

# 电感耦合等离子发射光谱法测定铼酸铵生产工艺浸出渣中的铼

杨晶丽, 尹文梅, 朱海燕, 艾新桥, 熊双鹰, 张 智

(广西金川有色金属有限公司 检测中心, 广西 防城港 538000)

[摘 要] 目前标准规定的《四苯砷氯盐酸重量法测定粗铼化合物中的铼》(YS/T836—2012)分析方法存在对样品适应性差、流程较长、成本高等问题,不利于指导生产。本文针对此问题,根据企业实际生产情况,研究出便利的浸出渣中铼的分析方法:加入硝酸 5 mL、溴饱和溶液 0.8 mL、盐酸 10 mL 对样品进行完全溶解;使用电感耦合等离子发射光谱仪在分析谱线为 Re227.52 nm 范围内进行检测分析。精密度试验和加标回收试验表明,该方法相对标准偏差 RSD 在 1.25%~3.45% 之间,加标回收率在 95.23%~102.22%,满足生产分析要求。另外,该方法还将检测时间从 8 h 缩短至 4 h,满足了工艺控制快速检测的要求,其所使用的化学试剂均为实验室常规试剂,检测成本低,具有较高的使用价值和推广价值。

[关键词] 铼;检测分析;铼酸铵;浸出渣;电感耦合等离子发射光谱法;完全溶解;检测时间;检测成本

[中图分类号] TF801+.3; TF841.8 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)06-0062-04

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.06.012

铼(Re)是一种具有较高价值的稀散元素,目前已逐渐成为一种重要的战略资源。因其特殊的电子构型,具有优良的耐磨性、延展性、耐高温及耐腐蚀等性能,全球 70% 的成品铼用于生产耐热耐腐合金,广泛应用于航空航天、机械制造、科技电子等高科技领域。铜冶炼废酸中含有微量的铼,国内外从铜冶炼废酸中回收铼的工艺主要有萃取法、离子交换法、化学沉淀法等<sup>[1-4]</sup>。化学沉淀法具有工艺简单、铼沉淀率高且环境友好等优势,被多数企业采用。

铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ )是铼主要的工业化合物之一,工业上生成的铼酸铵中常常含有一定的杂质,其杂质的种类及含量严重影响样品的纯度,因为铼酸铵中铼含量高低是判断样品纯度的重要指标。目前对于铼含量较低的铼测定方法有分光光度法、电感

耦合等离子发射光谱法等<sup>[6-7]</sup>,但其多在描述测定方式,对固体物料中铼的测定方法报导很少,特别是物料的前处理过程中铼的测定。

广西某公司采用化学沉淀法富集污酸中的铼,再通过湿法浸出-萃取综合工艺生产粗铼酸铵,经过提纯得高铼酸铵,生产过程中最后生成的浸出渣回炉处理。对生产过程中中间含铼物料中铼的检测分析原采用《四苯砷氯盐酸重量法测定粗铼化合物中的铼》(YS/T836—2012)分析方法进行测定,实践表明此检测方法对样品适应性差、流程较长、成本高,不利于指导生产。

本文针对该公司铼检测分析问题,根据实际生产情况,研究出便利的浸出渣中铼的分析方法:利用硝酸、溴饱和溶液和盐酸溶解样品,保证样品溶解完全不损失;利用 ICP-AES 灵敏度高、精密度好、标准曲线线性范围宽的特点,选择最佳仪器条件测定浸出渣中铼含量。实践表明该方法具有分析速度快、准确度高、操作简便等优点,适用于企业快速分析,具有较高的实用价值。

[收稿日期] 2021-06-12

[作者简介] 杨晶丽(1983—),女,云南玉溪人,本科,分析化学高级工程师,从事有色产品分析方面的技术工作。

[引用格式] 杨晶丽,尹文梅,朱海燕,等. 电感耦合等离子发射光谱法测定铼酸铵生产工艺浸出渣中的铼[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(6): 62-65.

