

地质样品中痕量铼的异戊醇萃取研究

苟体忠^{1,2}, 钟宏¹, 漆亮¹, 冷成彪^{1,2}, 吴孔文^{1,2}, 任涛^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 研究从硝酸、硫酸和盐酸介质中用异戊醇萃取 Re(VII) 的过程, 探讨了酸浓度和萃取剂用量对萃取率的影响。紫外-可见光谱证实了异戊醇萃取 Re(VII) 为离子缔合体系的阴离子交换反应。用同位素稀释法结合电感耦合等离子体质谱仪对黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿和橄辉岩等地质样品中的痕量 Re 进行了准确测定。以橄榄岩国际标样 (CCRMP, WPR-1) 为监控样品, 5 次重复分析的平均结果 (10.67 ng/g) 与文献报道的分析结果 (10.83 ng/g) 一致。对黄铜矿单矿物样品中的 Re 进行分析, 5 次重复分析的相对标准偏差为 1.03%。

关键词: 异戊醇; 铼; 萃取; 地质样品

中图分类号: O614.713; TL817 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2009)09-1027-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2009.09.008

Study on Extraction of Rhenium with Isoamylol and Its Application in Geological Samples

GOU Ti-zhong^{1,2}, ZHONG Hong¹, QI Liang¹, LENG Cheng-biao^{1,2}, WU Kong-wen^{1,2}, REN Tao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Extraction process of rhenium (VII) from the media of nitric, sulfuric and hydrochloric acids using isoamylol was studied. Effect of types and concentrations of acids, and volume of extraction reagent on extraction yield of rhenium was discussed. The extraction mechanism of rhenium (VII) was proved to be an anion exchange reaction by UV-Vis spectra. A method for the determination of trace rhenium in geological samples, such as pyrite, chalcopyrite, magnetite and rock, using isotope dilution-inductive coupled plasma mass spectrometry was developed. This method was verified by analyzing the international reference material (CCRMP, WPR-1) and the analysis results were in good agreement with the value reported by Meisel and Moser. RSD ($n=5$) for Re content in chalcopyrite sample was 1.03%.

Key words: isoamylol; rhenium; extraction; geological sample

铼(Re)是分散性元素之一,在地球化学研究中,痕量Re的信息十分重要。特别是在Re-Os同位素定年中,需要准确测定Re含量。目前国内外对痕量Re的分离方法主要使用阴离子交换树脂分离^[1-2]、三苄基胺的氯仿溶液萃取^[3]、丙酮萃取^[4-6]。上述方法均存在缺点,如:阴离子交换树脂价格昂贵,且阴离子交换树脂为一次性使用,分析成本较高;丙酮萃取法试剂用量较大,可能会增加流程空白。而使用异戊醇萃取法具有价格便宜、试剂用量少、操作简单等优点。为此,本文探讨了异戊醇萃取Re的实验条件,并对萃合物进行了紫外-可见光谱分析,推导出了异戊醇萃取Re的反应机理。该方法已用于磁铁矿、黄铜矿和岩石等样品中痕量Re的测定,获得较好的测试数据。

收稿日期: 2009-04-12; 修回日期: 2009-06-24

基金项目: 中国科学院知识创新工程方向性资助项目(KZCX2-YW-136, KZCX2-YW-111); 国家自然科学基金资助项目(40873028); 中国科学院“百人计划”资助项目

第一作者: 苟体忠(1981-), 男, 贵州遵义人, 博士研究生

通讯作者: 钟宏, Tel: 0851-5891820, E-mail: zhonghong@vip.gyig.ac.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 8485 紫外-可见光谱仪；电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(仪器参数见文献[7])；快速混匀器(SK-1, 国华电器)；Carius 管：一种耐高温高压的厚壁高硼玻璃安瓿瓶，主体部分长 20 cm、内径 1.3 cm、外径 1.9 cm，细颈部分长 6 cm、内径 0.7 cm、外径 1 cm。

^{185}Re 稀释剂(含 Re 61.09 ng/g, 2% HNO_3 溶液, 同位素丰度 ^{185}Re 94.04%, ^{187}Re 5.96%, 相对原子质量 185.06); NH_4ReO_4 标准溶液(含 Re 20 mg/L 的水溶液); 氢氟酸、硫酸、异戊醇(3-甲基-1-丁醇)(优级纯); 硝酸、盐酸(MOS 纯); 氨水、正己烷(分析纯); 以上化学试剂均为上海国药集团化学试剂有限公司产品; 实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

