

На правах рукописи



ГОЛЫЦ ЛАРИСА ГЕННАДЬЕВНА

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В
МИНЕРАЛЬНОМ И ТЕХНОГЕННОМ СЫРЬЕ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Томск – 2006

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор химических наук,
профессор Колпакова Н.А.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук,
профессор Мамаев А.И.

кандидат химических наук,
доцент Шелковников В.В.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Тюменский государственный
нефтегазовый университет,
(г. Тюмень)

Защита состоится « 22 » декабря 2006 г. в 14 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.269.04 при Томском политехническом
университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета по адресу: Томск,
ул. Белинского, 53

Автореферат разослан « 21 » января 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета
канд. хим. наук, доцент

Гиндулина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время рений находит все более широкое применение в народном хозяйстве и экономике России, в связи с чем возрастает необходимость точного учета его количественного содержания в природных и промышленных материалах.

Как тугоплавкий металл рений, а также сплавы вольфрама с рением используются в производстве электронных приборов. Кроме того, из рения и его сплавов с вольфрамом изготавливают термодпары для измерения температур до 2500 °С, электроконтакты и детали точных приборов. Сплавы рения с вольфрамом, молибденом, танталом отличаются высокой жаропрочностью. Они применяются в авиа- и космической технике. Рений и его соединения используются в качестве эффективных катализаторов при крекинге нефти.

В России практически нет месторождений для промышленного извлечения рения. Наиболее крупное месторождение, содержащее рений, это Джесказганское в Казахстане.

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности сегодня является тенденция ко все более широкому вовлечению в промышленное использование месторождений с более бедными и сложными по составу рудами. Это, прежде всего бедные, тонковкрапленные, мышьяковистые и углистые руды, руды мелких месторождений, лежалые хвосты обогатительных серебряно- и золотоизвлекательных фабрик, угли различного состава. Огромный интерес, проявившийся в последние годы к молибденовым и ренийсодержащим месторождениям и рудопроявлениям, высветил очень серьезные сложности с аналитической базой при оценке содержания рения. В то же время, выявление новых источников сырья и надежность подсчета запаса месторождения находится в прямой зависимости от степени чувствительности и точности аналитических методов. При выборе метода анализа необходимо учитывать ряд особенностей: кларковые содержания рения в горных породах находятся в пределах 10^{-9} – 10^{-6} %; рений очень неравномерно распределен по анализируемой пробе. Помимо этого, определению рения мешают многие элементы пробы, поэтому необходимо выделять этот элемент из сложных по составу растворов. Одним из самых перспективных методов выделения является сорбционное концентрирование.

Выявление новых источников сырья и надежность подсчета запаса рения находится в прямой зависимости от степени чувствительности и точности аналитических методов.

При выборе метода анализа сложных по составу природных объектов необходимо принимать во внимание избирательность метода, его экспрессность и трудоемкость, возможность автоматизации, стоимость анализа. Таким требованиям удовлетворяют, например, электрохимические методы анализа: методы вольтамперометрии (ВА) и инверсионной

вольтамперометрии (ИВА). В литературе практически отсутствуют данные по возможности определения рения в рудах или продуктах переработки руд методами ВА и ИВА.

Анализ литературных данных показывает, что перспективными для сорбционного концентрирования, выделения и последующего определения соединений рения из анализируемых растворов могут оказаться активированные угли (АУ). Использование АУ в качестве сорбента в анализе сдерживается продолжительностью процесса сорбции соединений рения (VII). По разным источникам продолжительность сорбции составляет 24-36 часов, что мало приемлемо для использования этого приема концентрирования в анализе. Значительный интерес с точки зрения интенсификации процесса сорбции представляет исследование сорбционного концентрирования соединений рения АУ из растворов, облученных ультрафиолетом.

До нашей работы метод ИВА использовался для определения рения (VII) методом осциллографической полярографии с применением стационарного ртутного электрода на фоне $4M H_3PO_4$, $E_{от} = -0,7 V$.

Данных по возможности определения рения (VII) методом ИВА с использованием графитовых электродов до наших исследований в литературе не было. Так как рений хорошо растворяется в азотной кислоте, образуя перренат-ион, то желательно было бы разработать методику ИВ-определения рения при использовании именно этого электролита.

Без детального изучения особенностей электрохимического поведения соединений рения трудно использовать методы ВА и ИВА для определения рения, как в минеральном сырье и катализаторах, так и в природных объектах.

Цель работы состояла в изучении особенностей электрохимического поведения рения (VII) в кислых фоновых электролитах и разработке методики определения перренат-ионов в минеральном и техногенном сырье методами прямой и инверсионной вольтамперометрии.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- выяснить природу анодных и катодных пиков, наблюдающихся на вольтамперных кривых в кислых фоновых электролитах при использовании различных углеродсодержащих электродов;
- определить оптимальные условия определения перренат-ионов методом ВА;
- определить оптимальные условия определения перренат-ионов методом ИВА;
- исследовать возможность концентрирования и выделения перренат-ионов из сложных по составу растворов за счет сорбции на АУ из растворов, облученных УФ;
- разработать методику ИВ-определения рения в сереброрудном сырье в интервале определяемых содержаний 0.001-10 г/г;

– разработать методику определения рения в золоторудном минеральном сырье и углистых сланцах методом ИВА в интервале определяемых содержаний 0.001 – 10 г/т;

– разработать методику определения рения в катализаторах методом ВА в интервале определяемых содержаний 1 – 1000 г/кг.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов, определяющих **научную новизну работы**:

– впервые выделены и интерпретированы пики, наблюдаемые на анодных и катодных вольтамперных кривых при электрохимических превращениях перренат-ионов в кислых фоновых электролитах при использовании графитовых электродов;

– впервые предложено проводить расчет концентрации при определении перренат-ионов методом ИВА не по току пика, а по общей площади под электроположительными пиками, зависящими от его концентрации в растворе. Показано, что метрологические характеристики определения рения методом ИВА при данном способе оценки улучшаются;

– впервые найдены условия сорбционного концентрирования и изучена кинетика сорбции перренат-ионов АУ из азотнокислых растворов, облученных УФ. Высказано предположение о механизме влияния УФО на кинетику сорбции;

– впервые предложен способ удаления серебра (I) из анализируемой пробы путем облучения раствора ультрафиолетом.