## 1 国家标准中铼的检测分析方法及存在问题

### 1.1 铼分析现状

目前铼的分析方法主要有《钨铼合金中铼含量的测定方法》(SJ20963—2006)和《四苯砷氯盐酸重量法测定粗铼化合物中的铼》(YS/T836—2012)等<sup>[5,8-9]</sup>,本文提及到的浸出渣为铼酸铵生产工艺产生的中间产物,目前国家标准中对该类样品的分析方法并未涉及。

### 1.2 存在问题

标准 YS/T836—2012 推荐的方法需要在氨水介质中加入乙二醇四乙酸二钠溶液和四苯砷氯盐酸盐溶液进行沉淀,该方法适用 40%~90% 含铼样品的分析,但其用到的试剂四苯砷氯盐酸盐较为昂贵,且流程较长,不符合企业内部样品快速准确分析及成本控制的要求。

## 2 实验部分

### 2.1 检测样品

检测样品来源于广西某公司铼酸铵生产工艺中的浸出渣,主要成分含量见表 1。

表 1 浸出渣成分

序号	元素名称	含量
1	Cu	≤1%
2	Re	≤20%
3	Se	≤10%
4	Ag	≤100 g/t
5	Au	≤1 g/t

### 2.2 方法介绍及原理

根据浸出渣成分,选用硝酸、溴饱和溶液、盐酸进行溶解试验,考察在溶解过程中样品反应情况,确定溶解方法及试剂加入量。在稀硝酸介质中,于电感耦合等离子发射光谱仪选定条件下,测定试液中铼的浓度,按标准曲线法计算试料中的铼含量。

表 3 酸用量选择实验

组合方案	加入硝酸量/ mL	加入溴饱和溶液 的量/mL	加入盐酸的量/ mL	实验现象
方案 1	3~4	—	—	样品溶解不明显
方案 2	5~10	—	—	样品溶解激烈,但样品浑浊溶解不干净
方案 3	5	0.8	—	溴饱和溶液的加入反应很激烈,样品能完全溶解,但样品浑浊不透明
方案 4	5	0.8	8	样品逐渐清亮
方案 5	5	0.8	10	样品完全清亮

### 2.3 分析仪器及工作参数

分析仪器采用电感耦合等离子发射光谱仪(美国 Thermo ICAP6300),普通电热板。仪器工作参数见表 2。

表 2 热电 ICAP6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测量工作条件

工作参数	波长/ nm	RE 功率/ W	辅助 气流量/ L·min <sup>-1</sup>	观测 高度/ mm	试样 冲洗 时间/s	积分 时间/ s	泵速/ r·min <sup>-1</sup>
数值	227.52	1 150	0.75	12	20	10	50

### 2.4 主要试剂

- 1) 浓硝酸,浓度 1.41 g/mL,外购。
- 2) 浓盐酸,浓度 1.18 g/mL,外购。
- 3) 溴饱和溶液,外购。
- 4) 铼标准溶液,浓度 1.00 mg/mL,外购。
- 5) 铼标准储存溶液,浓度 0.10 mg/mL。配制方法:准确移取 10.00 mL 铼标准溶液(4)于 100 mL 的容量瓶中,加入 10 mL 浓盐酸,定容至刻度,摇匀。

6) 高纯液氩( $\omega > 99.999\%$ ),外购。

### 2.5 实验步骤

准确称取 0.500 0 g 的样品置于 500 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸(1.41 g/mL),1 mL 的溴饱和溶液,10 mL 的盐酸(1.18 g/mL)盖上表皿,于电热板上低温加热至固体颗粒溶解完全,取下,加入 10 mL 硝酸(1.41 g/mL)定容至 100 mL 的容量瓶中混匀,用 ICP-AES 测定铼含量。

随同试样做全流程空白试验,即在不加样品的情况下,按照样品分析的条件和步骤进行试验,再用此结果修正样品试验结果,以消除分析系统造成的误差,提高分析准确度。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 样品前处理方法

为了使测定结果更准确,在不损失铼的情况下,必须把样品完全溶解。按照实验方法,对浓硝酸、溴饱和溶液、浓盐酸用量进行实验,实验结果见表 3。

表3结果表明,单纯加入某一种酸都不能将浸出渣完全溶解,需将三种酸同时加入才能达到预期效果,方案5硝酸加入5 mL、溴饱和溶液加入0.8 mL、盐酸加入10 mL是比较理想的溶剂组合方案。

