

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铯

王妍力, 罗明标*, 柯麟, 徐志良, 方小伟

(东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地, 江西 南昌 330013)

摘要: 砂岩型铀矿中铀的平均含量为 635 $\mu\text{g/g}$, 而铯的含量仅为 0.3 ~ 1.9 $\mu\text{g/g}$, 由于铯的含量低, 准确测定高含量铀矿样中的低含量铯仍是分析化学的一个难题。本文建立了电感耦合等离子体质谱法测定砂岩型铀矿中痕量铯的方法。样品经过氧化镁烧结, 热水浸提以及采用¹⁰³Rh 作内标元素等方式消除了铀、钼及其他基体元素对测定铯的干扰。在最佳条件下, 痕量铯的检出限可低至 0.12 ng/g, 回收率达 99.8%。本方法通过多种标准样品验证, 铯的测定值与标准值吻合, 对铯含量在 0.06 ~ 180.57 $\mu\text{g/g}$ 范围内的实际样品进行测定, 相对标准偏差均小于 1.5%, 能够满足砂岩型铀矿等高含量铀矿中痕量铯的测定需求。

关键词: 砂岩型铀矿; 铯; 烧结法; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: P619.14; O614.713; O657.63

文献标识码: B

铯是世界上最为稀散的金属之一, 其克拉克值为 7×10^{-10} , 在自然界中很少有铯的独立矿物, 它主要存在于各种硫化矿物和超基性岩类矿物中^[1-2]。近年我国地质工作者已探明, 新疆砂岩型铀矿床中富含具有开采价值的铯, 其含量为 0.3 ~ 1.9 $\mu\text{g/g}$, 但对于此类样品中低含量铯的测定还没有建立较为准确的分析方法^[3-4]。

目前国内外测定铯的方法主要有: ①电化学法, 其缺点是很多基体成分(钼、钨、铜、银、金)对测定铯有影响^[5]。②分光光度法, 是目前应用最为广泛的分析铯的方法, 通过使用新的萃取剂和新的吸附剂来提高灵敏度, 但是需要从干扰元素(钼、钨、铜)中先分离出铯, 该方法只适合较高含量铯的测定^[6-9]。③X 射线荧光光谱法, 该方法可以直接测定铯, 但是基体元素影响大和缺乏标准物质难以对结果进行校正, 也不适合微量铯的测定^[10]。④电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 具有检出限低(低至 10^{-12} 级)、线性范围宽、谱线简单、能同时测定多元素等优势^[10], 但对砂岩型铀矿中痕量铯的测定还没有开展系统的研究^[11-18]。

本文通过研究氧化镁烧结的熔样方法, 优化了 ICP-MS 测定铯的条件, 消除铀及其他基体元素的干扰以降低方法检出限等, 建立了快速、准确测定砂岩型铀矿中痕量铯的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Element 2 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo 公司)。仪器工作条件为: 射频电源功率 1217 W, 等离子气流量 16 L/min, 辅助气流量 0.69 L/min, 载气流量 1.01 L/min, 蠕动泵转速 15 r/min, 扫描次数 6 次, 驻留时间 20 ms, 质量分辨率 10000。

1.2 标准溶液与主要试剂

铯标准溶液: $\rho(\text{Re}) = 1 \mu\text{g/mL}$ 。

铯标准储备溶液: $\rho(\text{Re}) = 500 \text{ ng/mL}$, 用优级纯的高铯酸铵(NH_4ReO_4)配制。

铯标准工作溶液: 用铯标准储备液溶液采用逐级稀释法配制实验所需的标准工作溶液(溶剂介质为 5% 硝酸)。

铈内标溶液: $\rho(^{103}\text{Rh}) = 10 \text{ ng/mL}$, 用精密移液

收稿日期: 2016-03-03; 修回日期: 2016-07-08; 接受日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21361001); 东华理工大学省部共建核资源与环境国家重点实验室培育基地自主科研基金资助项目(Z201402)

作者简介: 王妍力, 在读硕士研究生, 主要从事环境分析化学研究。E-mail: 307080418@qq.com。

通讯作者: 罗明标, 博士, 教授, 主要从事环境分析化学研究。E-mail: mbluo@126.com。

枪移取铼标准溶液 1.0 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用 2% 硝酸定容,反复振荡使其充分混合均匀。