Практическая значимость работы. Разработана методика определения рения в серебрянорудном сырье методом ИВА в интервале определяемых содержаний 0.0001-10 г/т. Мешающее влияние серебра (I) устранялось путем облучения анализируемого раствора УФ. Разработана методика ИВА определения рения в золоторудном минеральном сырье и углистых сланцах в интервале определяемых содержаний 0.001 – 10 г/т. Разработана методика ВА определения рения в катализаторах, концентратах и породах с большим содержанием рения методом ВА в интервале определяемых содержаний 1 – 1000 г/кг;

Правильность методик оценивалась сравнением полученных результатов аналитических измерений с данными рентгенофлуоресцентного анализа, а также при участии в межлабораторном сопоставительном анализе стандартных образцов никель-ренийевого и алюмо-платино-ренийевого катализаторов и породы вулкана «Кудрявый» (Дальний Восток).

Методики ВА и ИВА определения рения внедрены в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» при ТПУ, а также в лаборатории химического анализа института АмурКНИИ АНЦ ДВО РАН. По результатам научных исследований получено три патента РФ.

На защиту выносятся:

– данные по интерпретации вольтамперных кривых электрохимического восстановления перренат-ионов в кислых фоновых электролитах с использованием импрегнированного графитового электрода;

—данные по интерпретации природы анодных пиков на вольтамперных кривых электроокисления осадка рения, полученного после электрохимического концентрирования на поверхность импрегнированного графитового электрода;

—экспериментальные данные ИВА определения рения по площади под анодными пиками в стандартных образцах никель-рениевого и алюмо-платино-рениевого катализаторов, а также породы вулкана «Кудрявый» в сравнении с данными, полученными в результате межлабораторного сопоставительного анализа;

—рабочие условия определения перренат-ионов методом ВА;

—рабочие условия определения перренат-ионов методом ИВА;

—результаты анализа проб на содержание рения в сербросодержащем минеральном сырье;

—результаты анализа проб на содержание рения в золоторудном минеральном сырье методом ИВА;

—результаты анализа проб катализаторов на содержание рения методом ВА.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: на VIII — X Международных симпозиумах студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А.Усова “Проблемы геологии и освоения недр” (Томск, 2004–2006); IV—V Всероссийских студенческих научно-практических конференциях “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2003, 2005); III Всероссийской научной конференции “Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2004); VII конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Новосибирск, 2004); в материалах Всероссийской научной конференции “Аналитика России” (Москва, 2004); Всероссийской конференции с международным участием “Электроаналитика” (Екатеринбург, 2005); на международной конференции, посвященной фундаментальным вопросам естествознания (г. Римени, Италия, 2005); в материалах научной конференции “Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока” // “Рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд” (Иркутск, 2005); на XVI Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Екатеринбург, 2006); на международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов—2006” (Москва, 2006); ICAS-2006 International Congress on Analytical Sciences (Moscow, 2006); International Conference “Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology” 11-16 September 2006, Tomsk, Russia; на XVIII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 9-13 октября 2006 г., г. Москва; а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

Публикации. По содержанию диссертационной работы опубликована 21 работа, в том числе 3 патента РФ, 1 статья в рецензируемом журнале, 3 статьи в международных симпозиумах и 14 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 37 рисунков и состоит из введения, 5 глав, выводов, приложения и списка литературы из 106 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Рений это типичный рассеянный элемент. Содержание его в земной коре низкое- $10^{-7}\%$. В первой главе приведен обзор работ, посвященных различным методам определения рения в минеральном и техногенном сырье. Как следует из литературного обзора, работ по определению рения в этих объектах очень мало.

Во второй главе диссертационной работы дана характеристика используемой в работе аппаратуры, состав и качество используемых растворов и реактивов, описана методика проведения экспериментальных исследований.

Электрохимическое поведение перренат-ионов в кислых фоновых электролитах на графитовом электроде

Рений может находиться в растворах в различных степенях окисления: от Re (VII) до Re (-I). После растворения металлического рения в концентрированной азотной кислоте он находится в растворе в форме перренат-иона (ReO_4^-).

Имеются немногочисленные данные о полярографическом восстановлении перренат-ионов в растворах H_3PO_4 . Осциллополярографическим методом изучено восстановление ReO_4^- на ртутном каплюющем электроде в растворах H_3PO_4 . Катодные волны восстановления наблюдались в 1-8 М H_3PO_4 . Максимальная величина тока восстановления Re (VII) наблюдалась в 4 М H_3PO_4 (потенциал пика -0,58 В).

Осциллополярографический метод позволил наблюдать катодную волну восстановления Re (VII) в растворах HNO_3 . Волна имеет кинетический характер, ее высота пропорциональна концентрации перренат-иона от 10^{-4} до 10^{-3} М. Число электронов, участвующих в реакции, не установлено.

В литературе описан достаточно чувствительный метод инверсионно-вольтамперометрического определения перренат-ионов на фоне 4М H_3PO_4 с применением осциллографического полярографа и ртутного стационарного микроэлектрода. Определение рения (VII) проводят по анодному пику. Потенциал наблюдаемого пика равен -0,7 В. Недостатком методики является то, что рений в пробах необходимо отделять от молибдена и вольфрама.

В третьей главе приведены результаты исследования поведения перренат-ионов при электровосстановлении и электроокислении осадка в кислых фоновых электролитах. Предложено проводить определение перренат-ионов методами прямой и инверсионной вольтамперометрии с использованием импрегнированного графитового электрода на фоне 0,05 М HNO_3 .

