

АНАЛИЗ СПОСОБОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕНИЯ В СЛОЖНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Луцкий Д.С.¹, Игнатович А.С.², Хисматуллин Р.Р.³

¹Луцкий Денис Сергеевич – кандидат технических наук, доцент;

²Игнатович Александр Сергеевич – аспирант;

³Хисматуллин Ринат Рамилевич – студент,

кафедра физической химии, факультет переработки минерального сырья,
Санкт-Петербургский горный университет,
г. Санкт-Петербург

Аннотация: в статье рассмотрены существующие на данный момент методы определения содержания рения в различных технологически и модельных растворах, а также твердых образцах. Цель данной статьи – предоставление систематизированной информации о критериях выбора подходящего метода для определенного образца.

Ключевые слова: аналитическая химия, рений, спектроскопия, гравиметрия, экстракционно-флуориметрические методы, рентгено-флуоресцентный анализ.

В последние десятилетия запасы богатых существенно истощились. Кроме того, отвалы и «отработанные» месторождения являются долговременным источником загрязнения окружающей среды за счет самопроизвольного выщелачивания из них металлов. Потому, чтобы разрешить эти проблемы многие медеплавильные комбинаты озадачились внедрением технологии переработки шламов медеплавания. Основной технологией перспективной технологией является гидрометаллургическая переработка, а именно выщелачивание шламов, это позволит извлекать кроме основного компонента – меди, побочные продукты такие как рений, который встречается в составе медно-молибденовых руд [1].

Рений – типичный рассеянный элемент, который не образует самостоятельных минералов. Большая часть рения обнаружена в молибденидах и медно-молибденовых рудах, которые на данный момент являются основными его источниками. Рений на данный момент востребован в промышленности. В настоящее время около 70% рения применяют в создании жаропрочных сплавов для турбин реактивных двигателей. Рений используется для создания рениево-платиновых катализаторов для переработки нефти. Данные катализаторы существенно повышают характеристики установки, на это расходуются порядка 14% общемирового потребления рения. Остальной рений, по большей части, применяется для создания жаропрочных сплавов. Некоторое количество, однако, в электронной и электротехнической промышленности, а также в медицине.

Сейчас востребованы методы получения рения в качестве побочного продукта. В частности, по приведенной ниже схеме на Балхашском горно-металлургическом комбинате в промышленном масштабе при помощи ионитов [2].

Для разработки технологий, связанных с извлечением рения из растворов выщелачивания необходима методика контроля его содержания в пробах. При этом стоит обратить внимание на то, что содержание рения в сырье крайне низко. Что обуславливает выбор тех методик, которые в состоянии обеспечить высокую точность.

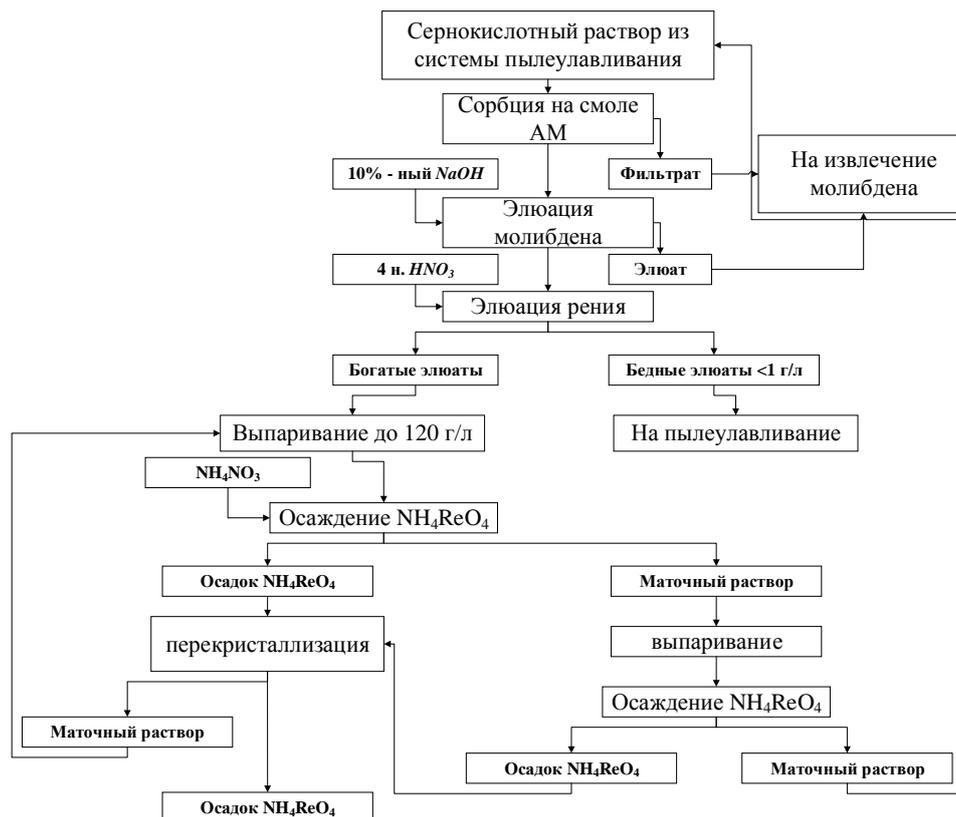


Рис. 1. Схема ионообменного извлечения рения из растворов системы пылеулавливания

В качестве основных методов определения рения применяют спектрофотометрию, гравиметрию, кинетические, электрохимические, экстракционно-флуориметрические методы, а также, рентгено-флуоресцентный анализ.