氧化镁(分析纯),硝酸(优级纯)。

实验用水:高纯水,电阻率为 18 MΩ·cm,美国 Membrapure Aquintus Instrument 制备。

1.3 实验方法

称取 0.2000 g(精确至 0.0001 g)样品于预先盛有 2.0 g 氧化镁粉末的 20 mL 瓷坩埚中,充分搅拌均匀后,再在其表面覆盖约 0.5 g 氧化镁,转移置于马弗炉中,在 650℃ 下保温 3 h 后取出。待瓷坩埚冷却后,用热水提取于烧杯中(用热水洗涤坩埚数次并倒入烧杯中),盖上表面皿,置于电炉上煮沸 10 min,取下趁热过滤。用定量滤纸以倾泻法过滤并清洗数次,滤液以 100 mL 烧杯承接,用超纯水冲洗残渣 4~5 次。取滤液用 5% 硝酸定容至 20 mL 左右,待测。

配制铼标准工作曲线,在选定的 ICP-MS 工作条件下,分别对工作曲线、空白溶液以及样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 试样分解方法的选择

选择 ICP-MS 测定分散元素铼的前处理方法很重要^[19]。常用的方法有氧化镁烧结法、密闭酸溶法、四酸(硝酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸)敞开+强氧化剂法。张艳等^[20]应用 ICP-MS 对钼矿石和铜矿石中的铼进行定量分析,从方法准确度、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,以及铼的三种不同伴生矿物对测量结果的影响等方面进行比较,指出氧化镁烧结法的准确度高,适合低含量样品的测定;密闭酸溶法适合高含量样品的测定;四酸敞开+强氧化剂法因采用了高沸点酸——高氯酸,使结果偏低。

本文针对砂岩型铀矿中痕量铼的特点,选用氧化镁烧结法分解试样。它的优点是能同时分解试样与分离大量杂质,包括分离试样中的大部分铀和钼元素,且不需通过复杂的分离富集。此时铼转化为高铼酸,易被水提取,因此滤液不浑浊,杂质干扰少^[21]。试样消解后,调整滤液酸度即可直接上机测试,简化了前处理操作过程,从而提高了铼的分析速度与测量结果的准确性。

2.2 工作曲线的制作

取配制好的 0.002、0.02、0.2、2、20、200 ng/mL 铼标准工作溶液检验仪器的检测范围,选择¹⁰³Rh 作

为内标元素。每个浓度的标准溶液计数值以扣除空白样品计数值后的结果表示,每个浓度标准溶液扫描 6 次,测定结果见表 1。在 0.002~200 ng/mL 范围内,不同梯度浓度的铼标准溶液的线性关系良好,线性回归方程为 $y = 26.19x - 6909.86$,线性相关系数 $R^2 = 0.99998$ 。

表 1 ICP-MS 测定铼的线性范围与计数值

Table 1 The linear range of ICP-MS determination and count value of rhenium

铼标准工作溶液浓度 (ng/mL)	¹⁸⁶ Re 计数值	相对标准偏差 (RSD, %)	铼标准工作溶液浓度 (ng/mL)	¹⁸⁶ Re 计数值	相对标准偏差 (RSD, %)
0.002	43.6	8.7	2	48282.3	0.4
0.02	469.4	2.7	20	491440.1	1.1
0.2	4785.3	0.9	200	5234455.2	1.4

2.3 方法检出限

应用 ICP-MS 检测时,仪器本底的浓度直接影响方法的检出限。独立测定全流程空白 6 份,得到标准偏差;仪器的灵敏度决定了本方法的检出限;最大称样量、最小定容体积决定了方法的测定下限。

根据检出限是三倍的标准偏差与仪器的灵敏度之比值,从而计算出本实验方法的检出限为 0.12 ng/g,低于文献^[22]报道的 ICP-MS 检出限(0.001~0.1 μg/L)。

2.4 方法精密度与回收率

称取 0.2000 g(精确至 0.0001 g)不含铼的硅酸盐标准物质(GBW07113),并添加 1 mL 浓度为 20 μg/mL 的铼标准溶液,按照前处理方法制备并平行 6 份,按照优化的实验条件进行测定。平行测定的铼标准溶液的相对标准偏差为 1.2%,方法回收率为 99.8%。

2.5 干扰的消除

2.5.1 前处理方法的选择

如前所述,本研究采用氧化镁烧结、热水提取的方法分解试样,砂岩型铀矿中 90% 以上的铀形成砂岩型沉淀且不被提取^[21],而铼形成高铼酸根阴离子全部转移到溶液中,实现了铼与铀的初步分离,另外烧结温度选择在 650℃,防止了低含量铼的挥发损失,更有利于痕量铼的准确测定。

2.5.2 内标元素的选择

本方法采用内标校正法。ICP-MS 分析过程中,随着分析样品数量的增多、分析时间的增加,基体效应以及分析管路的污染会使待测元素分析信号

产生漂移,通过加入内标元素来改善分析结果的精密度。所选择的内标元素的质量数和电离能与被测元素接近。结合样品的实际情况和待测元素与内标元素的质量数和电离能等内容,本方法选用内标元素 ^{103}Rh 的补偿作用来校正基体效应。