При электровосстановлении перренат-ионов на поверхность импрегнированного графитового электрода нами наблюдалась вольтамперная кривая электровосстановления (рис. 1).

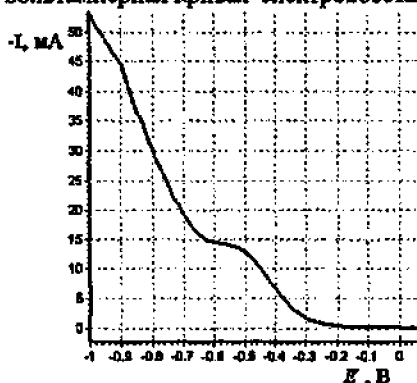


Рис.1. Вольтамперная кривая электровосстановления перренат-ионов. Фон 0,05 М HNO_3 ; $C_{\text{KNO}_2} = 2,5$ мг/л.

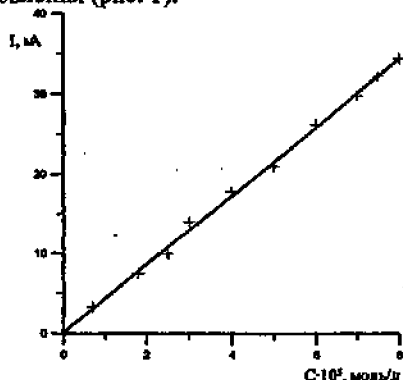


Рис.2. Зависимость тока пика электровосстановления перренат-ионов на ГЭ на фоне 0,05 М азотной кислоты.

Как видно из рис.1, вольтамперная кривая имеет форму волны с потенциалом предельного тока $-0,50 \text{ В}$ ($E_{1/2} = -0,45$). Ток процесса линейно изменяется в зависимости от концентрации перренат-ионов в растворе (рис. 2).

Ток электровосстановления перренат-ионов пропорционален количеству электричества, затраченному на этот процесс. При этом прямые в координатах $I - Q$ для покоящегося и вращающегося электродов не совпадают. Это указывает на обратимый характер электродного процесса, поэтому можно считать, что лимитирующей стадией процесса электровосстановления перренат-ионов на ГЭ является диффузия.

Для тока пика обратимо протекающего процесса справедливо выражение:

$$I = 3,67 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot (D \cdot \omega)^{1/2} \cdot C_0$$

Это уравнение позволяет рассчитать общее число электронов, принимающих участие в катодном процессе. Из рис.2. находим тангенс угла наклона. Он равен 417. Тогда общее число электронов, принимающих участие в катодном процессе: $z=3$.

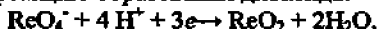
Число электронов, принимающих участие в процессе электровосстановления перренат-ионов было рассчитано также с использованием вращающегося дискового электрода.

Согласно Левичу, ток на вращающемся дисковом электроде для обратимо – протекающего процесса равен:

$$I = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot C_0,$$

Рассчитанное из этого уравнения число электронов, принимающих участие в процессе электровосстановления перренат-ионов также оказалось равным 3.

Т.о., учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что электровосстановление перренат-ионов в кислых средах представляет собой электрохимическую реакцию образования диоксида:



Вольтамперные кривые электроокисления осадка с поверхности ГЭ имеют характерную форму с четко выраженными двумя максимумами тока, величина которых растет пропорционально времени электроконцентрирования осадка, скорости изменения потенциала и концентрации перренат-ионов в растворе.

Характерные вольтамперные кривые электроокисления электролитических осадков рения с поверхности ГЭ на фоне 0,05 М азотной кислоты представлены на рис. 3.

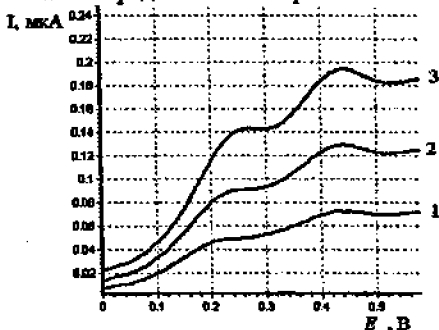


Рис.3. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка диоксида рения с поверхности ГЭ. Фон 0,05 М HNO_3 ; $W=45$ мВ/с; $E_3 = -0.8$ В; 1 – $C_{\text{ReO}_4^-} = 1$ мг/л; 2 – $C_{\text{ReO}_4^-} = 1,2$ мг/л; 3 – $C_{\text{ReO}_4^-} = 1,4$ мг/л.

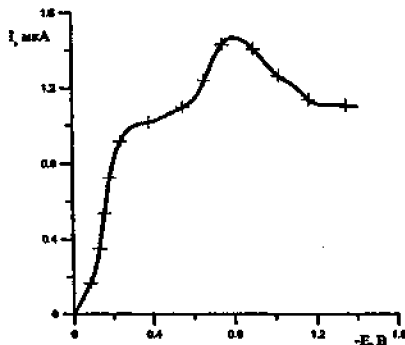


Рис.4. Зависимость тока первого анодного пика электроокисления осадка диоксида рения от потенциала электролиза: фон 0,05 М HNO_3 ; $W=45$ мВ/с; $C_{\text{ReO}_4^-} = 0,5$ мг/л.

При электроокислении осадка на анодных вольтамперных кривых наблюдается два анодных пика: $E_{\text{m1}} = +0.22$ В и $E_{\text{m2}} = +0.44$ В (рис.3). Как видно из рис.4, зависимость тока анодного пика электроокисления осадка рения от потенциала электролиза имеет сложный характер. Первая часть

кривой до $E = -0,4$ В имеет обычный вид волны с предельным током, характерной для катодного процесса. Затем наблюдается резкое повышение тока и фиксируется кривая с максимумом.