回收率实验：准确量取 0.100 mL 20 mg/L NH_4ReO_4 标准溶液(1.5 mol/L HNO_3 介质)于 15 mL 试管中，加入 1 mL 异戊醇，于快速混匀器上振荡 5 min，静置，待完全分层后，用移液器将有机相转移到另一支试管中，然后再向溶液中加入 1 mL 异戊醇，重复上述操作，将 2 次萃取后的溶液合并，再用 2 mL 1.5 mol/L 的 HNO_3 分 2 次洗涤有机相。然后用 8 mL 28% (质量分数)氨水将 Re(VII)反萃回水相并弃去有机相，溶液转入 33 mL PFA 瓶中，并于电热板上以 120 °C 加热蒸干，最后用 5% 的 HNO_3 溶解并转移到比色管中，再稀释至 10 mL。然后再量取 0.100 mL 20 mg/L NH_4ReO_4 标准溶液于另一支比色管中，用 5% 的 HNO_3 稀释至 10 mL，再用 ICP-MS 测定 Re 强度。利用萃取溶液中 Re 的强度与标准溶液中 Re 的强度比，可求得回收率。

实际样品 Re 含量测定：称取 0.100 0~2.000 0 g 粉末样品以及 0.100 0~2.000 0 g ^{185}Re 稀释剂，通过长颈漏斗加入到 Carius 管中，再加入 3 mL 12 mol/L HCl 和 9 mL 16 mol/L HNO_3 于 Carius 管中。然后将 Carius 管放入装有半杯冰水的烧杯中，15 min 后，用煤气-氧气火焰将 Carius 管细颈部分封好。待回温后，放入两端有螺旋帽的不锈钢套管内，螺帽上有孔，以供爆炸时泄压。轻放套管入鼓风烘箱内，逐渐升温到 230 °C，保温 10 h。Carius 管放入冰箱中冷冻 1 h，用金钢锉在 Carius 管细颈部分刻痕，掰掉端头。将溶液转入 15 mL 离心管中并离心 5 min，上层清液转入 33 mL PFA 瓶中于电热板上以 120 °C 加热蒸干，用 2 mL 1.5 mol/L HNO_3 溶解残渣。按回收率实验萃取流程分离和测定 Re，并采用同位素稀释法公式计算 Re 含量(详见文献[5])。

2 结果与讨论

2.1 酸及酸度对萃取率的影响

在纯的异戊醇和 20 mg/L NH_4ReO_4 的条件下，研究了 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HCl 3 种介质对萃取率的影响，结果见图 1。由图 1 可知，酸介质及浓度的选择对萃取率的影响较大。选择 1.5 mol/L HNO_3 介质时，萃取率最高。

2.2 异戊醇体积分数对萃取率的影响

以正己烷为溶剂，将异戊醇配成体积分数分别为 25%、50%、75%、100% 的溶液。采用上述方法分别对标准溶液进行萃取，结果表明，随着异戊醇体积分数的增加，萃取率逐渐增加，当异戊醇体积分数为 100% 时，萃取率最高。

2.3 萃取剂用量对萃取率的影响

在 1.5 mol/L HNO_3 条件下，对 4 份等量标准溶液(0.100 0 g 20 mg/L NH_4ReO_4) 分别用 1、2、3 和 4 mL 异戊醇分 2 次萃取分离和测定，随着异戊醇体积的增加，萃取率逐渐增加，当异戊醇体积为 4 mL 时，萃取率大于 90%。

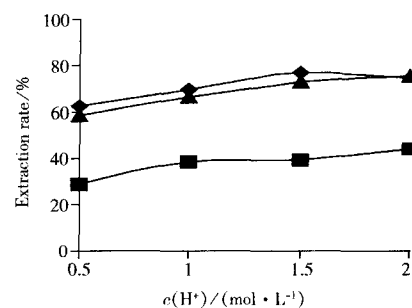


图 1 不同酸体系及 H^+ 浓度对萃取率的影响
Fig. 1 Effect of different system of acids and concentration of H^+ on the extraction rate
◆ HNO_3 , ■ HCl , ▲ H_2SO_4

