

肖玉芳, 吉义平, 任小荣, 等. 逆王水微波消解 8-羟基喹啉沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿石中的铼[J]. 岩矿测试, 2023, 42(5): 915-922. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310108.

XIAO Yufang, JI Yiping, REN Xiaorong, et al. Determination of Rhenium in Tungsten and Molybdenum Ore by ICP-MS with Lefort Aqua Regia Microwave Digestion and 8-hydroxyquinoline Precipitation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(5): 915-922. doi: 10.15898/j.ykcs.202307310108.

## 逆王水微波消解 8-羟基喹啉沉淀-电感耦合等离子体质谱法测定钨钼矿石中的铼

肖玉芳<sup>1</sup>, 吉义平<sup>1</sup>, 任小荣<sup>1</sup>, 陈芝桂<sup>1</sup>, 董学林<sup>1,2,3\*</sup>, 张秦锋<sup>1,2,3</sup>

(1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034;

2. 资源与生态环境地质湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430034;

3. 自然资源部稀土稀有稀散矿产重点实验室, 湖北 武汉 430034)

**摘要:** 铼在地壳中的丰度低且分散, 多伴生于钨钼矿中, 现有方法常采用碱熔富集, 流程长且繁琐, 亟需开发一种简便快捷的检测方法。本文建立了逆王水微波消解钨钼矿石样品, 8-羟基喹啉沉淀分离钨钼元素, 与电感耦合等离子体质谱联用的检测方法。结果表明: 0.0500g 样品, 2.80mL 逆王水即可实现铼元素的全部溶出, 0.20mL 有机沉淀剂 8-羟基喹啉(3%) 在乙酸-乙酸铵缓冲体系(pH 4.5) 中可选择性沉淀钨、钼元素, 有效消除基体元素钨、钼(沉淀率>95%) 对 Re 定量干扰, 同时不引入新干扰元素。相比现有分离富集前处理流程更加简便快捷, 前处理时间缩短为现有方法的 1/4; 该方法对 Re 的检出限为 6.9ng/g, 采用国家一级标准物质钨矿石(GBW07238)、钼矿石(GBW07285)、铼钼矿石(GBW07373) 和钨锡钼矿石(GBW07369) 对方法的准确度进行了验证, 测定值与推荐值吻合, 相对误差为 0.71%~6.07%, RSD<5%。本方法建立的“消解-分离富集”处理流程所需时间从常规的 8~12h 缩短至 2h 左右, 在准确定量矿石样品中 Re 的同时简化了样品前处理流程, 快速的样品处理及低廉的测试成本有助于关键稀有金属矿产的开发利用。

**关键词:** 逆王水微波消解; 8-羟基喹啉沉淀; 简单快速; 钨钼矿石; 铼

**要点:**

(1) 探索建立了一种有机沉淀剂去除高丰度基体干扰元素的矿石样品前处理方法。

(2) 8-羟基喹啉对基体高丰度钨、钼干扰元素的沉淀率大于 95%。

(3) 微波消解-沉淀方法将前处理时间从 8~12h 缩短至约 2h。

**中图分类号:** O657.63; O652.61

**文献标识码:** A

铼(Re)元素分散存在于各种硫化物矿中而少有独立矿物, 多与钨、铜、铅、锌、铂、铍、钇、铌等元素共伴生<sup>[1-2]</sup>。虽然电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)<sup>[3-5]</sup>和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[6-15]</sup>的开发利用使 Re 定量分析进入了新的发展阶段, 但 Re 极低的含量与共伴生分布的特征

导致要兼顾解决矿石样品充分消解及高丰度基体元素共溶出对 Re 准确定量造成干扰, 以及检测效率不高等问题, 难以满足新一轮找矿突破战略行动的需求。

含 Re 矿石的消解及试液的预处理是解决问题的关键, 分解方式的选择不仅与元素化学性质、样品性质有关, 还应充分考虑操作过程的简易程度<sup>[12]</sup>。

**收稿日期:** 2023-07-31; **修回日期:** 2023-08-21; **接受日期:** 2023-09-08

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2021YFC2903000)课题“战略性矿产多元素同时分析技术和标准化”; 湖北省自然科学基金项目(2021CFB573)课题“生物质吸附材料构建及其对铼富集分离机理研究”

