

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**¹Оськина Ю.А., ²Горчаков Э.В., ³Колпакова Н.А.**¹ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Иновационный научно-образовательный центр «Золото – платина»,
Томск, e-mail: oskinaina@tpu.ru;²ФГБОУ ВПО «Ставропольский государственный аграрный университет»,
Ставрополь, e-mail: gorchakovedvard@mail.ru;³ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: nak@tpu.ru

Изучено электрохимическое поведение ионов рения (VII) на ртутно-пленочных электродах в кислых растворах пероксида водорода вольтамперометрическим методом. Обнаружено, что добавление ионов рения (VII) приводит к резкому смещению потенциала выделения водорода и появлению катодной каталитической волны в виде пика в области потенциалов от 0,0 до 0,20 В. Определены условия регистрации аналитического сигнала при определении Re(VII). Установлено, что каталитические процессы обуславливают повышение предельного тока, что приводит к повышению чувствительности определений. Линейная зависимость каталитического тока от концентрации ионов рения (VII) позволяет использовать данную методику при комплексной оценке содержания этого металла в природных водах и минеральном сырье. В связи с этим разработана унифицированная схема подготовки проб, основанная на дистилляционном отделении рения.

Ключевые слова: вольтамперометрия, рений, пероксид водорода, ртутно-пленочный электрод, каталитический ток

DETERMINATION OF RHENIUM BY VOLTAMMETRY**¹Oskina Y.A., ²Gorchakov E.V., ³Kolpakova N.A.**¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: oskinaina@tpu.ru;²Stavropol state agrarian university, Stavropol, e-mail: gorchakovedvard@mail.ru;³National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: nak@tpu.ru

The electrochemical behavior of rhenium's (VII) ions on mercury and film electrodes in sour solutions of hydrogen peroxide was studied by a voltammetric method. It is revealed that addition of rhenium's (VII) ions brings to a sharp mixture of hydrogen allocation potential and emergence of a cathodic catalytic wave with the peak in the field of potentials from 0,0 to 0,20 V. The analytical signal of Re(VII) registration conditions were defined. It is established that catalytic processes increase the current limit that brings to increasing of definitions sensitivity. The catalytic current linear dependence from the concentration of rhenium (VII) ions allows to use this technique at the complex assessment of this metal in natural waters and mineral raw materials containing. In connection with it the unified scheme of tests preparation, based on rhenium distillation office was developed.

Keywords: voltammetry, rhenium, hydrogen peroxide, mercury and film electrode, catalytic current

Эффективность извлечения рения из различных по природе и содержанию минеральных объектов неразрывно связана с уровнем развития аналитической химии этого металла. Ранее для определения рения использовали спектрофотометрию, гравиметрию, кинетические, электрохимические, экстракционно-флуориметрические методы, рентгено-флуоресцентный анализ [1].

В современной аналитической практике для определения рения широко используют такие мощные методы, как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), эффективные электрохимические методы [2].

Несмотря на высокую чувствительность современных методов, прямое определение рения затруднено вследствие низких содержаний элемента в анализируемых объектах и мешающего влияния матричных

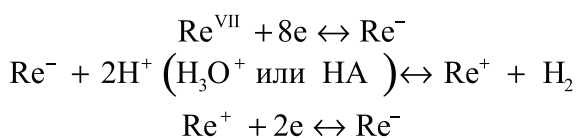
компонентов. Поэтому часто применяют концентрирование из анализируемых растворов и отделение его от матрицы.

На базе ИНОЦ «Золото-платина» каф. ГРПИ, Института природных ресурсов НИ ТПУ (г. Томск) разработана новая методика вольтамперометрического определения количественного содержания рения в природных минералах и рудах, включающая в себя дистилляционный способ подготовки анализируемых проб.

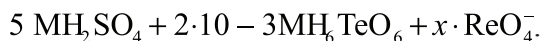
Электрохимические реакции, приводящие к появлению каталитических токов, известны уже давно. Еще в тридцатых годах было установлено, что даже следы некоторых металлов резко снижают перенапряжение выделения водорода. В присутствии платиновых соединений этот эффект становится заметным даже при их концентрации порядка 10^{-7} моль/л [4].