Главными проблемами большей части методик определения рения являются их недостаточная чувствительность, воспроизводимость результатов, мешающее влияние сопутствующих элементов пробы. В современной аналитической химии для определения рения применяют такие методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС*ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП*МС), а также, ряд электрохимических методов.

Однако, основная проблема с которой сталкивается исследователь при использовании данных методик это – влияние попутных компонентов пробы. В виду этого остро встает вопрос концентрирования рения и отделения его от матрицы.

Методы определения содержания рения.

Спектрофотометрические методы позволяют определять содержание рения в пробе до $10^{-2} - 10^{-5}$ мас. %. Преимущество этих методик заключается в простоте, доступности оборудования и относительно высокая чувствительность. Спектрофотометрические методики основаны на образовании окрашенных комплексных соединений рения с соответствующими реагентами. Распространены методики с использованием роданид- и тиоцианат-ионов, тиомочевины. Недостатком является необходимость предварительного отделения рения от мешающих определению примесей (Mo, W, Cu), это осуществляют путем концентрирования перренат-ионов сорбцией или экстракцией [3].

Метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) был применен для определения перренат-ионов в форме тиоцианатного комплекса рения после его сорбции на листовом волокнистом сорбенте (полиакрилонитрильное волокно), наполненном анионитом АВ-17 (ПАН-АВ-17).

Предел обнаружения рения в водных растворах около 0.2 мкг/л. Чувствительность предложенной методики на 2–3 порядка выше по сравнению с ее стандартным спектрофотометрическим вариантом.

Атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) применяют для определения рения в минеральном сырье и продуктах металлургических производств. Достоинством АЭС-ИСП является высокая стабильность и воспроизводимость результатов, широкий линейный диапазон концентраций. Метод позволяет определять до 10^{-4} мас. % рения. Однако корректность результатов анализа в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой зависит от многих факторов, например, связанных с физическими свойствами растворов – их вязкостью, поверхностным натяжением и т.п.; с химическим взаимодействием компонентов пробы; с наложением спектральных линий компонентов пробы и с негативным влиянием ионизации в плазме. Определение

рения методом АЭС-ИСП в сложных объектах, например продуктах металлургических производств, представляет собой непростую задачу, поскольку линии эмиссии рения малочувствительны, к тому же они частично перекрываются с линиями сопутствующих элементов.

Одним из самых чувствительных современных методов определения рения является **масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)**. В наши дни ИСП-МС позволяет определять рений на уровне нг/г. Тем не менее, при использовании ИСП-МС возникает ряд проблем, связанных с влиянием различных факторов на формирование аналитического сигнала. На точность метода оказывает влияние матрица, дрейф сигнала, солевой фон, изобарные наложения.

За последнее десятилетие **рентгено-флуоресцентный метод (РФА)** не утратил своей актуальности для определения рения. Он быстр и часто используется для проведения массовых анализов на производствах. Однако метод не лишен недостатков: во-первых, предел обнаружения рения РФА невысок и составляет всего 0.05–0.1 мас.%, во-вторых, существует проблема, связанная с мешающим влиянием со стороны сопутствующих компонентов пробы. Использование концентрирования позволяет не только понизить предел обнаружения в РФА методе, но и в то же время уменьшить влияние мешающих элементов на сигнал рения. Для концентрирования рения в методах РФА часто используют сорбцию рения в виде перренат ионов [3].

Значительное место в аналитической химии рения занимают электрохимические методы, в частности, инверсионная вольтамперометрия. Данным методом возможно определение до 10^{-6} – 10^{-5} мас.% рения. Первой стадией метода инверсионной вольтамперометрии является электрохимическое восстановление перренат-ионов на поверхности графитового электрода, которое проходит в две стадии, при этом рений осаждается в двух формах – в виде ReO_2 и Re^0 . Затем сконцентрированный на графитовом электроде осадок подвергают анодному растворению, при этом на вольтамперограммах наблюдаются два анодных пика окисления, токи пиков и площади под пиками пропорциональны концентрации в анализируемом растворе. При определении рения методом инверсионной вольтамперометрии мешающее влияние оказывают ионы металлов, занимающие на шкале стандартных потенциалов положение выше, чем перренат-ион. Для устранения влияния этих более электроположительных компонентов предложено сорбционное концентрирование перренат-ионов.

Список литературы

1. *Луганов В.А., Байконурова А.О. и др.* Теоретические основы гидрометаллургических процессов. Учебное пособие. Усть-Каменогорск: ВКГТУ, 2004. 104 с. ISBN 9965-711-00-3.
2. *Лакерник М.М., Севрюков Н.Н.* Металлургия цветных металлов. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1957. 536 с.
3. *Евдокимова О.В., Печищева Н.В.* Современные методы определения рения. Журнал аналитической химии, 2012. Том 67. № 9. С. 828-841.