**第一作者:** 肖玉芳, 硕士, 高级工程师, 主要从事原子质谱及分析技术的研究。E-mail: xiaoyufang1982@163.com。

**通信作者:** 董学林, 博士, 正高级工程师, 主要从事岩矿分析和环境分析研究工作。E-mail: dongxilin109@126.com。

含 Re 矿石的分解主要有碱熔<sup>[9-12]</sup>、敞开酸溶<sup>[12,14]</sup>、封闭消解<sup>[6,12-13]</sup>和逆王水消解等,但这些方法具有高空白值、分解不完全或溶矿时间长等问题,而微波消解所需试剂少且低空白值<sup>[16-20]</sup>。在合适的分解方式保证样品中 Re 充分溶出的基础上,富集待测元素分离基体元素,以消除高丰度基体元素对测定造成的干扰同样重要,对目标元素 Re 进行分离富集的方法有提取<sup>[9,11]</sup>或离子交换<sup>[10,13]</sup>。提取方法本身操作简便快捷,但由于提取是一种非选择分离富集手段,需要预先添加酒石酸转化 Re 的存在形式,无形中使简单的提取处理复杂化。而离子交换虽然具有良好的选择性,但其本身操作繁琐耗时耗力,显著提高了分析测试成本。所以,开发一种简便快捷且成本低廉的分离富集方法是复杂矿石样品中 Re 定量分析的难点之一。

前人研究表明可采用沉淀法富集 Re<sup>[21]</sup>,但是难以找到合适的 Re 沉淀剂。沉淀方法具有简便快捷且不引入新干扰元素的特点值得借鉴。因此本文在逆王水微波消解分解样品的基础上,尝试通过沉淀高丰度钼、钨元素,消除基体元素的干扰。研究了微波消解的时间和温度、逆王水的用量、有机沉淀剂 8-羟基喹啉(8-HQ)与钼(Mo)和钨(W)生成沉淀的条件等,并利用国家一级标准物质对消解及沉淀性能进行了研究,建立了逆王水微波消解、8-HQ 沉淀、ICP-MS 定量分析 Re 元素的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 样品和主要试剂

铼、钨、钼标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ )均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心(北京,中国)。GBW07238(钼矿石)、GBW07373(铼钼矿石)、GBW07285(钼矿石)、GBW07369(钨锡铋矿石)均为国家一级标准物质。实验中所用硝酸、盐酸、氨水均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 1.2 样品的消解

准确称取样品 0.0500 g(精确至 0.0001g)于微波消解罐中,加入 2.80mL 逆王水(硝酸-盐酸为 3:1,  $V/V$ ),使用 MARS-6 微波消解系统(CEM, NC, USA)在 1000W 的功率下经程序升温的方式进行消解。升温程序分为两步,第一步设置 15min 升温时间升温至 130 $^{\circ}\text{C}$  并保持 8min,第二步设置 5min 升温时间继续升温至 150 $^{\circ}\text{C}$  并保持 38min。待消解完毕后冷却至室温,转移至 25mL 比色管中,定容,摇匀得到消解液。随同试样进行双份空白实验,所用试剂应取

自同一试剂瓶。

### 1.3 待测液的制备

称取乙酸铵 7.7g,加入 50mL 去离子水溶解,再加入 6mL 冰乙酸,使用去离子水稀释至 100mL,摇匀得到乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH 4.5)。称取 3g 的 8-HQ,加入 12mL 冰乙酸溶解,再加入 60mL 水并加热至 40 $^{\circ}\text{C}$  左右,滴加氨水(1/1,  $V/V$ ),直到有少量永久性沉淀形成,再滴加冰乙酸使沉淀恰好溶解。将溶液冷却至室温后使用去离子水稀释至 100mL,搅匀,得到 8-HQ 溶液(3%,  $w\%$ )。

分取 1mL 消解液于 10mL 玻璃比色管中,加入 2mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液(pH 4.5),再加入 0.20mL 的 8-HQ 溶液(3%),定容至 10mL,混合均匀后用孔径为 2 $\mu\text{m}$  的滤膜过滤得到待测液。使用 8-HQ (0.06%,  $w\%$ )-乙酸-乙酸铵缓冲溶液(20%,  $V\%$ )将标准溶液逐级稀释至 1、2、5、10、20、50ng/mL,获得系列标准工作溶液。