Впервые каталитическую волну водорода для определения рения предло-

жил Гейровский [6]. Он определял до 10^{-6} моль/л Re в марганцевых солях на фоне ацетатного буферного раствора (pH 4,7) после обработки его сероводородом. Каталитическая волна, обусловленная ионом ReS_4^- , отвечает $-1,2$ В. В фосфатном буферном растворе (pH 7) каталитическая волна наблюдается при $-1,6$ В. Диффузионный ток этой волны значительно выше, чем это теоретически соответствует процессу простого восстановления $\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{Re}^-$. Лингейн предполагает следующий механизм восстановления ReO_4^- в этом буфере [3]:



Известна методика каталитического определения рения, предложенная Гиёрбино [5]. Им предложено использовать систему:



Рений катализирует процесс окисления теллура с появлением каталитической волны на ртутно-капающем электроде, что позволяет определять его в интервале от $4 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ М.

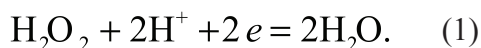
Целью работы было исследование электрохимического поведения Re(VII) в растворах пероксида водорода на ртутно-пленочных электродах и разработка методики вольтамперометрического определения рения(VII) в минеральном сырье.

Материалы и методы исследования

В работе использовали вольтамперометрический анализатор типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Перемешивание раствора осуществлялось с помощью встроенной в анализатор автоматической функции вибрации электродов. Рабочим электродом был ртутно-пленочный электрод (РПЭ); электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребряные электроды. Электролизером служили стаканчики из оптически прозрачного кварца объемом 20 см^3 . Вольтамперометрические измерения проводили на фоне $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ с добавлением H_2O_2 . Рабочие растворы рения (VII) готовили разбавлением стандартных образцов от фирмы «Merck» разбавлением 1 M HCl . Все использовавшиеся реактивы были марки «х.ч.» или «ос.ч.». Приготовление растворов осуществлялось с использованием бидистиллированной воды.

Результаты исследования и их обсуждение

Пероксид водорода восстанавливается на ртутном катоде в соответствии с уравнением



В кислых растворах этот процесс протекает при $E_{1/2} = -0,9$ В нас.в.э. Добавление некоторых веществ к раствору приводит к резкому смещению потенциала и появлению каталитического тока [2].

Возникновение каталитических токов в присутствии некоторых металлов в среде пероксида водорода может быть связано с двумя факторами:

1. Процессами двойного катализа: ион металла-катализатора восстанавливается под активирующим действием пероксида водорода, потом происходит химическое восстановление пероксида водорода образующейся восстановленной формой металла-катализатора.

2. Образованием достаточно прочных комплексных соединений, в которых пероксид водорода входит во внутреннюю сферу комплекса в виде недиссоциируемой молекулы в качестве аниона.

При вольтамперометрических исследованиях получена катодная каталитическая волна в виде пика в области потенциалов от $0,0$ до $0,20$ В (рис. 1).

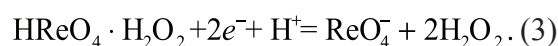
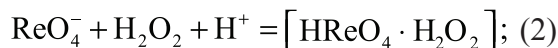
Данная каталитическая волна, образующаяся в кислых растворах соединений Re(VII) , была изучена на фонах различных кислот (HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4), содержащих H_2O_2 . На рис. 2 приведены градуировочные зависимости токов электрокаталитического разложения пероксида водорода от концентрации перренат-ионов в этих растворах.

Наибольшей чувствительностью и лучшей воспроизводимостью обладает раствор $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, содержащий $0,03$ моль/дм³ H_2O_2 .

Изучение влияния концентрации пероксида водорода на ток катодного пика показало, что кривая имеет предел тока, который обусловлен концентрацией H_2O_2 при постоянной концентрации перренат-ионов в растворе (рис. 3).