В кислых фоновых электролитах в области потенциалов $-0,6 \dots -0,8$ В на графитовом электроде происходит выделение водорода. Водород обладает сильными восстановительными свойствами, поэтому дополнительное концентрирование диоксида рения в области потенциалов $-0,6 \dots -0,8$ В может быть обусловлено реакцией химического восстановления перренат-ионов восстанавливающимся водородом по реакции:



Спад тока после потенциала $-0,8$ В можно объяснить блокировкой поверхности электрода выделяющимся водородом.

В интервале концентраций перренат-ионов в растворе от 1 мкг/л до 0,8 мг/л. второй пик на вольтамперной кривой не фиксируется (рис.5).

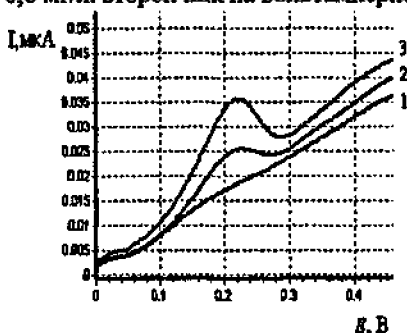


Рис.5. Анодные вольтамперные кривые электроокисления электролитических осадков рения с поверхности ГЭ. 1 – фон 0,05 М HNO_3 ; 2 – $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 50$ мкг/л; 3 – $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 100$ мкг/л

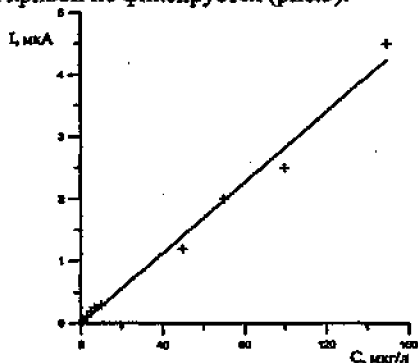


Рис.6. Зависимость тока первого анодного пика от концентрации перренат-ионов в растворе при следующих условиях: фон 0,05 М HNO_3 ; $W=45$ мВ/с; $E_0 = -0,8$ В.

Ток пика при потенциале $+0,22$ В пропорционален концентрации перренат-ионов в интервале содержания от 1 мкг/л до 0,8 мг/л (рис.6), что может быть использовано при определении перренат-ионов методом ИВА.

Дальнейшее повышение концентрации перренат-ионов приводит к нарушению линейности градуировочного графика и появлению второго анодного пика при потенциале $+0,44$ В (Рис. 3).

Зависимость тока первого и второго анодных пиков от концентрации перренат-ионов в растворе имеет вид, представленный на рис.7

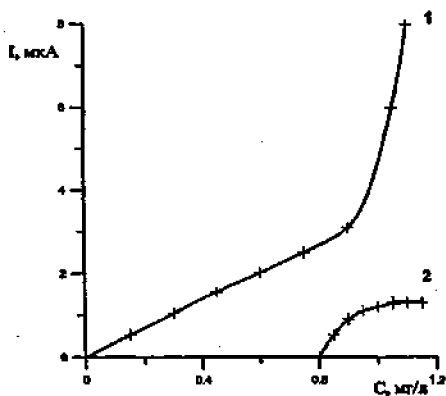


Рис.7. Зависимость тока первого и второго анодных пиков от концентрации перренат-ионов в растворе: 1 – зависимость тока первого пика электроокисления осадков рения; 2 – появление второго пика.

Условия: Фон $0,05 \text{ M HNO}_3$; $W = 45 \text{ мВ/с}$; $E_3 = -0,8 \text{ В}$.

Как видно из этого рисунка, при малых концентрациях перренат-ионов фиксируется один пик, ток которого линейно изменяется с концентрацией перренат-ионов в растворе. Затем появляется второй пик, имеющий на градуировочной зависимости предел тока. Следует отметить очень слабую зависимость тока второго пика от концентрации перренат-ионов. Градуировочная прямая очень быстро заканчивается пределом тока, что характерно для адсорбционных процессов.

Как показали наши исследования, существование второго пика электроокисления осадка, содержащего рений, не связано с торможением электроодного процесса образованием на поверхности электрода малорастворимого пассивирующего осадка, поскольку остановка развертки потенциала сразу после достижения максимального тока электроокисления первого анодного пика не приводит к изменению величины последующего второго пика. Когда образование мультипиков связано с образованием адсорбционного слоя атомов на поверхности электрода ("микро-" и "макрофазы" металла), то на катодной вольтамперной кривой наблюдается один максимум тока, а на анодной вольтамперной кривой – два максимума тока, один из которых соответствует электроокислению фазового осадка, а второй, как правило, более положительный по потенциалам, чем фазовый пик, адсорбционному пику. Адсорбционный пик мало зависит от концентрации ионов в растворе. Характер концентрационных зависимостей для микро- и макрофазы разный.

Таким образом, анализ описанных выше результатов исследования дает возможность полагать, что процесс электрохимического восстановления перренат-иона на поверхность ГЭ происходит с образованием двух форм осадка: фазового диоксида рения и адсорбированного на графитовом электроде диоксида рения. Электроокисление этих двух форм осадка приводит к появлению на вольтамперной кривой двух анодных пиков.

Изучено, как изменяются тангенсы угла наклона зависимостей тока анодного пика от количества электричества, пошедшего на электроокисление осадка. Установлено, что отношение тангенсов угла наклона прямых в координатах $I - Q$ для покоящегося и вращающегося электродов равно $\approx 0,79$. Этот факт говорит о том, что в области первого анодного пика электродный процесс лимитируется диффузией.

То, что критерию обратимости не удовлетворяет требование незначительной разницы между потенциалами пиков катодного и анодного процессов, связано, вероятно, с влиянием на кинетику электродного процесса стадии электрокристаллизации осадка и химической стадии восстановления перенат-ионов восстанавливающимся водородом.

Было изучено влияние рН на аналитический сигнал электроокисления осадка рения с поверхности графитового электрода.

