性相关系数为 0.9998, 铼的检出限 ($3S/N$) 为 0.0089 mg/L。

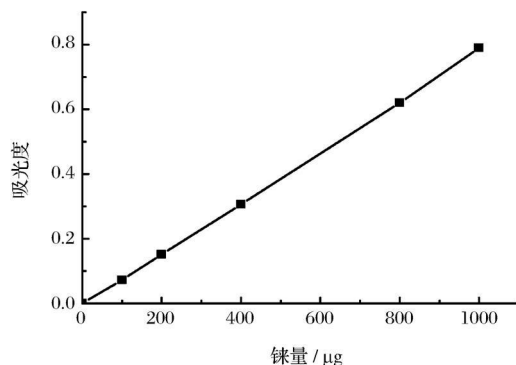


图5 铼的工作曲线

Figure 5. Working curve for Re

3.8 精密度和准确度实验

对现有的 WRe_5 、 MoRe_{41} 合金样品及高铼酸铵采用紫外分光光度法测定铼含量, 结果见表 2。

表2 精密度实验结果 ($n=9$)Table 2 Precisions of the tests ($n=9$)

样品	理论值	测定值										均值	标准偏差	相对标准偏差 / %		
		4.92	4.92	4.89	4.92	4.91	5.03	5.01	5.00	4.98	4.95				0.051	1.04
WRe_5	5.00															
MoRe_{41}	41.00	40.71	41.43	41.42	40.67	41.42	41.38	40.87	41.36	40.67	41.10	0.36	0.87			
NH_4ReO_4	> 69.20	68.98	69.20	70.80	70.25	70.45	70.30	70.25	69.33	70.21	69.97	0.63	0.91			

分别采用紫外分光光度法、ICP-AES 法 (SJ 20963-2006) 和丁二酮肟光度法 (YS/T 502-2006) 测定铼含量, 结果如表 3。

表3 方法结果对照实验

Table 3 Comparison of different methods

样品	紫外分光光度法	ICP-AES 法	丁二酮肟光度法
WRe_5	4.95	5.12	5.02
MoRe_{41}	41.10	40.80	/
NH_4ReO_4	69.97	69.42	/

由表 3 结果可见: 紫外分光光度法与丁二酮肟光度法、ICP-AES 法的结果有较好的一致性, 证明紫外光度法准确可靠, 可以满足分析要求。

4 结论

研究了紫外分光光度法测定高铼样品中铼的含量, 方法反应速度快, 准确度高, 钨、钼、钨、钨根等各类离子均不干扰铼的测定, 可用于各类高铼样品中铼的测定。

参考文献

- [1] 刘世友. 铼的应用现状与展望[J]. 稀有金属和硬质合金, 2000(140): 57-59.
- [2] 张成强, 张锦柱. 铼的分离富集研究进展[J]. 中国铝业, 2004, 28(1): 42-46.
- [3] 靳洪允. 稀散元素铼的分析进展[J]. 冶金分析, 2005, 25(5): 42-45.
- [4] 全国有色金属标委会. YS/T 502-2006 钨铼合金中铼的测定-丁二酮肟比色法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 全国有色金属标委会. YS/T 372.17-2006 贵金属合金元素分析方法-钨量和铼量的测定-钨酸重量法和硫脲分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 全国电子行业标委会. SJ 20963-2006 钨铼合金中铼含量的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [7] 高新华, 殷风艳. 用二元比例法测定钨铼合金中的钨和铼[J]. 冶金分析, 1994, 14(6): 28-31.
- [8] 任翠领, 陈兴国. 纳米材料在光度分析中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 32-39.
- [9] 姚喆, 冯振华, 柴成文, 等. 亚硝基 R 盐分光光度法测定合金钢中铼[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 61-64.
- [10] 于秀兰, 田松涛. 苯基荧光酮类显色剂在光度分析中的应用进展[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 31-38.

第四届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会

CIOAE 论坛和展会时间安排

一、会议日程: 11月9日-11月10日

二、展览时间: 11月9日-10日

三、论坛暨展览地点: 北京国际会议中心(北京市朝阳区北四环北辰东路8号)

CIOAE 展品范围

1、工业在线测量或监控系统:

在线气体分析仪器: 红外线气体分析器、半导体激光气体分析仪、紫外-可见分光光谱仪、顺磁式氧分析器、电化学式氧分析器、热导式气体分析器、过程气相色谱仪、微量水分仪、硫分析仪、烟气排放连续监测系统(CEMS)、大气自动监测站、工业质谱仪、检漏仪、可燃性或有毒性气体检测报警器、火灾监测报警系统等;

在线液体分析仪器: 工业水处理污水处理和排放水质监测、水质分析仪器、水质自动监测站等、工业电导仪、工业 pH 计、粘度计、密度计等;

2、环境监测仪器:

水质分析仪: COD、BOD、红外测油仪、溶解氧测定仪、TOC、氨氮测定仪、氰化物、余氯测定仪、离子检测仪、在线自动监测、水质分析仪、污泥检测仪、磷硅酸根监测、水毒性、总磷测定仪、大肠杆菌测定仪、总氮测定仪等;

气体检测仪: 尾气检测、烟气分析仪、红外气体分析、粉尘测定仪、气溶胶、氨气分析仪、甲醛分析仪、臭氧分析仪、TVOC、空气检测仪、在线自动监测系统;

3、取样和样品预处理系统:

微生物采样器、气体采样器、烟气采样器、粉尘采样器、颗粒物采样器、气体稀释仪、酸雨采样器、粒子计数器、粗、细颗粒物双道采样器、水质采样器及各种配件; 样品传输、样品处理和排放环节使用的各种管件、阀门、样品处理部件、分析小屋及各种安装材料;

4、其他: 标准气、标准液、化学试剂、传感部件及其他专用、配套部件等。

CIOAE 联系方式:

1、展览会组委会:

地址: 北京市西直门南小街国英1号723室

邮编: 100035

电话: 86-10-58561248 58561249

传真: 86-10-58561246

展览会邮箱: yj@lanneret.com.cn

联系人: 于健 13439755593

2、论坛组委会:

地址: 北京市海淀区中关村南大街甲8号威地科技大厦

12层 邮编: 100081

电话: 010-62121180 传真: 010-62121180

论文征集邮箱: cioae@vip.163.com

联系人: 范忠琪 13126699966

刘长宽 1380112090

曹乃域 18601143120