Для определения низких содержаний перренат-ионов в пробах методом вольтамперометрии целесообразно использовать концентрацию пероксида водорода в растворе $0,03 \dots 0,045$ моль/дм³.

Мерой скорости реакции химического взаимодействия ReO_4^- с пероксидом водорода является ток пика электрокаталитической реакции (1). Изучение зависимости тока каталитической волны от времени взаимодействия ReO_4^- с пероксидом водорода (рис. 4) позволяет предположить механизм процесса:



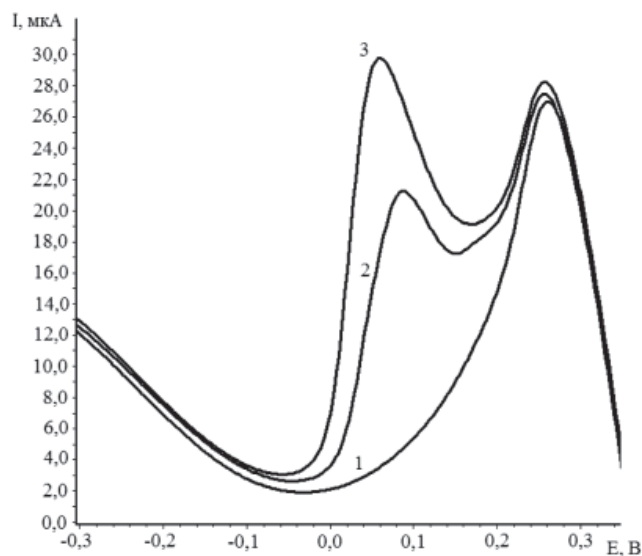


Рис. 1. Вольтамперные кривые разложения пероксида водорода в присутствии ReO_4^- . Условия эксперимента: фон $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,03 \text{ M H}_2\text{O}_2$; скорость изменения потенциала $0,08 \text{ В/с}$; 1 – линия фона; 2 – фон + $C_{\text{Re(VII)}} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$; 3 – фон + $C_{\text{Re(VII)}} = 16 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$

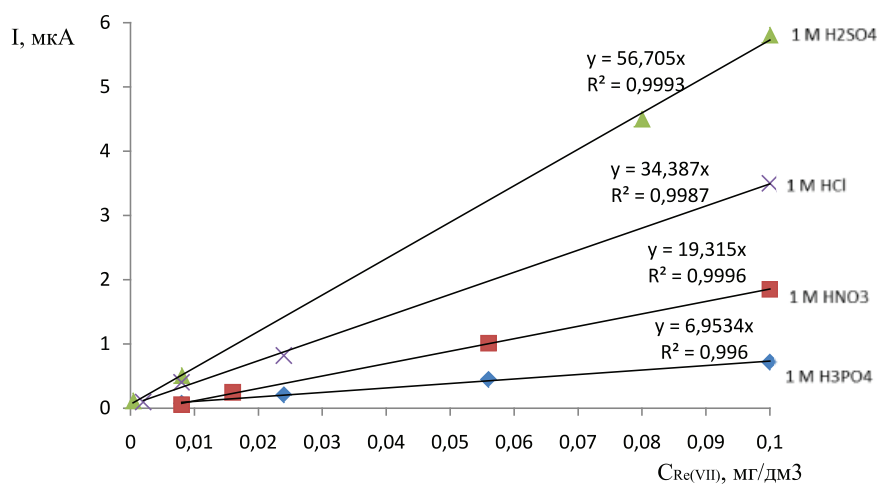


Рис. 2. Зависимости токов электрокаталитического разложения пероксида водорода от концентрации перренат-ионов при использовании различных фоновых электролитов