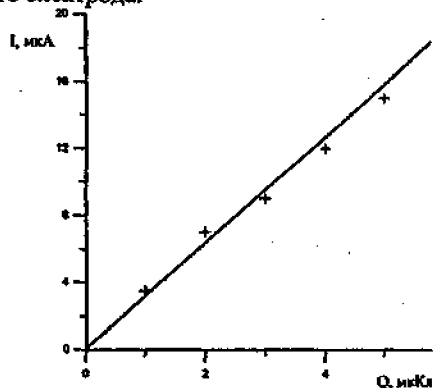
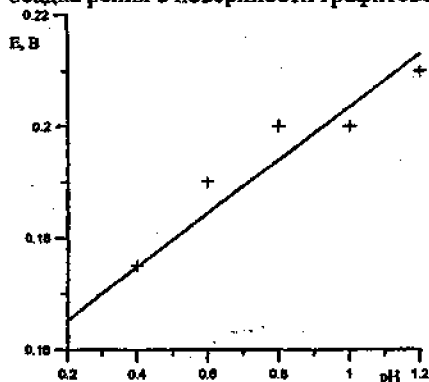


Рис.8. Изменение потенциала анодного пика рения от рН раствора. Условия: $E_s = -0,8$ В; $W = 45$ мВ/с; $C_{\text{ReO}_4^-} = 0,5$ мг/л.

Рис.9. Зависимость тока пика электроокисления диоксида рения от площади под этим пиком: фон 0,05 М HNO_3 ; $W = 45$ мВ/с, $E_s = -0,8$ В; $C_{\text{ReO}_4^-} = 2 \dots 10$ мг/л.

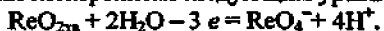
Из рис.8 видно, что при увеличении рН фонового электролита происходит смещение потенциала пика электроокисления диоксида рения в область более положительных потенциалов. Этот факт становится понятен, если учесть, что в процессе электроокисления осадка, содержащего рений, происходит разложение воды и появляется какое-то количество ионов водорода.

Для оценки общего числа электронов, принимающих участие в процессе электроокисления диоксида рения использована зависимость тока анодного пика от площади под анодной кривой (в кулонах). Для обратимого электродного процесса эта зависимость описывается формулой:

$$I = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot f \cdot W \cdot Q,$$

Тангенс угла наклона этой прямой (рис.9) равен 3,07, откуда число электронов, принимающих участие в процессе электроокисления диоксида рения равно 3.

Полученные нами данные, позволяют представить механизм электроокисления диоксида рения в области потенциалов фазового анодного пика ($E = 0,22$ В) в кислых электролитах следующим уравнением:



Нами было изучено поведение перренат-ионов на различных электродах и фонах при определении его методом вольтамперометрии. Максимальное значение регистрируемого тока наблюдается у импрегнированного полиэтиленом графитового электрода (ИГ). СГ также пригоден к использованию, однако из-за большого остаточного тока он оказался менее удобным в работе, чем ИГ электрод. Самый высокий коэффициент чувствительности для ИГ наблюдался на фоне 0,05 М HNO_3 . Использование этого фона также позволяет определять рений в присутствии молибдена, так как в этом случае молибден не оказывает влияния на анодный пик электроокисления диоксида рения.

Одним из важных условий электрохимического концентрирования рения на поверхность ИГ электрода является выбор оптимального потенциала электронакопления осадка. В результате проведенных исследований выбраны рабочие параметры определения перренат-ионов методом инверсионной вольтамперометрии: потенциал электронакопления перренат-ионов, равный $-0,8$ В, время электроконцентрирования 150-180 с, скорость изменения потенциала 30-50 мВ/с.

Особенности расчета концентрации рения с большими ее содержаниями в анализируемых образцах

При наличии на вольтамперных кривых нескольких анодных пиков количественная оценка содержаний рения в анализируемой пробе по току пика затруднена, так как нарушается линейность градуировочного графика.

Для количественной оценки содержания рения в анализируемой пробе нами рассмотрена возможность использовать величину суммарной площади S под анодными пиками (рис. 10).

Сравнительную оценку содержания перренат-ионов в модельных растворах проводили различными способами, а именно, по току пиков, по площадям под отдельными пиками, а также по суммарной площади под пиками. В таблице 1 представлены результаты определения перренат-ионов методом стандартной добавки с различными способами оценки содержания.

Как видно из данных таблицы, при расчете содержания перренат-ионов по току первого электроположительного пика значение концентрации перренат-ионов занижено. При оценке содержания перренат-ионов по индивидуальным площадям под пиками, значения концентраций перренат-ионов получаются также заниженными, и только определение перренат-ионов по суммарной площади под обоими пиками позволяет проводить

анализ его содержаний с минимальной ошибкой. Воспроизводимость результатов определения (показатель сходимости) перренат-ионов данным способом составляет 3 – 8 %.

Таблица 1. Результаты количественного определения перренат-ионов по различным полезным сигналам в методе ИВА

Введено, $C(\text{ReO}_4^-)$, мкг/л	Найдено, $C(\text{ReO}_4^-)$, мкг/л				
	По току пика		По площади под отдельными пиками		По суммарной площади под всеми пиками
	первого	второго	первого	второго	
1.00	0.85 ± 0.09	0.51 ± 0.02	0.58 ± 0.09	0.77 ± 0.04	0.96 ± 0.05
1.50	1.00 ± 0.04	0.62 ± 0.03	1.19 ± 0.12	0.63 ± 0.05	1.52 ± 0.03
2.00	1.12 ± 0.07	0.82 ± 0.11	1.31 ± 0.08	0.55 ± 0.04	1.99 ± 0.02

При построении графика зависимости суммарной площади под пиками от концентрации перренат-ионов в растворе получается прямая, выходящая из начала координат (рис. 11).