2.5.3 铀元素干扰的消除

含铼砂岩型铀矿中铀的含量比铼的含量高1000倍以上,必须充分考虑铀对测定铼的干扰情况。本文采用氧化镁烧结法使大量的铀沉淀。在实验过程中,试验了在同等浓度的铼溶液中加入高、低浓度的铀溶液的干扰情况,结果显示在选定的条件下,U/Re值不高于5000时铀对铼的测定没有产生影响。

2.6 方法准确度评价

2.6.1 国家标准物质分析

铼含量准确测定值的标准物质很少,而且没有含铼的铀矿石标样,本文选用钼矿石标准物质(GBW07238、GBW07239)进行测定,结果见表2。所测标准样品的分析结果与标准值基本一致。

表2 标准物质中铼含量的测定结果

Table 2 Determination results of rhenium in the standard samples

标准物质 编号	铼含量的测定值 ($\mu\text{g/g}$)	铼含量的标准值 ($\mu\text{g/g}$)	相对误差 (%)
GBW07238	0.34	0.35	-2.86
GBW07239	0.13	0.12	8.33

2.6.2 砂岩型铀矿样品分析

本文对8个新疆砂岩型铀矿样品进行检测,结果见表3,此方法可测出0.06~180.57 $\mu\text{g/g}$ 的铼,且相对标准偏差(RSD)均小于1.5%,表明本方法具有较高的精密度。

表3 矿样中铼含量的测定结果

Table 3 Determination results of rhenium in actual ore samples

样品编号	铼含量5次测量的平均值 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)
1	180.57	1.3
2	11.78	0.6
3	36.26	0.5
4	48.63	0.4
5	0.06	0.4
6	0.09	0.4
7	17.14	0.9
8	20.95	0.9

3 结论

本文建立了氧化镁烧结,ICP-MS测定砂岩型铀矿中痕量铼的分析方法。该方法采用氧化镁烧结的熔矿方式,以 ^{103}Rh 作为内标元素,消除了铀及其他基体元素的干扰,克服了以前测定铼方法灵敏度低而且需要采用复杂耗时的阳离子交换树脂、TBP萃淋树脂等分离富集手段的不足,解决了砂岩型铀矿中痕量铼测量不准确的难题。该方法的应用将为铼储量的确定及其综合回收提供了技术基础。

4 参考文献

- [1] 李红梅,贺小塘,赵雨,等.铼的资源、应用和提取[J].贵金属,2014(2):77-81.
Li H M, He X T, Zhao Y, et al. Resources, Application and Extraction Status of Rhenium [J]. Precious Metals, 2014(2):77-81.
- [2] 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.
Luo S X, Jiao S B. Research Progress on Separation and Determination Method of Rhenium in Geological Samples [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(2):22-27.
- [3] 梁波,沈宏伟,罗明标,等.铼的分析方法研究进展[J].江西化工,2014(3):76-80.
Liang B, Shen H W, Luo M B, et al. Research Progress on the Determination of Rhenium [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2014(3):76-80.
- [4] Evdokimova O V, Pechishcheva N V, Shunyaev K Y. Up-to-Date Methods for the Determination of Rhenium [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2012, 67(9):741-753.
- [5] Kolpakova N A, Gol L G. Determination of Rhenium in Mineral Raw Materials by Stripping Voltammetry [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2007, 62(4):377-381.
- [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,2011,1(3):46-49.
Zhou K, Sun B L, Li B, et al. Determination of High Level Rhenium Using UV Spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(3):46-49.
- [7] 周煜,谭艳山,朱利亚,等.硫脲光度法测定粗铼酸钾中铼时钼干扰的消除[J].冶金分析,2013,33(9):57-60.
Zhou Y, Tan Y S, Zhu L Y, et al. Elimination of the Interference of Molybdenum in Determination of Rhenium in Raw Potassium Rhenate by Thiourea Spectro-photometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(9):57-60.