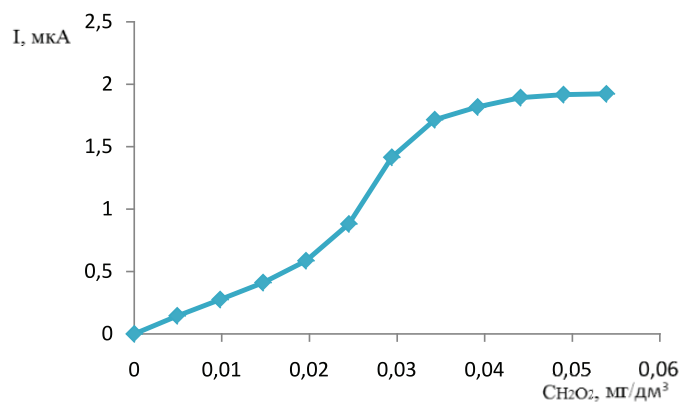


Рис. 3. Зависимость токов процесса электровосстановления водорода от концентрации пероксида водорода

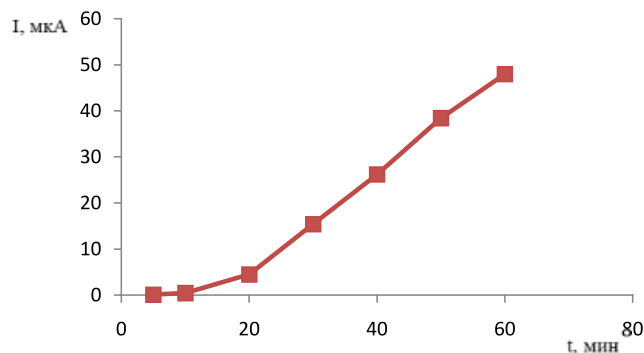


Рис. 4. Зависимость тока каталитической волны от времени взаимодействия ReO_4^- с H_2O_2

Электрохимической реакцией, дающей полезный аналитический сигнал в виде катодной каталитической волны, является реакция (3).

В то же время в связи с отсутствием процесса осаждения на поверхности РПЭ время предварительного электролиза (τ_3) не имеет больших значений, оно составляет 10–20 секунд. При этом достигает-

ся максимальное значение величин тока процесса.

Как видно из рис. 5, наблюдается прямолинейная зависимость между током катодного максимума и концентрацией ионов рения (VII) в растворе. По каталитической волне водорода, образующейся в этой системе, предложено проводить определение малых количеств рения (VII) методом вольтамперометрии.

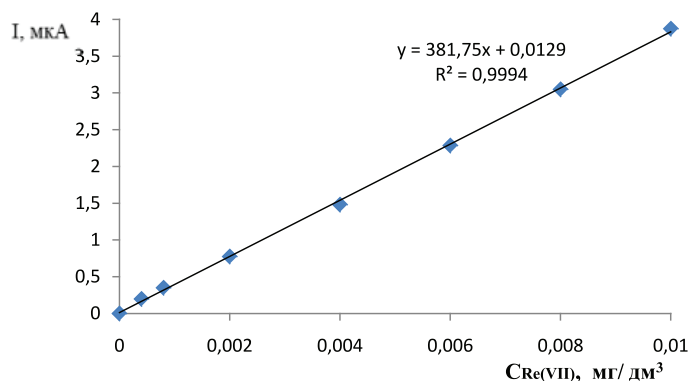


Рис. 5. Зависимость тока катодного максимума от концентрации рения (VII)

В качестве проб подготовки выбран метод дистилляции, основанный на летучести семиоксида рения из горячих высококипящих растворов.

Для перевода рения в раствор навеску пробы массой 1 г смачивали 1 M NaOH, затем небольшими порциями добавляли 10 мл 30% H_2O_2 . После разложения пробы выщелачивали бидистиллированной водой, помещали в перегонную колбу. Раствор постепенно нейтрализуют 10 мл концентрированной серной кислоты (1:1) и отгоняют при температуре 290–300 °C в течение 30–40 мин. За время перегонки в перегонную колбу добавляют 1–2 мл окислителя (в данном случае 30% пероксид водорода) для оптимизации процесса образования ReO_4^- .

Образующийся при отгонке Re_2O_7 улавливают в трех приемниках с бидистиллированной водой. Во время отгонки все приемники охлаждают смесью воды со льдом.