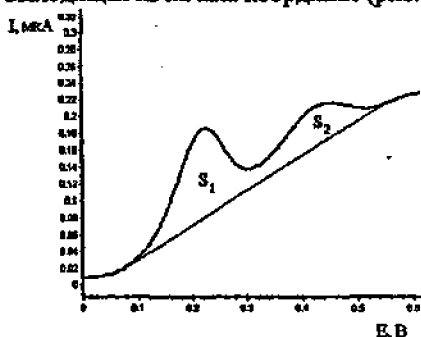


Рис. 10. Схематическое изображение площадей под анодными пиками электроокисления осадка рения.
Условия: фон 0,05 М HNO_3 ; $W = 45$ мВ/с, $E_s = -0.8$ В; $C_{\text{ReO}_4^-} = 1$ мкг/л.

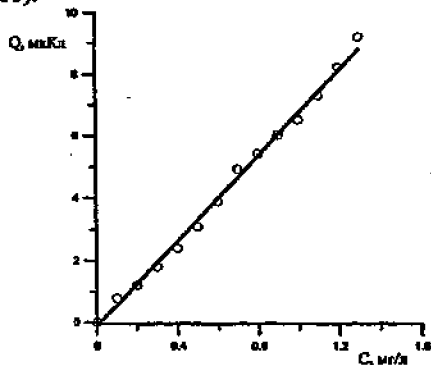


Рис. 11. Зависимость суммарной площади под анодными пиками от концентрации перренат-ионов в растворе. фон 0,05 М HNO_3 ; $\tau = 180$ сек., $W = 45$ мВ/с, $E_s = -0,8$ В.

Устранение мешающего влияния посторонних ионов при ВА И ИВА определении перренат-ионов

При потенциалах электроконцентрирования осадка рения на электроде возможно электровосстановление ионов серебра (I) и золота (III). Эти элементы, присутствуя в растворе, могут мешать определению перренат-ионов. Так, при введении в анализируемую пробу, содержащую перренат-ион, ионов Au (III), на вольтамперной кривой появляется второй пик при $E=0,5-0,6$ В. При дальнейшем увеличении концентрации золота пик при $E=0,2$ В переходит в пик при $E=0,5-0,6$ В, который затем сдвигается в более положительную область. Проведенные нами исследования показали, что электроокисление рения из бинарного сплава с серебром или золотом происходит при потенциалах электроокисления второго металла (Ag, Au).

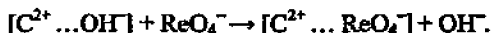
Выявлено, что присутствие в анализируемом растворе ионов платины (II, IV) не влияет на ток пика электроокисления диоксида рения. Электроокисление ртути и серебра происходит при потенциалах электроокисления осадка диоксида рения. Установлено, что присутствие в растворе 100-кратного избытка MoO_4^- не влияет на аналитический сигнал рения. Однако, более чем 100-кратный избыток MoO_4^- приводит к уменьшению тока электроокисления диоксида рения. Наличие в анализируемых пробах даже соизмеримых с перренат-ионами количеств ионов вольфрама (VI) и ионов меди (II) также приводит к уменьшению пиков окисления диоксида рения.

Так как определению рения методом ИВА в рудах мешают многие электроположительные компоненты пробы (Mo, W, Cu, Ag, Au), необходимо было выбрать способ выделения перренат-ионов из матрицы пробы. С этой целью нами использован способ сорбционного концентрирования ReO_4^- на поверхность активированного угля, который описан в четвертой главе, с последующим элюированием осадка горячим раствором соды (Na_2CO_3). Экспериментально выявлено, что при помощи сорбционного концентрирования АУ ионы серебра полностью отделить не удастся. Нами было предложено использовать фотохимическое восстановление ионов серебра (I) при анализе серебряносодержащих минеральных руд. Известно, что при УФ облучении Ag (I) переходит в Ag (0), которое не мешает ИВА определению рения. УФ облучение проводили в течение 3 минут. При УФ облучении ионы серебра (I) удалялись из раствора практически полностью.

Нами было исследовано влияние элементов (Mo, W, Cu, Ag, Au) на катодный пик электровосстановления перренат-ионов с целью определения перренат-ионов методом прямой вольтамперометрии. Выявлено, что даже 1000 - кратный избыток каждого элемента не оказывает существенного влияния на форму и ток катодного пика восстановления перренат-иона. Полученные данные позволили нам разработать методику определения рения в катализаторах и рудах с большими содержаниями рения без отделения рения от матрицы пробы методом ВА.

Широко применение активированных углей в качестве адсорбентов обусловлено тем, что они обладают целым комплексом ценных свойств: высокоразвитой полидисперсной пористой структурой, сложной, но

сравнительно легко регулируемой химией поверхности и, наконец, особыми электрофизическими свойствами. Согласно литературным данным, активированный уголь (АУ) в кислых средах работает как анонообменник, поэтому можно предположить, что механизм сорбции может быть описан схемой:



Полученные экспериментальные данные показали, что для описания сорбции перренат-ионов на АУ марки БАУ можно применить изотерму мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, так как график в линейных координатах имеет вид прямой линии. Сорбционная емкость БАУ соответствует $14,175 \cdot 10^5$ моль/г. На основании проведенных исследований были составлены прописи методик ВА и ИВА определения рения в минеральном сырье, в катализаторах и природных водах.

Навеску анализируемой пробы минерального сырья массой 1,00 г помещают в корундовый тигель, обрабатывают 5-кратным избытком $HF_{конц}$ и осторожно нагревают смесь до появления белых паров, связанных с образованием летучего SiF_4 . Раствор выпаривают при слабом нагревании на электрической плитке досуха (операция "дымление"). Сухой остаток в тигле растворяют в 10 – 15 мл конц. HNO_3 при слабом нагревании в течение 5-10 минут. Охлажденный раствор фильтруют через фильтр "синяя лента" в коническую колбу объемом 100 мл, причем фильтр с не растворившимся осадком, дважды промывают бидистиллированной водой. Затем в раствор добавляют 1 г АУ и проводят сорбцию перренат-ионов из азотнокислого раствора в течение 10-15 минут при постоянном перемешивании раствора. Суспензию фильтруют через фильтр "синяя лента" в коническую колбу, уголь на фильтре промывают 2-3 раза бидистиллированной водой. Элюирование ReO_4^- проводят горячим 5% раствором Na_2CO_3 , объемом 25 мл. Фильтрат выпаривают досуха при слабом нагревании. Осадок обрабатывают 2-3 М HNO_3 и также выпаривают досуха при слабом нагревании. Осадок растворяют в 10 – 15 мл фонового электролита (0,5 М HNO_3), переносят в мерную пробирку второго класса точности со шлифом или в кварцевый стаканчик и используют для ИВА – определения рения. Анализ платино-ренийевых и никель-ренийевых катализаторов на содержание рения проводят методом ВА. При этом стадию сорбционного концентрирования и выделения рения проводить не надо.

