

文章编号:1005-6157(2011)01-032-4

安徽省金寨县沙坪沟钼矿中贵重 分散元素铼的分析

宋如晟, 钟 鸣, 涂建球

(安徽省地质矿产勘查局313地质队, 安徽 六安 237010)

摘 要: 采用 $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-CaO}$ 混合熔炉, 达到完全分解辉钼矿和其它难溶矿的目的, 干扰元素经两次沉淀分离消除, 利用高铼酸根对碲酸还原产生催化极谱波, 进行碲加入量和和干扰元素的试验, 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Te}$ 底液催化极谱法, 在JP-2D极谱仪上中辉钼矿痕量的铼, 收到满意效果。解决了地勘一线实验室无ICP-MS等大型设备测定辉钼矿中分散元素铼

关键词: 铼; 辉钼矿; 催化极谱法

中图分类号: P618.65; P618.87

文献标志码: A

0 引言

铼是一种贵重的高度分散元素, 地壳中平均含量 $1 \times 10^{-7}\%$, 熔点 3180°C , 是高熔点金属之一, 用来制造电灯丝、人造卫星和火箭的外壳、航空发动机叶片、陀螺仪、核子反应堆的防护板等。铼核外电子排布: 2, 8, 18, 32, 13, 2, 外围电子排布: $5d^5 6s^2$, 其特殊的电子构形, 具有硬度大、耐腐蚀、耐磨的特性, 其化合物具有优异的催化活性, 化学上用做催化剂。目前发现铼的独立矿物非常少(1992年底俄两大专业研究所通过对伊图鲁普岛(日称为择捉岛)库德里亚维火山的考察报道: 俄国家有色金属科研所的专家在火山区内发现了储量丰富的纯铼矿, 成为世界上首处纯铼矿^[1]), 我国迄今只查明有辉铼矿和铜铼硫化矿物, 而多以微量伴生于钼、铜、铅、锌、铂、铍、钇、铌等矿物中, 具有经济价值的含铼矿物为辉钼矿, 一般辉钼矿中铼的含量在0.001%~0.03%之间, 钼精矿中一般含铼较高。生产铼的主要原料是钼冶炼过程的副产品, 从某些铜矿、铂族矿、铌矿甚至闪锌矿的冶炼烟尘和渣中以及处理低品位钼矿的废液中都可以回收铼。

安徽省金寨县沙坪沟发现特大钼矿, 估算钼金属资源量约 $50 \times 10^4\text{t}$ 以上, 含钼平均品位 $>0.2\%$, 改

写了大别山东段无大矿的历史。该矿有望成为中国的Climax(位于美国科罗拉多州丹佛西南约100km, 是世界已开采钼矿中产量最大的矿山)。

313地质队实验室现已承担该矿区1万余件钼矿石的分析, 该钼矿为斑岩型钼矿, 在分析测试Mo的同时, 利用我室现有的JP-2极谱仪, 进行了碲加入量和和干扰元素的试验, 采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Te}$ 底液催化极谱法测定矿石中痕量的铼, 收到满意效果。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

JP-2型示波极谱仪成都仪器厂

参比电极饱和甘汞电极

1.2 主要试剂

Re标准溶液国家标准溶液GSBG62064-90(7501) $1000 \mu\text{g/ml}$, 分取溶液逐级稀至 $1 \mu\text{g/ml}$ (1% H_2SO_4 介质)。

Te溶液 $25 \mu\text{g/ml}$ 称0.0500g碲粉于烧杯中, 加 HNO_3 10ml溶解, H_2SO_4 10ml水浴蒸至5ml, 水吹杯壁, 蒸至冒烟, 再水吹杯壁, 蒸至冒烟, 赶净 HNO_3 。移入2000ml容量瓶中, 用水稀至刻度摇匀。

Na_2O_2 优级纯

CaO分析纯

Na_2CO_3 分析纯

3mol H_2SO_4

收稿日期: 2011-01-11

作者简介: 宋如晟(1963-), 男, 安徽潜山人, 高级工程师, 现主要从事岩石矿物分析测试和管理工作。

20%Na₂SO₄溶液
1+1H₂SO₄
20%抗坏血酸溶液
0.1%二苯胍
20%硫酸羟胺
其他试剂分析纯

1.3 实验步骤

1.3.1 工作曲线

分取0.0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、5.0、7.5、10.0 μg Re标准溶液于100ml容量瓶中,加入20%Na₂SO₄溶液10ml、55 μg 碲溶液、1+1H₂SO₄40ml、20%抗坏血酸溶液7ml、0.1%二苯胍2ml,摇匀,放5min。加20%硫酸羟胺5ml,用水稀至刻度摇匀,极谱导数部分,起始电位-0.70V时测定。绘制标准曲线。

1.3.2 样品分解

准确称取1.0000g样品,置于刚玉坩埚中,加入2gNa₂O₂,搅拌均匀后覆盖2gCaO。置于已升温至700℃的马弗炉中熔融15分钟,冷却,用水提取,煮沸数分钟,滤液过滤至100ml烧杯中,用3molH₂SO₄