### 1.4 ICP-OES 及 ICP-MS 分析

Re 元素含量使用 X-Series II ICP-MS(ThermoFisher, CA, USA)定量分析。仪器参数设置为:射频功率 1400W,雾化气(Ar)流速 0.88L/min,载气流速 1.2L/min,冷却气流速 1.5L/min,采样锥孔径 1.0mm,截取锥孔径 0.8mm,扫描次数 30 次,每通道停留时间 10ms。为校正仪器漂移造成的系统误差,采用铯元素(5ng/mL)或铷元素(5ng/mL)作为内标,通过三通与样品溶液预混合后通入质谱分析。为降低测试过程中氧化物、氢氧化物造成的质谱干扰,对仪器各项参数进行了优化。在保证灵敏度和精密度的前提下,控制氧化物产率在较低水平,以氧化物产率  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$  为调谐指标。

W、Mo 等元素含量使用 iCAP™ 7400ICP-OES(ThermoFisher, CA, USA)定量分析。仪器参数设置为:射频功率 1100W,辅助气(Ar)流速 0.5L/min,冷却气流速 12L/min,雾化气压力 0.25MPa,蠕动泵转速 50r/min,垂直观测高度 12mm,长波曝光时间 15s,短波曝光时间 9s。结果采用自动积分,积分时间 1~20s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解中逆王水用量及温度的优化

逆王水适用于含硫量较高的样品,其中的硝酸可将矿石中的硫元素氧化为高价态,而其中的盐酸可使样品充分消解<sup>[22]</sup>。首先,使用铼钼矿石标准物质 GBW07373 优化消解过程中逆王水的用量,分

别加入 2.00、2.40、2.80、3.20 和 3.60mL 逆王水作为消解液(图 1)。结果表明,当逆王水用量从 2.00mL 增加到 3.60mL 时,Re 测定值在 10.2~11.6 $\mu\text{g/g}$  范围内,均与标准物质推荐值 10.9 $\pm$ 0.7 $\mu\text{g/g}$  一致,说明逆王水用量在 2.00~3.60mL 范围内均可使矿石样品 Re 元素全部溶出,故最终选取逆王水体积为 2.80mL。

除使用逆王水作为消解液之外,微波消解的升温程序也会影响样品中 Re 元素的溶出。本研究采用两段式程序升温对矿石样品进行微波消解,使用铼钼矿石国家一级标准物质 GBW07373 考察了不同消解温度对 Re 元素溶出的效果。首先,设置第二段温度为 150 $^{\circ}\text{C}$  时,比较第一段温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$  和 130 $^{\circ}\text{C}$  时的差异。然后,设置第一段温度为 130 $^{\circ}\text{C}$  时,比较第二段温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$  和 160 $^{\circ}\text{C}$  时的差异。如表 1 所示,第一段温度设置为 110 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$  和 130 $^{\circ}\text{C}$ ,第二段温度设置为 140 $^{\circ}\text{C}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$  和 160 $^{\circ}\text{C}$  时,消解后的测定结果均与标准物质推荐值 10.9 $\pm$ 0.7 $\mu\text{g/g}$  吻合,说明不同温度下均可实现矿石样品中 Re 元素的充分溶出。最终,为了保证消解效果,逆王水微波消解分别选择 130 $^{\circ}\text{C}$  和 150 $^{\circ}\text{C}$  作为两段式程序升温的设置温度。

## 2.2 矿石中高丰度基体干扰元素 W、Mo 的溶出

W、Mo 的化学性质相似导致其通常伴生于矿石样品中,矿石样品经逆王水微波消解后,高丰度的 W、Mo 基体元素将一并溶出至消解液中。在前述最优微波消解条件下,研究了不同 W、Mo 含量的矿石样品溶出至消解液中的 W、Mo 含量,并通过测得值与标准物质推荐值的比值计算元素溶出率(表 2)。结果表明,当矿石样品中 W 丰度在 54.7~370 $\mu\text{g/g}$  范围时,逆王水微波消解处理可将矿石样品中的 W 较充分溶出(溶出率 >93.0%),但当含量 3600 $\mu\text{g/g}$  时,W 的溶出率随其含量增加而降低。这是由于生成的钨酸微溶于逆王水,主要以沉淀的形式存在。而 Mo 在丰度为 0.361%~9.09% 的范围

表 2 逆王水微波消解过程中 W、Mo 的溶出

Table 2 Dissolution of W and Mo in Lefort *aqua regia* microwave digestion (130 $^{\circ}\text{C}$  for 8min and 150 $^{\circ}\text{C}$  for 38 min in 1000W microwave).