2.4 反萃取

采用上述流程对 Re 进行萃取后,分别向有机相中加入 2、4、6 和 8 mL 28% (质量分数)的氨水对 Re 进行反萃取,结果表明,随着氨水体积的增加,反萃率逐渐增加。当氨水体积为 8 mL 时,反萃率最高。

2.5 干扰元素与基体元素的分离效果

以橄榄岩标样(CCRMP, WPR-1)为研究对象,考察了异戊醇对基体元素和干扰元素的分离效果。采用“1.2”分析流程,将反萃取后的溶液蒸干,用 2 mL 5% HNO₃ 溶解残渣,并将溶液转移到 15 mL 比色管中,加 0.2 mL 500 ng/g Rh 为内标并稀释至 10 mL 在 ICP-MS 上测定其组成,结果见表 1。由表 1 可见,除 Cr、Cu、Zn 和 Ba 含量略高外,其它元素的含量都很低,尤其是 W、Yb、Er 等干扰元素均低于检出限。分析结果表明异戊醇萃取 Re 的分离效果较好。

表 1 萃取溶液中的元素组成
Table 1 Composition of elements in extraction solution $w/(ng \cdot g^{-1})$

Element	Content	Element	Content	Element	Content	Element	Content
Li	0.043 5	As	0.142 7	Ag	0.021 0	Hf	0.000 4
Sc	0.011 4	Rb	0.014 7	Cd	0.005 4	Ta	0.131 7
V	0.377 5	Sr	0.148 5	In	0.000 2	Tl	0.030 5
Cr	36.85	Y	0.001 3	Sn	0.105 5	Pb	0.052 5
Ni	0.08	Zr	0.024 2	Sb	0.020 2	U	0.000 2
Cu	3.37	Nb	0.000 9	Cs	0.001 5	Er	-
Zn	2.08	W	- *	Ba	1.78		
Ca	0.000 2	Yb	-	Ce	0.005 5		
Ge	0.000 9	Mo	0.040 4	Gd	0.000 1		

* below the detection limit

2.6 实际样品 Re 的萃取率

以橄榄岩标样(CCRMP, WPR-1)为实际样品考察 Re 在实际样品中的萃取率。准确称取 1.000 0 g 样品,在不加入¹⁸⁵Re 稀释剂的情况下,对样品中的 Re 进行萃取分离,将含 Re 萃取溶液蒸干,并加入适量¹⁸⁵Re 稀释剂及 4 mL 王水,加盖,于电热板上以 170 °C 加热 6 h。打开 PFA 瓶并将其蒸干,用 5% HNO₃ 溶解,在 ICP-MS 上测定 Re。结果表明,有机相中 Re 的含量为 6.67 ng/g,根据本次标样分析的平均值(10.67 ng/g,见表 2)计算得到 Re 的萃取率为 62%。

2.7 地质样品中痕量 Re 的分析测定

分别测定了黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿以及橄榄岩样品中的 Re 含量(见表 2)。结果表明,国际标样(CCRMP, WPR-1)5 次重复分析的平均值(10.67 ng/g,相对标准偏差为 1.70%)与 Meisel 等^[10]的分析结果(10.83 ng/g)吻合较好。对黄铜矿样品中的 Re 进行分析,在取样量相差近 10 倍的条件下,5 次重复分析的平均结果为 198.38 ng/g,相对标准偏差为 1.03%。此外,0.250 0 g 黄铁矿、磁铁矿以及橄榄岩等样品 2 次重复分析的结果吻合较好。结果表明,方法重复性好,数据准确可靠。0.250 0 g 地质样品即可满足痕量 Re 的分析要求。

表 2 地质样品中痕量 Re 的测定
Table 2 Determination results of trace rhenium in geological samples

Sample	Sample type	Data source	Mass m/g	Re content $w/(ng \cdot g^{-1})$	Average $\bar{w}/(ng \cdot g^{-1})$	RSD $s_r/\%$
Reference material (CCRMP, WPR-1)	Peridotite	This study	1.001 9	10.65	10.67	1.70
			2.000 0	10.76		
			2.006 8	10.86		
			2.039 6	10.68		
			2.008 0	10.38		
		a		10.83		
HZK411-166	Olivine clinopyroxenite	This study	0.250 8	1.51	1.50	
			0.251 3	1.50		
DHS-0636B	Pyrite	This study	0.250 4	0.42	0.44	
			0.250 5	0.46		

(续表2)