После дистилляции рений находится в растворе в форме перренат-иона $[\text{ReO}_4^-]$.

По завершении отгонки содержимое приемников объединяли. Отбирали аликвотную часть раствора (0,5–1 мл), добавляли в фоновый раствор объемом 10 мл 0,1 M H_2SO_4 и 0,03 мл 30% H_2O_2 и проводили вольтамперометрический анализ.

Оценка правильности методики проводилась методом «введено-найдено». В мелкозернистую навеску пробы доломита $\text{Ca, Mg}[\text{CO}_3]_2$ добавляли известную концентрацию стандарта рения, проводили все стадии химической пробоподготовки и вольтамперометрическим методом фиксировали полученные результаты (табл. 1).

По разработанной методике проводилось определение рения в минеральном золоторудном сырье Сибири и Дальнего Востока. В табл. 2 представлены результаты определения рения в породах и рудах различного состава.

Таблица 1

Оценка точности вольтамперометрического измерения сигнала, полученного для определения ионов рения (VII) в растворах методом «введено-найдено», ($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено рения, г/г	Найдено рения, (X_{cp}), г/г	Относительное значение показателя точности $\pm\delta$, %
0,200	0,209	36
0,500	0,516	34
2,000	2,084	33

Таблица 2

Результаты вольтамперометрического определения рения в породах

Наименование	Номер пробы	Содержание, г/г	
		Хср, г/г	Sr
Дунит	7007	0,179	0,021
	О – 17/3	0,056	0,014
	7052	0,383	0,038
	7036/1	0,095	0,025
	О – 27/1a	0,081	0,003
Гарцбургит	7073	0,035	0,007
	7084	0,067	0,011
	О – 19/1	0,025	0,007
	О – 46/3	0,034	0,015
Габбро	7018	0,314	0,033
	О – 31/4	0,116	0,022
	63/3	0,044	0,012

Предложенная методика вольтамперометрического определения рения в минеральном сырье по высоте максимума каталитической волны восстановления водорода может быть использована для контроля содержания его в геологических объектах.

Выводы

1. Установлен характер и механизм процесса взаимодействия рения (VII) с пероксидом водорода.

2. Разработана новая методика каталитического вольтамперометрического метода определения рения (VII) на РПЭ. Наиболее чувствительным фоновым электролитом для определения содержания рения является серная кислота с добавкой пероксида водорода.

3. Каталитические процессы, происходящие на поверхности индикаторного электрода или в объеме раствора, обуславливают повышение предельного тока, что приводит к повышению чувствительности определений. Таким образом, добавка пероксида водорода обуславливает снижение предела обнаружения рения в пробах и одновременно расширяет область определяемых концентраций.

4. На основании проведенных исследований влияния мешающих матричных компонентов в качестве подготовки пробы к определению был выбран метод дистилляционного отделения рения.

Список литературы

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. – М.: Наука, 1974 – 318 с.

2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Металлургия рения. – М.: Наука, 2007 – 298 с.

3. Тараян В.М. Аналитическая химия рения. – Ереван: Митк, 1966 – 214 с.

4. Яцимирский К.В. Кинетические методы анализа. – М.: Химия, 1967. – 200 с.

5. Györfi K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. – 1961. – № 27. – С. 120.

6. Heyrovsky J., Nature – 1935. – № 135. – С. 870.

References

1. Borisova L.V., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 318 p.

2. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. Metallurgiya reniya [Rhenium metallurgy]. Moscow, Nauka Publ., 2007. 298 p.

3. Tarayan V.M. Analiticheskayak himiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Erevan, Mitk Publ., 1966. 214 p.

4. Yatsimirskiy K.V. Kineticheskie metody analiza [Kinetic methods of the analysis]. Moscow, Kcimiya Publ., 1967. 200 p.

5. Györfi K. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1961. no. 27. pp. 120.

6. Heyrovsky J., Nature 1935. no. 135. pp. 870.

Рецензенты:

Мокроусов Г.М., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Ковалева С.В., д.х.н., профессор, заведующая кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.