中和至近中性,加入2gNa₂CO₃蒸发至20ml,过滤至100ml容量瓶中(洗至约30ml体积),加入20%Na₂SO₄溶液10ml、55 μg 碲溶液、1+1H₂SO₄42ml、20%抗坏血酸溶液7ml、0.2%二苯胍2ml,摇匀,放5min。加20%硫酸羟胺5ml,用水稀至刻度摇匀待极谱测定。

2 结果与讨论

2.1 溶矿方法的选择

Re几乎不溶于HCl和HF,在氧化性很强的酸作用下生成高铼酸,Re的氧化物均易溶于含NaOH(NH₄OH)的H₂O₂溶液中生成高铼酸盐,辉钼矿及其它难溶矿物可用碱性熔剂(Na₂O₂、NaOH、NaNO₃)等熔融分解^[2]。根据本矿区Mo含量(2-10)mg/g,另含有少量Cu特点,选用:钢玉坩埚(降低空白),2gNa₂O₂-2gCaO拌匀,700℃熔融15min。干扰元素经沉淀分离和CaSO₄与CaCO₃共沉淀消除。

2.2 Te用量的试验

取16只容量瓶,加入2 μg Re和不同量的Te,其它试剂不变,测定极谱波高,确定碲最佳加入量(表1)。

表1 碲用量的试验结果表
Table 1 Tellurium addition test results

序号	100ml碲加入量 μg	波高(0.4~0.6倍)	最佳加入量
1	5	4.1	
2	10	5.8	
3	15	7.0	
4	20	7.9	
5	25	8.8	
6	30	10.5	
7	35	12.4	
8	40	14.1	
9	45	16.3	
10	50	18.0	
11	55	19.9	最佳加入量
12	60	20.1	
13	70	20.3	
14	80	20.6	
15	90	20.8	
16	100	20.8	

2.3 二苯胍用量的试验(表2)

2.4 干扰元素试验

加入1 μg Re和不同量的其它元素,测定条件不变,Re回收率见表3。

2.5 检出限试验

在仪器最佳条件下,用空白溶液连续测定12

次,以3倍标准偏差计算检出限:0.05 μg/100ml(表4)。

2.6 准确度和精密度试验

3 结语

实验结果表明,采用Na₂O₂-CaO混合熔炉,达

表2 二苯胍用量的试验结果表
Table 2 Diphenylguanidine use level test results

序号	0.1%二苯胍(ml)	波高	最佳加入量
1	0.5	17.4	最佳加入量
2	1.0	18.2	
3	1.5	19.1	
4	2.0	19.8	
5	2.5	19.9	
6	3.0	20.1	

表3 干扰元素试验结果表
Table 3 Interference element test results

序号	干扰元素/加入量 μg	Re(μg)	Re回收率%
1	Cu/100	0.95	95
2	Cr/100	0.98	98
3	W/10	1.0	100
4	V/100	0.98	98
5	Bi/100	0.99	99
6	As/10	0.96	96
7	Mo/1000	0.98	98
8	Mn/100	0.99	99

表4 准确度和精密度试验结果表
Table 4 Accuracy and precision test results

标准物质编号	标准值 [$\omega(\text{Re})/10^{-6}$]	本法8次测定平均值 [$\omega(\text{Re})/10^{-6}$]	RSD%
GBW07238	0.35	0.34	3.14
GBW07239	0.12	0.13	5.81
GBW07285	31.2	31.	0.56

到完全分解辉钼矿和其它难溶矿的目的,干扰元素经两次沉淀分离消除,利用高铈酸根对碲酸还原产生催化极谱波,铈在0.05~100 $\mu\text{g}/100\text{ml}$ 范围内浓度与波高呈线形关系。试验了碲和二苯胍的最佳加入量,常见伴生元素的干扰情况,方法准确度和精密度满足要求,能够测定矿石中0.00005%~0.01%的铈,解决了地勘一线实验室无ICP-MS等大型设备测定辉钼矿中分散元素铈的问题。

参考文献:

[1] 新浪网.日俄领土争端增变数 俄在争议岛屿发现战略金属[EB/OL].(2006-09-18)[2010-08-02]
<http://mil.news.sina.com.cn/2006-09-18/2257399105.html>.
[2] 岩石和矿石分析规程编写组.岩石和矿石分析规程[M].西安:陕西科学技术出版社,1993,257~258.
[3] 靳洪允.稀散元素铈的分析进展[J].冶金分析,2005,(10):P42~45.

ANALYSIS OF PRECIOUS DISPERSED ELEMENT
RHENIUM IN THE SHAPINGGOU MOLYBDENUM ORE
DEPOSIT, JINZHAI COUNTY, ANHUI PROVINCE

SONG Ru-sheng, ZHONG Ming, TU Jian-qiu

(Lab of No.313 Geological Party of Bureau of Geology and Mineral Exploration of Anhui Province, Lu'an, Anhui 237010, China)

Abstract: Na_2O - CaO mixture smelter was used to fully decompose molybdenite and other insoluble ores. Interference elements were deposited twice to be separated and removed. Catalytic reduction polarographic wave produced by ReO_4^- in presence of telluric acid was used to perform the test on tellurium addition and interference element. H_2SO_4 - Na_2SO_4 -Te base solution catalytic polarographic method was applied to determine trace rhenium in molybdenite using JP-2D polarograph, giving satisfying result.

Keywords: rhenium; molybdenite; catalytic polarographic method