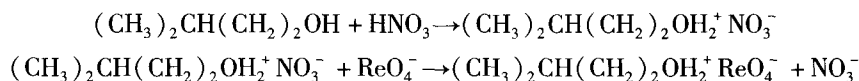
Sample	Sample type	Data source	Mass m/g	Re content $w/(ng \cdot g^{-1})$	Average $\bar{w}/(ng \cdot g^{-1})$	RSD $s_r/\%$
YLP-0802	Chalcopyrite	This study	0.125 2	197.81	198.38	1.03
			0.251 7	201.59		
			0.252 0	195.96		
			0.500 5	198.40		
			1.002 2	198.14		
DHS-0802	Magnetite	This study	0.251 2	22.36	22.44	
			0.251 2	22.53		

a. obtained from reference [10]

2.8 萃取机理分析

异戊醇萃取 $Re(VII)$ 可能存在 2 种萃取机理: 氢键缔合机理和离子缔合机理(阴离子交换反应)。若萃取反应为氢键缔合机理, 则 ReO_4^- 中的 n 电子与极性的异戊醇形成氢键, 使 n 电子基态能量降低, 激发态与基态间的能量差变大, 吸收谱带的 λ_{max} 发生紫移^[8]。

采用紫外-可见光谱对萃合物进行了研究, 分别比较了水相 NH_4ReO_4 和萃合物的谱图(见图 2), 结果发现水相中 NH_4ReO_4 的 λ_{max} 为 206 nm, 而萃合物 λ_{max} 为 234 nm, 萃合物 λ_{max} 红移了 28 nm。萃合物的最大吸收峰波长红移是因为电子的离域程度加大^[9]。该结果说明异戊醇萃取 $Re(VII)$ 不是以氢键缔合的形式进行, 而是以离子缔合的形式进行, 即与 $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OH_2^+$ 结合的 NO_3^- 和样品溶液中的 ReO_4^- 交换而完成萃取, 其交换过程可用下式表示:



3 结论

本文在 1.5 mol/L HNO_3 介质中, 以 4 mL 异戊醇分 2 次萃取, 再用 8 mL 28% 氨水反萃取, 获得实际样品中 Re 的回收率大于 60%; 紫外-可见光谱分析证实了异戊醇在 HNO_3 介质条件下, 其萃取机理为离子缔合体系的阴离子交换反应; 方法适用于黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿和岩石等地质样品中痕量 Re 的分析, 且具有操作简单、试剂用量少、价格便宜等优点, 便于在大多数实验室推广。

参考文献:

- [1] MORGAN J W, GOLIGHTLY D W, DORRZAPF J A F. Methods for the separation of rhenium, osmium and molybdenum applicable to isotope geochemistry[J]. *Talanta*, 1991, 38(3): 259-265.
- [2] MORGAN J W, WALKER R J. Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations[J]. *Anal Chim Acta*, 1989, 222(2): 291-300.
- [3] WALKER R J. Low-blank chemical separation of rhenium and osmium from gram quantities of silicate rock for measurement by resonance ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1988, 60(11): 1231-1234.
- [4] 杜安道, 赵敦敏. 铼-钨定年法中碱熔分解样品方法的改进[J]. *岩矿测试*, 2002, 21(2): 100-104.
- [5] 杜安道, 何红蓼. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. *地质学报*, 1994, 68(4): 339-347.
- [6] 杜安道, 赵敦敏. Carius 管溶样-负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 247-252.
- [7] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 等. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量[J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 667-674.
- [8] 张正奇, 黄杉生, 陈贻文, 等. 分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 249-278.
- [9] 冯彦琳, 王靖芬. N7301 萃取钼的研究[J]. *有色金属*, 1998, 50(1): 76-79.
- [10] MEISEL T, MOSER J. Reference materials for geochemical PGE analysis: new analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials[J]. *Chem Geol*, 2004, 208(1/4): 319-338.

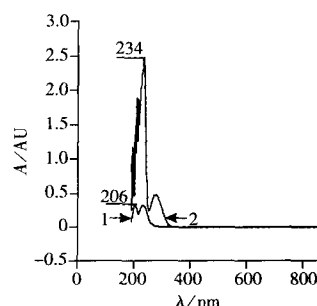


图2 ReO_4^- 的紫外-可见光谱
Fig. 2 UV-Vis spectra of ReO_4^-

1. UV-Vis spectra of ReO_4^- in aqueous phase;
2. UV-Vis spectra of ReO_4^- of complex