标准样品编号	钨标准值 ( $\mu\text{g/g}$ )	钨测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	钨溶出率 (%)	钼标准值 (%)	钼测定值 (%)	钼溶出率 (%)
GBW07285	54.7	52.0	95.1	5.17	5.27	102.0
GBW07373	370	344	93.0	9.09	8.99	98.9
GBW07238	3600	1312	25.0	1.51	1.50	99.3
GBW07369	79600	1652	0.8	0.361	0.360	99.7

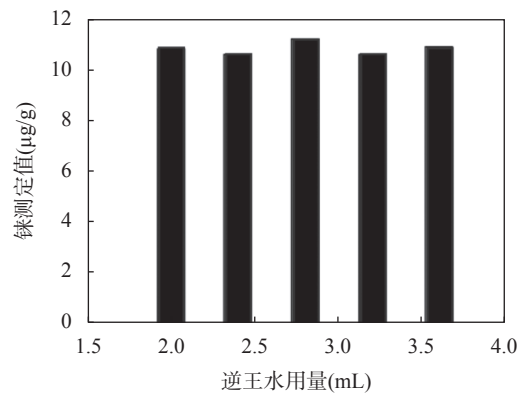


图1 消解过程中逆王水用量的优化

Fig. 1 Optimization of Lefort *aqua regia* volume (mL) in microwave digestion (50mg sample in 1000W microwave).

表 1 微波消解两段式程序升温中温度的优化

Table 1 Optimization of temperature in two-step microwave digestion program (50mg sample in 1000W microwave).

第一段温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	铼测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	第二段温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	铼测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	铼推荐值 ( $\mu\text{g/g}$ )
110	10.5	140	10.5	10.9 $\pm$ 0.7
120	10.4	150	10.8	10.9 $\pm$ 0.7
130	10.8	160	10.6	10.9 $\pm$ 0.7

内溶出率均为 100% 左右,说明逆王水微波消解可溶出全部 Mo 元素及中等含量的 W 元素。之前的研究表明,溶液中 W、Mo 会对 Re 元素的定量结果产生干扰<sup>[13]</sup>,因此,在矿石样品 Re 元素定量分析中避免或消除 W、Mo 的干扰对定量准确度至关重要。

## 2.3 钨、钼干扰元素的 8-HQ 沉淀

根据《钼铁 钼含量的测定 钼酸铅重量法、偏钒酸铵滴定法和 8-羟基喹啉重量法》(GB/T 5059.1—2014),8-HQ 作为一种有机沉淀剂,可分别将 W、Mo 元素转化为羟基喹啉钨和羟基喹啉钼沉淀。

研究表明,当溶液中 W、Mo 的含量分别高于



2 $\mu\text{g/mL}$  和 10 $\mu\text{g/mL}$  时即对 Re 的定量结果产生干扰<sup>[13]</sup>, 本文首先研究 W、Mo 浓度为 25 $\mu\text{g/mL}$  时沉淀剂 8-HQ 的用量。向存在于乙酸-乙酸铵缓冲溶液 (pH 4.5) 中的 W、Mo 单元素及双元素混合溶液 (25 $\mu\text{g/mL}$ ) 加入不同体积 0.3% (w%) 及 3% (w%) 的 8-HQ, 根据沉淀前后的定量结果计算 W、Mo 沉淀率 (表 3)。结果表明, W、Mo 两种元素的沉淀率无论在单元素还是在双元素体系中均随 8-HQ 沉淀剂用量的增加而增加, 且 8-HQ 在较少用量时 (0.2mL, 0.3%) 已具有较好的 Mo 沉淀效果 (99.21%); 而对于 W 则需要一定的添加量 (0.75mL, 0.3%) 才能产生较好的沉淀效果 (90.95%)。除此之外, 虽然 2mL (0.3%) 与 0.2mL (3%) 具有相同的绝对添加量, 但高浓度的 8-HQ 具有较好的沉淀效果, 这可能是由于高浓度沉淀剂能够更好更快地发生配位反应。因此, 沉淀剂 8-HQ 的最优添加量为 0.2mL (3%)。