Определение рения методами ВА и ИВА в минеральном сырье и катализаторах

В пятой главе нами впервые показана возможность определения рения методом ИВА при анализе сложных природных объектов (руд, пород) и методом ВА в промышленных объектах (катализаторах и концентратах).

Нижняя граница определяемых содержаний и предел обнаружения перренат-ионов методом ИВА составляет 0,85 и 0,69 мкг/л соответственно.

Нижняя граница определяемых содержаний и предел обнаружения перренат-ионов методом ВА составляет 1,5 и 1,48 мг/л соответственно.

В Геолого-аналитическом центре «Платина-золото» на базе Томского политехнического университета нами проводились определения содержаний рения в различных по составу рудах, а именно пиритах, метасоматитах, диоритах калишпатизированных, гранитах альбитизированных, аплитах, золото-черносланцевых породах, силикатных магматических медно- и медно-молибденовых породах, в серебросодержащих рудах.

Определение рения в золоторудном минеральном сырье проводилось двумя методами: методом ИВА и методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Таблица 2. Результаты ИВА и РФА определения содержаний рения в золоторудном минеральном сырье

Месторождение	Материал руды	$c \cdot 10^3, \%$ ИВ	$c \cdot 10^3, \%$ РФА ¹
Нежданинское	Пирит	7,12 ± 0,05	7,12 ± 0,06
Боко-Васильевское	Сульфоарсениды	9,61 ± 0,06	10,20 ± 0,02
Акжал	Сульфидизированный алевролит	4,21 ± 0,03	4,18 ± 0,03
Баладжал	Черные сланцы	0,84 ± 0,04	0,83 ± 0,04
Джумба	Пирит	0,96 ± 0,03	0,95 ± 0,04
Бакырчик	Сульфидизированный алевролит	1,78 ± 0,03	2,04 ± 0,02
Большевик	Пирит и сульфоарсениды	3,17 ± 0,05	3,16 ± 0,02
Сухой лог	Кремнисто-углеродистые алевролиты	0,37 ± 0,04	0,56 ± 0,05
Нежданинское	Пирит	0,82 ± 0,04	1,07 ± 0,04
Олимпиадинское	Черные сланцы	0,54 ± 0,02	0,63 ± 0,03

Как видно из таблицы 2, данные ИВ-определения рения достаточно хорошо согласуются с результатами метода РФА, где отсутствовала стадия снятия сорбтива с поверхности сорбента при выделении перренат-ионов из матрицы пробы с помощью АУ.

Кроме того, было проведено определение рения в СО с большим содержанием рения и катализаторах методами ВА и ИВА.

¹ Диссертант благодарит Жидкову И.А. за помощь в проведении определений рения методом РФА в этих рудах.

Таблица 3. Результаты определения рения в СО пород с большими содержаниями рения, алюмо-платино-ренийевых и никелево-ренийевых катализаторах методом вольтамперометрии

Проба	Аттестованное содержание, г/т	Найденное значение, г/т
Вулкан «Кудрявый», Дальний Восток	155±12	156±10
Алюмо-платино-ренийевый катализатор	0,99±0,25	0,87±0,11
Никелево-ренийевый катализатор	56 ±10	49 ±12

Полученные данные хорошо согласуются с аттестованными значениями содержаний рения в СО.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение перренат-ионов на углеродсодержащих электродах в кислых электролитах. Показано, что в азотнокислых растворах при электрохимическом восстановлении перренат-ионов образуется диоксид рения. Как в анодном, так и в катодном процессе лимитирующей стадией процесса является доставка вещества к реагирующей поверхности.

2. Показано, что электрохимическое восстановление перренат-ионов приводит к образованию диоксида рения в двух фазовых формах. При электрохимическом окислении осадка наблюдаются два анодных пика, соответствующих электроокислению фазового и адсорбционного диоксида рения.

3. Для количественной оценки содержания рения в анализируемой пробе методом ИВА рекомендуется использовать величину суммарной площади под анодными пиками, что снижает ошибку определения и позволяет увеличить диапазон определяемых содержаний. Правомерность проведения измерения содержаний рения по площадям под анодными пиками показана методом «введено-найдено», а так же путем сравнения данных результатов анализа с содержанием рения в стандартных образцах никелево-рениевого и алюмо-платино-рениевого катализаторов, а также в СО породы вулкана «Кудрявый».

4. Изучена возможность сорбционного концентрирования и выделения перренат-ионов из сложных по составу азотнокислых растворов. Определены термодинамические параметры сорбции перренат-ионов АУ марки БАУ. Показано, что изотерма сорбции может быть описана уравнением Лэнгмюра. Установлена сорбционная емкость сорбента, равная $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

5. Изучена кинетика сорбции перренат-ионов из растворов, облученных УФ. Показано, что введение в стадию сорбционного концентрирования УФО позволяет снизить время сорбции с 60 мин до 10 мин. Высказана гипотеза влияния УФО на кинетику сорбции.

6. Проведена оценка метрологических параметров сорбции. Нижний предел определяемых содержаний перренат-ионов методом ИВА составляет 0,85 мкг/л, предел обнаружения — 0,69 мкг/л. Нижний предел определяемых содержаний перренат-ионов методом ВА составляет 1,5 мг/л, предел обнаружения — 1,48 мг/л.