### 3.2 分析谱线的选择

仪器软件提供的分析谱线较多,为了使样品测定灵敏度更高、分析结果更可靠,配制了成分相匹配的合成样,选择 Re197.312 nm、Re204.908 nm、Re221.426 nm、Re227.52 nm 等分析谱线进行测定。结果发现:Re197.312 nm 周围受 As 谱线干扰,测定不理想;Re204.908 nm 处信噪比最弱,灵敏度最低,不满足分析要求;Re221.426 nm 周围受 Mo 和 Cu 谱线干扰;Re227.52 nm 处谱线干扰较弱,合成样最接近真值。因此测定样品选择分析谱线为 Re227.52 nm。

### 3.3 标准曲线绘制

准确移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 铼标准储存溶液(0.10 mg/mL)于一组 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 浓盐酸,定容混匀。此组标准溶液分别为 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mg/L,按照优化的工作参数,在 ICP-AES 上进行标准曲线绘制,工作曲线线性良好,相关系数  $r = 0.9998$ 。

### 3.4 仪器检出限

在仪器最佳工作条件下,连续进行 11 次空白试验测定,以 3 倍标准偏差计算仪器方法的检出限为 0.020 mg/kg。

### 3.5 精密度试验

按照实验方法步骤对样品进行平行测定 11 次,进行精密度试验,测定结果见表 4。试验表明方法相对标准偏差 RSD 在 1.25% ~ 3.45% 之间,精密度测定结果较好,满足生产分析需求。

表 4 精密度试验( $n = 11$ )

样品	铼测定结果/%				平均值/%	SD/%	RSD/%
	0.32	0.32	0.32	0.32			
浸出渣 1 <sup>#</sup>	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.0040	1.25
	0.31	0.31	0.32				
	0.66	0.64	0.66	0.67			
浸出渣 2 <sup>#</sup>	0.65	0.66	0.69	0.65	0.66	0.014	2.12
	0.66	0.68	0.66				
	0.80	0.82	0.80	0.87			
浸出渣 3 <sup>#</sup>	0.86	0.86	0.83	0.88	0.84	0.029	3.45
	0.85	0.84	0.88				

### 3.6 加标回收试验

为了考察本方法的准确度,分别在合成样中加入不同含量的铼,按照实验方法步骤进行回收率试验,测定结果见表 5。从试验结果可以看出加标回收率在 95.23% ~ 102.22%,满足分析要求。

表 5 样品加标回收试验

样品名称	样品中铼原值/mg	加标量/mg	测定值/mg	回收率/%
合成样 1 <sup>#</sup>	1.50	0.75	2.30	102.22
		1.50	2.95	98.33
		2.50	4.00	100.00
		3.00	4.55	101.11
合成样 2 <sup>#</sup>	3.25	2.00	5.00	95.23
		3.00	6.20	99.20
		5.00	8.30	101.82
		6.00	9.15	98.92

### 3.7 方法比对

将本法对浸出渣和合成样中的铼测定结果与《四苯砷氯盐酸重量法测定粗铼化合物中的铼》中的方法测定结果进行对比,如表 6 所示。表 6 表明,本方法测定结果更符合实际样品真值,对生产更具有指导意义;同时反应出重量法对低含量段样品不适应。分析时间从单批样品用时 8 h 缩减到 4 h,分析速率大幅度提升。

表 6 方法比对实验结果

样品	真值	本方法		四苯砷氯盐酸重量法	
		测定值/%	分析时间/h	测定值/%	分析时间/h
浸出渣 1 <sup>#</sup>	/	1.52	3.9	1.74	8.1
浸出渣 2 <sup>#</sup>	/	1.40	3.9	1.74	8.1
浸出渣 3 <sup>#</sup>	/	2.20	3.9	2.70	8.1
浸出渣 4 <sup>#</sup>	/	0.32	3.9	0.50	8.1
浸出渣 5 <sup>#</sup>	/	0.44	3.9	0.41	8.1
合成样 1 <sup>#</sup>	0.30	0.32	4.0	0.64	8.0
合成样 2 <sup>#</sup>	0.65	0.61	4.0	0.83	8.0
合成样 3 <sup>#</sup>	0.50	0.47	4.0	0.43	8.0
合成样 4 <sup>#</sup>	1.00	0.96	4.0	0.88	8.0