为了进一步验证 8-HQ 对实际复杂矿石中 W、Mo 干扰元素的沉淀效果, 本研究选取三种矿石国家一级标准物质 GBW07238、GBW07373 和 GBW07369 作为研究对象。结果表明, 虽然矿石样品基质复杂, 但 8-HQ 仍能显著地沉淀实际样品中不同含量水平的 W、Mo 干扰元素, 沉淀率均高于 95% (表 4), 从而成功实现了 8-HQ 沉淀去除矿石样品 W、Mo 干扰元素的研究设想。

### 2.4 ICP-MS 定量方法的建立

Re 具有两个天然同位素 <sup>185</sup>Re 和 <sup>187</sup>Re, 且天然

表 3 W、Mo 单元素及双元素溶液在不同 8-HQ 添加量下的沉淀率

Table 3 Precipitation rate of W, Mo and W-Mo solution (25 $\mu\text{g/mL}$ ) under different 8-HQ addition amount.

沉淀剂及相应浓度	沉淀剂用量 (mL)	单元素沉淀率 (%)		双元素沉淀率 (%)	
		Mo	W	Mo	W
8-HQ (0.3%, w%)	0.20	99.21	28.72	53.19	22.41
	0.50	99.66	31.36	99.77	70.72
	0.75	99.81	53.37	99.86	90.95
	1.00	99.94	79.32	99.86	97.27
	1.50	99.96	92.73	99.84	99.16
	2.00	99.97	93.08	99.81	99.39
8-HQ (3%, w%)	0.20	99.99	99.54	99.83	99.32
	0.50	99.97	99.80	99.85	99.56
	0.75	99.99	99.96	99.85	99.57
	1.00	99.96	99.96	99.86	99.76
	1.50	99.97	99.97	99.77	99.73
	2.00	99.99	99.97	99.81	99.79

同位素丰度分别为 37.4% 和 62.6%。由于两个天然同位素均不存在同量异位素的干扰, 故两个天然同位素均可作为定量原子且没有显著性差异, 本实验选择 <sup>187</sup>Re 为定量同位素。内标法可以有效地校正信号漂移和基体效应对定量结果的影响, 本研究对待测样品中的 Be、Sc、Ge、Y、Lu、Ir、Rh、Bi 等元素进行测定后发现, 样品中不存在 Rh 和 Ir, 其他元素在待测溶液中均有检出, 进一步比较了 Rh、Ir 和 Rh-Ir (均为 5ng/mL) 分别作为内标元素时对待测元素定量结果的影响, 结果发现 Re 的定量结果不具有显著性差异, 故 Rh 或 Ir 均可作内标。

与待测样品相同的测定条件下对 12 份空白实验样品进行测定, 计算其标准偏差为 2.3ng/g, 以 3 倍标准偏差计算得到方法检出限, 以 10 倍标准偏差为方法定量限<sup>[23]</sup>。故本方法 Re 的检出限为 6.9ng/g, 定量限为 23ng/g。

### 2.5 方法精密度与准确度

选取 4 种有证标准物质钼矿石 (GBW07238)、钼矿石 (GBW07285)、铼钼矿石 (GBW07373) 和钨锡铋矿石 (GBW07369), 每个标准物质平行分析 8 次。计算平均值与标准值之间的相对误差 (RE, %) 来衡量方法的准确度, 计算 8 次平行测定的相对标准偏差 (RSD, %) 来衡量方法的精密度 (表 5)。结果表明, 本方法对全部四个矿石标准物质定量结果的相对误

表 4 8-HQ 对实际样品中 W、Mo 元素的沉淀率

Table 4 Precipitation rate of W, Mo elements in real samples under 8-HQ.

标准物质编号	待测元素	沉淀前元素含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	沉淀后元素含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	沉淀率 (%)
GBW07238	Mo	3.020	0.0224	99.26
	W	0.2625	0.0035	98.67
GBW07373	Mo	18.20	0.0511	99.72
	W	0.6880	0.0013	99.81
GBW07369	Mo	0.7251	0.0326	95.50
	W	0.3304	0.0054	98.37

表 5 方法的精密度和准确度

Table 5 Accuracy and precision tests of the method.