7. Разработана методика ВА-определения рения в катализаторах, концентратах и сереброрудных породах с большим содержанием рения в интервале определяемых содержаний 1–1000 г/кг. Правильность проводимых определений устанавливалась путем сравнения результатов анализа СО состава и сравнением с данными, полученными методом РФА.

8. Разработана методика определения рения в золото- и сереброрудном минеральном сырье. Мешающее влияние серебра

устранялось путем его восстановления непосредственно в анализируемом растворе с помощью облучения раствора УФ. Правильность результатов аналитических измерений рения в золото- и сереброрудном сырье подтверждена проведением сопоставления результатов с определением рения рентгенофлуоресцентным методом анализа, а также с данными аналитического межлабораторного контроля.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Гольц Г.Л. Сорбционное концентрирование перренат-ионов активированным углем из растворов, облученных ультрафиолетом // *Материалы IV Всерос. студенческой научно-практической. конф. «Химия и хим. технология в XXI веке»*. Томск. Изд-во ТПУ. 2003., С. 72
2. Гольц Л.Г. Определение рения в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. // *Материалы VIII Международного симпозиума студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр»* Томск. Изд-во ТПУ. 2004., С. 853-855
3. Гольц Л.Г. Методика определения рения в рудах. // *Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий»* Томск. Изд-во ТПУ. 2004. С. 151
4. Гольц Л.Г. Определение рения и рения в присутствии молибдена методом инверсионной вольтамперометрии. // *Материалы VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока- 2004»*, 11-16 октября, 2004, Новосибирск. С. 94
5. Колпакова Н.А., Гольц Л.Г., Августинович О.В. Способ определения рения и рения в присутствии молибдена методом инверсионной вольтамперометрии. Патент № 2241983. БИМП № 34 (V ч.) 10.12.2004.
6. Колпакова Н.А., Гольц Л.Г., Августинович О.В. Способ определения рения в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии. Патент № 2247369. БИМП № 6 (III ч.) 27.02.2005.
7. Гольц Л.Г., Н.А. Колпакова, О.В. Августинович. Электрохимическое поведение Re (VII) на графитовом и золотографитовом электродах. // *Материалы Всероссийской научной конференции «Аналитика России 2004»*. Тезисы докл. 27 сентября –1 октября 2004 г. Москва. С. 247-248.
8. Гольц Л.Г., Определение рения в серебряных рудах методом инверсионной вольтамперометрии. // *IX международный симпозиум студентов, аспирантов и молдодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр»* Томск. Изд-во ТПУ. 2005., С. 252-254.
9. Гольц Л.Г., Антонова С.Г. Инверсионно-вольтамперометрическое определение рения. // *V Всерос. студенческая научно-практическая. конф. «Химия и хим. технология в XXI веке»*. Томск. Изд-во ТПУ. 2005. С.75

10. N.A.Kolpakova, L.G. Golz, Determination of Rhenium in presence of silver by the stripping voltammetric method/ // All-Russia Research Conference with International Participant, Ekaterinburg, Russia May 23-27, 2005. P. 274
11. Гольц Л.Г., Н.А. Колпакова. Определение рения в присутствии серебра методом ИВ. // Всерос. Конф. с между. участием «Электроаналитика 2005». Екатеринбург, 23-26 мая. 2005. С.96
12. Гольц Л.Г., Н.А. Колпакова, Э.В.Горчаков. Оценка фазового состава бинарных электролитических осадков методом инверсионной вольтамперометрии // Фундаментальные исследования, № 3 г.Римени, Италия 2005 г. С. 70-72
13. Гольц Л.Г., А.Я.Пшеничкин, А.Ф.Коробейников, Н.А. Колпакова. О нахождении рения в рудах золоторудных месторождений черносланцевых толщ // Материалы научной конференции «Благородные и редкие металлы Сибири и Дальнего Востока. Рудообразующие системы месторождений комплексных и нетрадиционных типов руд». Иркутск, октябрь 3-7, 2005. С. 34-37
14. Гольц Л.Г., Буйновский А.С., Колпакова Н.А., Жидкова И.А. Способ определения рения, рения в присутствии молибдена и вольфрама методом рентгенофлуоресцентного анализа. Пат. 2272278 Россия. МПК G01N 23/223 (Заявка № 2004134022/28 (037012) от 22.11.2004) Оpubл. 20.03.2006, Бюл. № 8. - 6 с.: ил.
15. Гольц Л.Г., Антонова С.Г. Вольтамперометрическое определение рения в катализаторах. // X международный симпозиум студентов, аспирантов и молодых ученых имени академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр» Томск. Изд-во ТПУ. 2006. С. 365-367
16. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Определение рения методом вольтамперометрии в катализаторах. // XVI Российская молодежная научная конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" Екатеринбург, 2006. С.158
17. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Инверсионное вольтамперометрическое определение рения в серебряных рудах. // Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "ЛОМОНОСОВ-2006" – ХИМИЯ 12-15 апреля Москва, 2006. С. 123-124
18. N.A.Kolpakova, L.G. Golz. Determination of Rhenium in presence of silver by stripping voltammetry. // ICAS-2006 International Congress on Analytical Sciences, June 25-30, 2006, Moscow, Russia. P. 275-276
19. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Вольтамперометрическое определение рения в катализаторах. // Международная научная конференция "Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий", 11-16 сентября 2006 г., г.Томск. С. 200-202
20. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А., Сечина А.А. Возможность совместного определения осмия и рения в молибденовых рудах. // XVIII Международная Чернявская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 9-13 октября 2006 г., Г.Москва. С. 82-83

21. Гольц Л.Г., Колпакова Н.А. Сорбционное концентрирование и определение методом инверсионной вольтамперометрии перренат-ионов в минеральном сырье. Известия ТПУ. № 6. 2006. С. 96–100

Отпечатано в ООО «НИП»
г. Томск, ул. Советская, 47, тел.: 53-14-70
тираж 100 экз., заказ № 6081-11