

# ОСОБЕННОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕНИЯ В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Луцкий Д.С.<sup>1</sup>, Игнатович А.С.<sup>2</sup>, Хисматуллин Р.Р.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Луцкий Денис Сергеевич – кандидат технических наук, доцент;

<sup>2</sup>Игнатович Александр Сергеевич – аспирант;

<sup>3</sup>Хисматуллин Ринат Рамилевич – студент,

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

**Аннотация:** в статье проведен анализ методов определения концентрации рения в различных технологических и модельных растворах, а также твердых образцах. Цель данной работы – выбор и обоснование оптимального метода анализа растворов, содержащих ионы перрената.

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

Рений является редким элементом, его распространенность в земной коре составляет порядка  $7 \cdot 10^{-8}$  % масс, запасы этого элемента сильно рассеяны [1]. Мировое производство рения в 2001 году составило 40 т., а в 2017 порядка 52 т. [2]. Важное значение рений имеет для ракетостроения (до 80% добытого рения было израсходовано на изготовление турбин [2]), а также для нефтехимии [1]. Из сказанного следует, что значимость данного металла для России с течением лет только растёт.

Самым высококонцентрированным источником рения является минерал ренит, но его добыча затруднена тем, что в основном он находится близ жерл вулканов [2]. Другим богатым рением сырьем является молибденит-халькопиритовые порфириновые руды [2]. Особенно богаты рением руды, с высоким содержанием меди, для подобных руд, характерно содержание рения до 800 г/т, в то время как для менее богатых по меди руд, данное значение снижается до 400-450 г/т. [2]. Основным методом производства рения заключается в улавливании пыли относительно легко возгорающегося оксида  $Re_2O_7$  при температуре порядка 300 °С и других, менее летучих, низших оксидов рения, данная концепция применяется как при попутном извлечении с молибденом, так и при попутном извлечении с медью [2]. При переработке данного сырья получают серноокислые растворы, из которых рений извлекается типичными для гидрометаллургии методами: сорбция, экстракция, осаждение [2].

Из описанного выше следует, что, во-первых, целесообразно изучение сорбции и экстракции рения из различных сред, а также изучение влияния примесных элементов таких как, медь, молибден, и прочих типичных для рения примесей. Для этого следует подобрать количественный метод анализа рения для полученных растворов. Данный метод должен быть легко воспроизводимым, поскольку для построения сорбционных кривых требуется анализ большого количества проб.

Гравиметрические методы анализа рения плохо воспроизводимы в связи с относительной труднодоступностью реагентов для осаждения перренат-иона таких как, нитрон, соли тетрафениларсония, соли тетрафенилфосфония, амины, соли таллия, производные антипирина [2].

Есть возможность осаждения рения в виде сульфида, однако вместе с рением тогда осаждается и сама сера, что приводит к лишним затратам на разделение реагентов, также, с рением будет осаждаться медь [2]. Сульфиды рения при нагревании при температурах порядка 250 градусов разлагаются на сульфид и чистую серу [3], потеря в весе для сульфида  $Re_2S_7$  наблюдается уже при 80-90 °С, что приводит к неточностям при анализе [4]. Гравиметрический анализ рения требует работы с высокими температурами, а процесс разделения для современной аналитической химии, на наш взгляд, неоправданно сложен [2, 4].

Электрогравиметрические методы рения затруднены осаждением на платиновом катоде наряду с металлом также и оксидов, а также весьма быстрое окисление влажного рения [4]. При титрометрическом анализе используют три способа обнаружения рения: путем кислотно-основного анализа рениевой кислоты посредством добавления щелочи в присутствии индикатора, а также окислительное титрование и комплексометрическое титрование [2]. Титрометрические методы рения требуют наличия особенно точных бюреток и пипеток, поскольку часто концентрации рения в изучаемых растворах невелики, стоит также отметить, что данный метод требует больших затрат времени на сам процесс титрования.