标准物质编号	铼含量测定值 ( $\mu\text{g/g}$ )	铼含量标准值 ( $\mu\text{g/g}$ )	相对误差 (%)	RSD (%)
GBW07238	0.37 $\pm$ 0.01	(0.35)	6.07	2.6
GBW07285	32.50 $\pm$ 0.49	31.20 $\pm$ 3.70	4.09	1.5
GBW07373	10.80 $\pm$ 0.20	10.90 $\pm$ 0.70	0.85	2.0
GBW07369	0.35 $\pm$ 0.01	0.35 $\pm$ 0.03	0.71	4.6

注: 测定值以“平均值 $\pm$ 标准偏差”的形式表示 (平行实验次数  $n=8$ )。

差为 0.71% ~ 6.07%, 且 RSD < 5%, 说明本研究建立的采用逆王水微波消解, 8-HQ 沉淀, ICP-MS 定量分析矿石样品中的 Re, 定量结果具有较好的精密度和准确度。

### 3 结论

本方法建立了钼矿石、铋钼矿石和钨锡铋矿石中铼元素的逆王水微波消解-8-羟基喹啉沉淀-电感耦合等离子体质谱定量分析方法。利用逆王水微波消解, 保证了矿石样品中铼的充分溶出, 在减少酸消耗量的同时, 提高了分析效率, 利用 8-HQ 沉淀分离 W、Mo 基体干扰元素(沉淀率 > 95%), 以消除其对

Re 准确定量的影响。本研究建立的方法简便快捷、成本低廉, 将单个样品的前处理时间从 8 ~ 12h 缩短至约 2h, 经四种不同矿石国家一级标准物质验证, RE 为 0.71% ~ 6.07% 且 RSD < 5%, 准确度和精密度均能够满足矿石样品中铼元素的勘察和综合评价需要。

本研究建立的逆王水微波消解结合 8-HQ 沉淀分离 W、Mo 元素的前处理方法实用性强值得推广, 也可应用于钨钼矿石中其他高价值微量元素如稀土元素的定量分析中, 通过沉淀高含量干扰元素以降低基体元素干扰, 而不是分离富集目标元素, 有助于简化复杂矿石样品的处理流程, 为开展相关岩矿分析测试方法研究提供了新的思路。

## Determination of Rhenium in Tungsten and Molybdenum Ore by ICP-MS with Lefort *Aqua Regia* Microwave Digestion and 8-hydroxyquinoline Precipitation

XIAO Yufang<sup>1</sup>, JI Yiping<sup>1</sup>, REN Xiaorong<sup>1</sup>, CHEN Zhigui<sup>1</sup>, DONG Xuelin<sup>1,2,3\*</sup>,  
ZHANG Qinfeng<sup>1,2,3</sup>

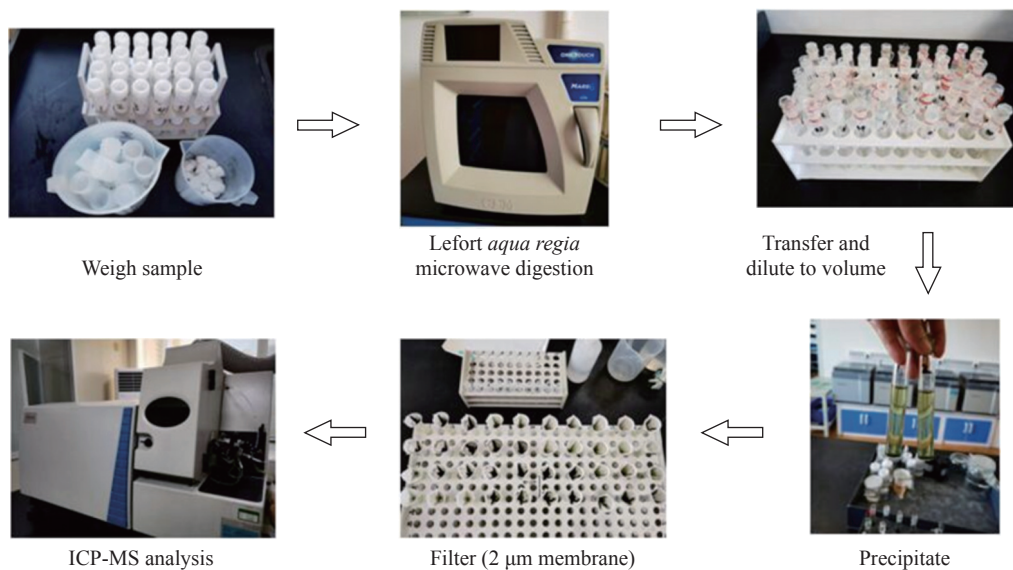
(1. Wuhan Geological Research Laboratory, Wuhan 430034, China;