## 4 结论

本文创建了铼酸铵生产工艺副产物浸出渣中铼

的分析方法,该方法利用硝酸、溴饱和溶液和盐酸溶解试样,具有快速溶解样品且样品不损失的特点,具有一定的创新性。

1)溶解实验结果表明,在浸出渣溶解过程中只加硝酸不加其他试剂的情况下,样品溶解激烈,但样品浑浊溶解不干净;加入硝酸和溴饱和溶液进行样品溶解时,样品能完全溶解,但样品浑浊不透明;加入硝酸、溴饱和溶液和浓盐酸低温溶解,样品逐渐清亮,加入组合量为硝酸5 mL、溴饱和溶液0.8 mL、盐酸10 mL。

2)分析检测用电感耦合等离子发射光谱仪选定的分析谱线为Re227.52 nm。

3)精密度试验和加标回收试验表明,该方法相对标准偏差RSD在1.25%~3.45%之间,精密度测定结果较好,满足生产分析需求;加标回收率在95.23%~102.22%,满足分析要求。

4)从整体试验流程看,该方法能快速提高检测效率,与《四苯砷氯盐酸重量法测定粗铼化合物中的铼》检测方法相比,时间从8 h缩短至4 h,满足了工艺控制快速检测的要求。另外,该方法所使用的化学试剂均为实验室常规试剂,大幅度降低检测成本。

实践表明,采用硝酸、溴饱和溶液和盐酸溶解浸出渣,再通过电感耦合等离子发射光谱仪测定试液中铼的方法实验结果可靠,且时间短、成本低,适用于铼酸铵生产过程中产生的各类含铼物料中铼的快速检测,具有较高的使用价值和推广价值。

#### [参考文献]

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第一册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991:784-799.
- [2] 吴贤,李来平,张文钰,等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报,2008,24(11):67-69.
- [3] 袁立奋. 现代难熔金属和稀散金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 周令治,陈少春. 稀散金属提取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [5] 信息产业部电子第四研究所. 铼合金中铼含量的测定方法: SJ20963—2006[S]. 2006.
- [6] 张磊,李波,孙宝莲,等. 电感耦合等离子发射光谱标准化加入法测定钨精矿及烟道灰中的铼[J]. 分析化学,2011,39(8):1291-1292.
- [7] 程秀花,黎卫亮. 电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钨精矿中铼[J]. 冶金分析,2013,33(1):54-58.
- [8] 全国有色金属标准化技术委员会. 高铼酸 YS/T836—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [9] 郭俊梅,李锬,贺小塘,等. 四苯砷氯盐酸盐重量法测定粗铼化合物中铼[J]. 冶金分析,2016,36(11):29-33.

## Determination of rhenium in leaching residue of ammonium rhenium production process by inductively coupled plasma atom emission spectrometry (ICP-AES)

YANG Jing-li, YIN Wen-mei, ZHU Hai-yan, AI Xin-qiao, XIONG Shuang-ying, ZHANG Zhi

**Abstract:** The rhenium determination method stipulated in the industrial standard “Determining Rhenium in Crude Rhenium Compounds Using the Tetraphenylarsonium Chloride Hydrochloride Hydrate Method” (YS/T836—2012) is low in samples adaptability, long in process flow, and high in costs, hence not favorable for guiding production. To address this issue, a convenient rhenium assay method has been developed based on the actuality of plant operation: first dissolve the sample completely with 5 mL of nitric acid, 0.8 mL of saturated bromine solution and 10 mL of hydrochloric acid; then analyze the sample using ICP-AES at Re227.52 nm. Precision testing and spike-and-recovery experimentation indicates that the ICP-AES method produces a relative standard deviation (RSD) between 1.25% and 3.45% and a spiked recovery between 95.23% and 102.22%, which meet the assay requirements. In addition, the ICP-AES method can reduce the testing duration from 8 h to 4 h, meeting the process requirement for rapid testing, and all the testing reagents are conventional and readily available, hence low in testing costs. The method is thus recommended for promotion.

**Key words:** rhenium; assay and analysis; ammonium rhenate; leaching residue; ICP-AES; complete dissolution; testing duration; testing costs