Ряд особенно точных спектроскопических методов анализа, к которым относятся ICP-AES и ICP-OES, как замечено в работе [6], часто являются недоступными в связи со стоимостью оборудования и сложностью методик.

Самыми распространёнными и относительно дешевыми способами анализа рения являются спектрофотометрические методы, позволяющие определять концентрации рения порядка  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  %

мас.% [4]. Они характеризуются быстротой и простотой выполнения анализа [4]. Основная природа такого анализа состоит в восстановлении рения в кислой среде из степени окисления 7+ (перренат-ионы) до степени окисления 4+ или 5+ и перевод данной формы рения в окрашенные комплексы [4,5]. В щелочной среде рений определяется по светопоглощению перренатов щелочных металлов и тетрафениларсония [4].

При выборе методики спектрофотометрического анализа рения стоит учитывать наличествующие в пробе примеси, а также время, за которое оптическая плотность образующегося раствора достигает своего максимума и время существования окрашенного комплекса.

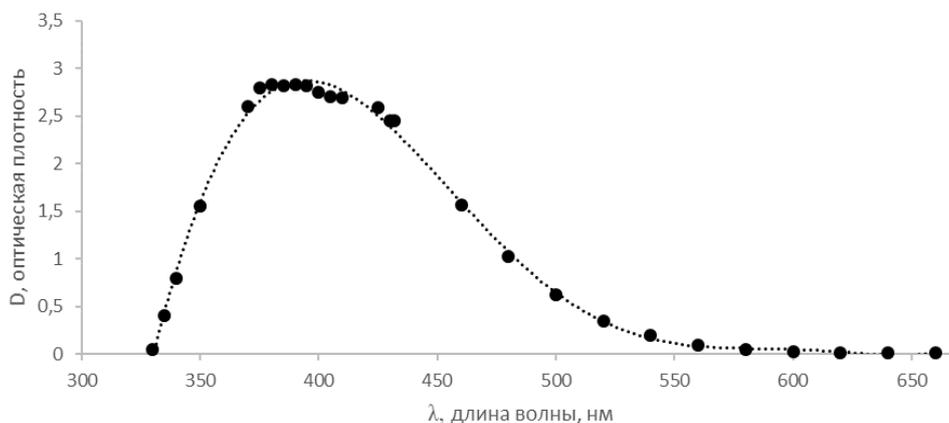
Так, для большинства спектрофотометрических методов характерно сильное влияние примесей на процесс анализа. Такими примесями являются Fe, Cu, Mo, W, Ni, Pt, Au, а также ряд окислителей, способных вновь перевести рений из формы Re (V-IV) в Re (VII) или разрушить органические соединения, применяемые для получения окрашенных комплексов. [2,4].

Предложенный метод, основан на светопоглощении окрашенных роданидных комплексов рения, отличается быстротой достижения максимальной оптической плотности раствора. В монографии [4] по одной из предложенных методик пробы, после их приготовления, готовы к анализу через 5-6 минут. В работе [7] уточняется, что оптическая плотность, которая достигается раствором, в итоге постоянна на протяжении порядка 8-10 часов. Для сравнения стоит отметить, что методы, основанные на образовании комплексов с тиомочевинной и фурилдиоксимом, требуют ожидания в 20-35 минут [4]. В обсуждаемом методе анализа рения возможно достичь уменьшения влияния некоторых примесей, таких как железо, медь, молибден. Это подтверждается в работах [6,7]. Для этого используются добавки, связывающие примесные ионы в нерастворимые или бесцветные комплексы, например, полученные при взаимодействии меди и винной кислоты. В работе [4] отмечается, что медь способна оказывать негативное влияние на обнаружения рения при её содержании в пробе порядка  $10^{-4}\%$  по массе, но в работе [7] обнаружено, что в целом ошибка анализа в присутствии меди, связанная с образованием окрашенных роданидных комплексов меди, легко упраздняется путем её экстракции этилацетатом и не превышает 5%.