2. Hubei Key Laboratory of Resources and Eco-Environment Geology, Wuhan 430034, China;

3. Key Laboratory of Rare Mineral, Ministry of Natural Resources, Wuhan 430034, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A pretreatment method for ore samples with organic precipitator to remove high-abundance interfering matrix elements was developed.
- (2) The precipitation rate of 8-hydroxyquinoline on high-abundance tungsten and molybdenum interfering elements in matrix was greater than 95%.
- (3) The pretreatment time was reduced from 8-12h to approximately 1h by microwave digestion and precipitation method.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Rhenium (Re) is a key mineral resource widely used in the aerospace field. As one of the rarest elements in the earth, Re rarely exists as an independent mineral but is dispersed in various sulfide ores. Due to its low content and dispersed distribution, the highly sensitive and accurate quantification of Re (ng/g) in complex ore is one of the challenges of modern geological analysis. In order to solve the problem of incomplete decomposition and the great interference caused by co-dissolution of high abundance matrix elements, the existing “digestion-separation” method using 8-12h for one sample is complicated, time-consuming and labor-intensive. Therefore, the development of a simple, fast and low-cost method is urgently required.

**OBJECTIVES:** To establish an analytical method based on Lefort *aqua regia* microwave digestion, molybdenum and tungsten precipitation, ICP-mass spectrometry for the determination of rhenium in ore.

**METHODS:** Lefort *aqua regia* microwave digestion was used to fully decompose ore, and then the organic precipitator 8-hydroxyquinoline (8-HQ) was used to selectively precipitate high-abundance matrix interference elements molybdenum (Mo) and tungsten (W) in the acid-ammonium acetate buffer system (pH 4.5). The organic precipitator 8-HQ was used to precipitate Mo and W to produce stable hydroxyquinoline molybdenum  $[\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2]$  and tungsten  $[\text{WO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2]$ , thereby removing the high-abundance Mo and W in the digestion solution and reducing the interference of matrix on the quantitative analysis of Re. The relevant parameters of Lefort *aqua regia* microwave digestion and 8-HQ precipitation were systematically studied, and the digestion and precipitation properties were deeply studied by using national certified reference materials.

**RESULTS:** The key parameters that influence ore digestion including volume of Lefort *aqua regia* and temperature of microwave digestion, were determined as 2.8mL and 130 °C for step 1 and 150 °C for step 2 separately. The addition amount of 8-HQ was also determined as 0.2mL (3%, w%) by comparing precipitation rates of W, Mo and W-Mo solution (25 μg/mL) under different amounts, and results showed that the precipitation rate was greater than 95% in different ore digestion solutions. In the established method, the detection limit of Re was 6.9ng/g, the relative error was 0.71%-6.07%, and the RSD was less than 5%.

**CONCLUSIONS:** The method established in this study can effectively eliminate the interference of matrix elements molybdenum and tungsten on Re quantification without introducing new interference elements. Compared with the existing “digestion-separation” process, the method is simpler and faster (shortened from 8-12h for one sample to approximately 1h) and the method has been successfully applied in molybdenum ore, rhenium molybdenum ore and tungsten-tin bismuth ore. This study proves that interfering instead of target element precipitation is feasible and provides a simple, fast and low-cost method for accurate quantification of Re in complex ore.