- [8] 郑文英,李君,房勇,等. 硫氰酸钾光度法测定铜精矿冶炼污酸中铼[J]. 冶金分析,2015,35(9):68-72.
Zheng W Y, Li J, Fang Y, et al. Determination of Rhenium in Smelting Waste Acid of Copper Concentrate by Potassium Thiocyanate Spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis,2015,35(9):68-72.
- [9] 史谊峰,郑文英,房勇,等. 丁二酮肟分光光度法测定富铼渣中铼[J]. 冶金分析,2015,35(12):68-72.
Shi Y F, Zheng W Y, Fang Y, et al. Determination of Rhenium in Rhenium-rich Slag by Dimethylglyoxime Spectrophotometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (12):68-72.
- [10] 包生祥,王守绪,马丽丽,等. 行波管用钨铼合金中高含量铼的X射线荧光光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(3):460-462.
Bao S X, Wang S X, Ma L L, et al. X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of High Rhenium Content in Rhenium-Tungsten Alloys Used in Traveling Wave Tube [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2005,25(3):460-462.
- [11] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):46-52.
Feng X J, Qu T Y. The Latest Application Progress of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011,1(1):46-52.
- [12] 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,2013,3(3):27-29.
Ren Z H, Xia Z M, Li S Q. Determination of Rhenium in Molybdenum Ores by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2013,3(3):27-29.
- [13] 熊英,吴赫,王龙山. 电感耦合等离子体质谱法同时测定铜铅锌矿石中微量元素镓铟铊钨钼的干扰消除[J]. 岩矿测试,2011,30(1):7-11.
Xiong Y, Wu H, Wang L S. Elimination of Interference in Simultaneous Determination of Trace Ga, In, Ta, W and Mo in Copper, Lead and Zinc Ores by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(1):7-11.
- [14] Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. Applications of LA-ICP-MS in the Elemental Analyses of Geological Samples [J]. Chinese Science Bulletin,2013,58(32):3863-3878.
- [15] 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.
Cheng X H, Li W L. Determination of Rhenium in Molybdenum Ores and Molybdenum Concentrate by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2013,33(1):54-58.
- [16] Li J, Jiang X Y, Xu J F, et al. Determination of Platinum-Group Elements and Re-Os Isotopes Using ID-ICP-MS and N-TIMS from a Single Digestion after Two-stage Column Separation [J]. Geostandards & Geoanalytical Research,2014,38(1):37-50.
- [17] 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 Y, Wu Z, Dong Y N, et al. Determination of Rhenium in Copper-Lead-Zinc Ore by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Closed Decomposition and Cation Exchange Separation [J]. Metallurgical Analysis,2015,34(6):623-628.
- [18] Liu Y Y, Qi L, Gao J F, et al. Determination of Rhenium and Osmium by ICP-MS for Galena and Sphalerite [J]. Acta Geochimica,2015,35(1):43-49.
- [19] 黄小文,漆亮,高剑峰. 铼-钨同位素分析样品预处理研究进展[J]. 岩矿测试,2011,30(1):90-103.
Huang X W, Qi L, Gao J F. A Review on Sample Preparation in Re-Os Isotopic Analysis [J]. Rock and Mineral Analysis,2011,30(1):90-103.
- [20] 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 Y, Hao H, Luo H. 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.
- [21] 李亚男,王秀琴,尹金双. 砂岩型铀矿地质样品中铼的测定[J]. 铀矿地质,1997,13(5):304-309.
Li Y N, Wang X Q, Yin J S. Determination of Rhenium in Sandstone-type Uranium Deposits [J]. Uranium Geology,1997,13(5):304-309.
- [22] 邱朝辉,钟宏,曹占芳,等. 铼的分离分析方法研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2010,38(1):56-59.
Qiu Z H, Zhong H, Cao Z F, et al. The Latest Development of Rhenium Separation and Analysis Methods [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2010,38(1):56-59.

Determination of Trace Rhenium in Sandstone-type Uranium Deposits by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Magnesium Oxide Sintering

WANG Yan-li, LUO Ming-biao^{*}, KE Lin, XU Zhi-liang, FANG Xiao-wei

(State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resources and Environment, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: The average content of uranium in sandstone-type uranium deposits is 635 $\mu\text{g/g}$, whereas the content of rhenium is 0.3 – 1.9 $\mu\text{g/g}$. Because of low rhenium content, now precise determination of low Re in high U ores remains unresolved. In this study, a method for the determination of trace Re in sandstone-type uranium deposits by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry was developed. Samples were digested by MgO sintering, and were then extracted by hot water. ^{103}Rh was used as the internal standard element to eliminate the interferences of uranium, molybdenum and other matrix elements on Re. Under optimum conditions, the detection limit of trace rhenium is 0.12 ng/g, and the recovery is 99.8%. The method was validated by a variety of standard samples, the measured Re contents are in good agreement with the standard values. The relative standard deviation (RSD) is less than 1.5% for Re contents of 0.06 – 180.57 $\mu\text{g/g}$, which meets the requirement of determining trace Re in high U ores from sandstone type uranium deposits.

Key words: sandstone-type uranium deposit; rhenium; sintering method; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

本文引用格式: 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 Yan-li, LUO Ming-biao, 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. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.006.