Стоит отметить, что в основном в роданидном методе анализа рения в качестве восстановителя используется хлорид олова (II), который переводится в состояние пересыщенного раствора [4], такой избыток хлорида олова, несмотря на то, что понижает коэффициент экстинкции, позволяет добиться более стабильных и быстро возобновляемых результатов при анализе [4]. Вместо хлорида олова (II) также возможно использовать другие, хорошо растворимые в воде восстановители, например, аскорбиновую кислоту.

Данные о валентном состоянии и степени окисления частично восстановленного рения в кислой среде по реакции с растворимыми роданидами противоречивы [4]. В анализируемом роданидным методом растворе имеется смесь комплексов рения, в монографии [4] утверждается, что желто-зелёному комплексному аниону отвечает формула  $\text{ReO}(\text{SCN})_5^{2-}$ , а оранжево-красному  $\text{Re}_2\text{O}_2(\text{SCN})_8^{2-}$ .

**Метод анализа:** Из раствора после сорбции или экстракции перрената в коническую колбу на 50 мл отбирается аликвота в 5 мл, к ней добавляется 15 мл соляной кислоты с концентрацией 3 моль/л, 2 мл 20 %  $\text{SnCl}_2$  и 2 мл 20 %  $\text{KCNS}$ . Получившийся раствор доводится до 50 мл дистиллированной водой. В качестве раствора сравнения применяется раствор, содержащий все реагенты, кроме самого перренат иона. Аналитическая длина волны для проб, содержащих рений по массе от 30-40 мкг до  $5 \cdot 10^3$  мкг, составляет 376 нм. Для менее концентрированных по перренату растворов рекомендуется длина волны лежит в диапазоне 427-432 нм [5,8]. Спектр поглощения для проб с содержанием рения от 40 до 5000 мкг представлен на рис. 1.



*Рис. 1. Спектр поглощения для проб с содержанием рения от 40 до 5000 мкг*

В работе показано, что в современной аналитической химии рения затруднения, связанные с влиянием мешающих веществ типа Cu, W, Mo, V, и др., на спектрофотометрический анализ возможно полностью устранить. В ряде исследований достигнуты воспроизводимые методики очищения анализируемых проб от этих примесей [2,6,7]. В случае, когда разделение не представляется возможным, для изучения свойств сорбентов следует пользоваться модельными растворами рения. Аналитическая длина волны для анализа рения в пробах, содержащих достаточно большое (0,003 мг – 5 мг) перренат-иона по массе, имеет значение от 376 до 378 нм, для проб с содержанием рения менее 0,4 мг, рекомендуется длина волны от 427 до 432 нм.

Спектрофотометрический анализ рения в силу его продолжающейся модернизации до сих пор является актуальным и может быть применен в промышленных условиях, где требуется быстрота и простота выполнения анализа, а также низкая стоимость оборудования.

#### **Список литературы**

1. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия: в 3 т. под редакцией Ю.Д. Третьяковой Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: учебник. М.: Издательский центр «Академия», 2007. 352 с.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. Т. 2.: М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2008. 667 с.
4. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения: М.: Издательство «Наука», 1974. 161 с.
5. Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. Современные методы определения рения: журнал аналитической химии, 2012. Том 67. № 9. С. 828–841.
6. Hui Hu, Long Li Sun, Yan Ling Gao, Tian Wang, Yue Fei Zhang, Hui Xiong Wu, Xiao Hui Chen. High sensitivity thiocyanate spectrophotometric method for determination of perhenate, an analogue of radioactive pertechnetate, under acidic condition: Chemical Papers May 2019, Volume 73, Issue 5, pp 1093–1101.
7. Keshavar E., Sadrnezhaad S.K., Mos-hefi Shabestari Z. Chloroform aided extraction spectrophotometric determination of rhenium using thiocyanate complexing agent / J. Mater. Sci. Technol. Vol. 21. № 2, 2005. Pp. 239–242.