**KEY WORDS:** Lefort *aqua regia* microwave digestion; 8-hydroxyquinoline precipitation; simple and fast; tungsten and molybdenum ore; rhenium

## 参考文献

- [1] 郭娟, 崔荣国, 王卉, 等. 世界铼资源供需现状及展望[J]. 国土资源情报, 2020(10): 67-74.  
Guo J, Cui R G, Wang H, et al. Supply and demand situation and outlook of global rhenium resources[J]. Natural Resources Information, 2020(10): 67-74.
- [2] 陈喜峰, 陈秀法, 李娜, 等. 全球铼矿资源分布特征与开发利用形势及启示[J]. 中国矿业, 2019, 28(5): 7-12.  
Chen X F, Chen X F, Li N, et al. Distribution characteristics and development & utilization status of global rhenium resources and enlightenments[J]. China Mining Magazine, 2019, 28(5): 7-12.
- [3] Karadjov M, Velitchkova N, Veleva O, et al. Spectral interferences in the determination of rhenium in molybdenum and copper concentrates by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 119: 76-82.
- [4] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法测定钼矿石和铜矿石中的铼[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 593-594.  
Zhao Q L, Li Q C. Determination of rhenium in molybdenum and copper ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(6): 593-594.
- [5] 王景凤. 基体分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定辉钼精矿中痕量铼[J]. 冶金分析, 2023, 43(1): 62-67.  
Wang J F. Determination of trace rhenium in molybdenite concentrate by matrix separation-inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(1): 62-67.
- [6] 贾雷, 左修源. 四酸密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定铀矿中的铼和钷[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 469-474.
- Jia L, Zuo X Y. Determination of rhenium and scandium uranium ores by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with tetraacid confinement ablation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 469-474.
- [7] Zhen Y, Chen H, Zhang M, et al. Cadmium and cobalt ions enhanced-photochemical vapor generation for determination of trace rhenium by ICP-MS[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2022, 57(4): 318-337.
- [8] Bettinardi D J, Brown M A, Paulenova A, et al. Separation and determination of ultratrace rhenium quantities in molybdenum matrix[J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(16): 2789-2800.
- [9] 李明, 蔡玉曼, 张培新. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定钨矿石、钼矿石中的铼[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 29-34.  
Li M, Cai Y M, Zhang P X. Determination of Re in tungsten ore and molybdenum ore by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 29-34.
- [10] 申玉民, 边朋沙, 李晓敬, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量铼[J]. 冶金分析, 2018, 38(12): 7-12.  
Shen Y M, Bian P S, Li X J, et al. Determination of trace rhenium in geological sample by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(12): 7-12.
- [11] 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 Y L, Luo M B, Ke L, 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.
- [12] 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.
- [13] 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]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 623-628.
- [14] 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.
- [15] 屈文俊, 杜安道. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(4): 254-257.
- Qu W J, Du A D. Highly precise Re-Os dating of molybdenite by ICP-MS with Carius tube sample digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(4): 254-257.
- [16] 李丽君, 薛静. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高岭土中10种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(1): 22-31.
- Li L J, Xue J. Determination of 10 trace elements in kaolin by ICP-MS with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(1): 22-31.
- [17] 王娜, 徐铁民, 魏双, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定超细粒度岩石和土壤样品中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 68-76.
- Wang N, Xu T M, Wei S, et al. Determination of rare earth elements in ultra-fine rock and soil samples by ICP-MS using microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 68-76.
- [18] 张莉娟, 方蓬达, 王力强, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定砂岩型铀矿中的钍钍[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(5): 798-805.
- Zhang L J, Fang P D, Wang L Q, et al. Determination of uranium and thorium in sandstone uranium deposits by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(5): 798-805.
- [19] 郑智慷, 曾江萍, 王家松, 等. 常压密闭微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定铋矿石中的铋[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(2): 208-215.
- Zheng Z K, Zeng J P, Wang J S, et al. Determination of antimony in antimony ores by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(2): 208-215.
- [20] 黄靖, 王英滨, 周冠轩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定粉煤灰中的镓[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(1): 92-98.
- Huang J, Wang Y B, Zhou G X, et al. Determination of gallium in coal fly ash by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(1): 92-98.
- [21] 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.
- [22] Chen S, Wang X, Niu Y, et al. Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(4): 277-289.
- [23] 李晓云, 王羽, 金婵, 等. 微波消解-高分辨电感耦合等离子体质谱法测定土壤中8种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 374-383.
- Li X Y, Wang Y, Jin C, et al. Determination of 8 metal elements in soil by high-resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 374-383.