

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ЭЛЕКТРОЛИТ/ЭЛЕКТРОЛИТ

*А.П. Мельников, аспирант, И.Ю. Ловчиновский, доцент,

**С.В. Шорин, начальник отдела, *Н.К. Зайцев, профессор

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

**ООО «Эконикс-Эксперт»

e-mail: melnic256@yandex.ru

Статья посвящена определению перренат-аниона в реальных образцах растворов, полученных методом подземного выщелачивания, методом вольтамперометрии на границе электролит/электролит и на серийном амперометрическом электроде. Рассмотрены способы устранения влияния различных мешающих факторов, таких, как присутствие молибдена, низкое значение pH проб и высокое содержание железа. На основании проведенного исследования составлена и метрологически аттестована методика определения концентрации рения в реальных промышленных растворах.

The article is devoted to the determination of the perrhenate anion in real in-situ leaching solutions by means of voltammetry on the interface between two immiscible electrolyte solutions and a mass-produced voltammetric ion-selective electrode. Methods of overcoming the interfering influence of different factors, e.g., high amounts of molybdenum, low pH and high concentration of iron, are also discussed. On the basis of this study a method for the determination of rhenium concentration in real industrial solutions was developed and certified.

Ключевые слова: АИСЭ, вольтамперометрия, ГРДНРЭ, инверсионный режим, ионоселективный электрод, подземное выщелачивание, перренат, перхлорат, электрохимический анализ, Эконикс-Эксперт, Экотест-ВА.

Key words: AISE, voltammetry, ITIES, stripping voltammetry, ion-selective electrode, in-situ leaching, perrhenate, perchlorate, electrochemistry, Econix-Expert, Ecotest-VA.

Потенциометрия, использующая ионселективные электроды, и вольтамперометрия применяются для анализа объектов окружающей среды как рутинные методы, однако амперометрические ионоселективные электроды (АИСЭ) с жидкой или гелевой рабочей поверхностью до сих пор находят ограниченное применение [1–3].

Создание АИСЭ с жидкой или гелевой рабочей мембраной, принцип работы которых основан на ионном транспорте через границу электролит/электролит, обусловлено необходимостью определения ионов, для которых невозможно подобрать подходящие окислительно-восстановительные реакции. АИСЭ наиболее эффективны для определения ионов, проявляющих одновременно и гидрофильные, и гидрофобные свойства. Перренат-ион является примером такого полугидрофобного иона, для которого сигнал межфазного перехода на границе раздела фаз электролит/электролит хорошо различим на вольтамперных кривых.

В связи с возрастающей потребностью в рении существует проблема определения его содержания в технологических растворах, в частности, в промышленных растворах подземного выщелачивания рудного сырья. Концентрации рения в растворах, представляющих коммерческий интерес, составляют менее 0.1 мг/дм^3 , что требует от методики анализа высокой чувствительности.

Настоящая статья посвящена разработке вольтамперометрической методики определения

содержания рения в растворах, основанной на регистрации тока межфазного перехода ReO_4^- . Особенностью работы является применение амперометрического электрода с органической мембраной к реальному раствору подземного выщелачивания, содержащему серную кислоту, молибдат-ион, соли железа и другие мешающие примеси.

Экспериментальная часть

Растворы готовили из сухих реактивов: калия перренат (ТУ–6–09–01–268–75), сульфат магния семиводный (ч.д.а., ГОСТ 4523–77) – для приготовления водного фонового электролита, тетраakis-(4-хлорфенил)борат тетрадецил-аммония (Fluka, Швейцария) и о-нитрофенил-октиловый эфир (Aldrich, Швейцария) – для приготовления органического электролита, Трилон Б (ч.д.а., ГОСТ 10652–73) – как комплексообразователь, гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4328–77) и кальция карбонат (ГОСТ 8253–79) – для нейтрализации кислых растворов, молибдат аммония (ч.д.а., ГОСТ 3765–78). Все реактивы использовали без предварительной очистки. Бидистиллированная вода для приготовления растворов отвечала требованиям ГОСТ Р 52501–2005.

Вольтамперометрию с АИСЭ выполняли на четырехэлектродном автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе «Экотест–ВА–4» с датчиком (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия, КТЖГ 414314.005.РЭ), совместимом с персональным компьютером. Устройство АИСЭ представлено на рис. 1.

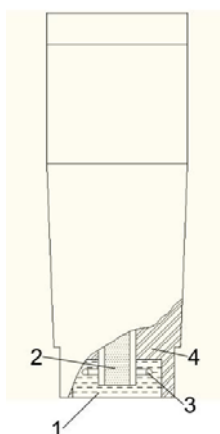


Рис. 1. Устройство АИСЭ: 1 – органическая мембрана; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – корпус электрода.

В рабочую мембрану АИСЭ (1) внедрены электрод сравнения (2) и вспомогательный (поляризующий) электрод (3). Вспомогательный электрод выполнен в виде платинового кольца, расположенного вокруг электрода сравнения, подведенного к поверхности органической мембраны. Электрод сравнения – твердотельный, из модифицированного графита; органическая фаза – пластифицированный поливинилхлоридом раствор органической соли тетраакс-(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония.

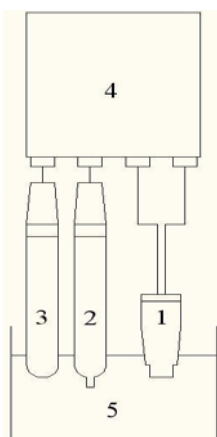


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для работы с применением АИСЭ:

- 1 – АИСЭ, 2 – электрод сравнения водной фазы,
- 3 – вспомогательный электрод водной фазы,
- 4 – вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА-4», 5 – анализируемый раствор.

Наблюдаемый на вольтамперных кривых ток – это ток, возникающий при прохождении ионов определяемого вещества из водного раствора в органическую мембрану и наоборот. При наличии сорбции сигнал определяемого объекта наблюдается в околонулевой области потенциалов (нулевая разность межфазных потенциалов определяется согласно гипотезе Паркера [4]). Шкале напряжения на вольтамперных кривых соответствует разность потенциалов, измеряемая между водной и органической (мембрана АИСЭ) фазами. Ток при этом протекает между вспомогательными

электродами водной и органической фаз. Схема включения АИСЭ показана на рис. 2.

Измерения pH выполняли на приборе «Эксперт-pH». Описание использованных процессов пробоподготовки изложено ниже.

Постоянноточковые вольтамперограммы модельных растворов. Для отработки методики и определения оптимальных потенциалов накопления перренат-иона использовали постоянноточковую вольтамперометрию. Результаты исследования вольтамперограмм модельных растворов перренат-иона в постоянноточковом режиме представлены на рис. 3.

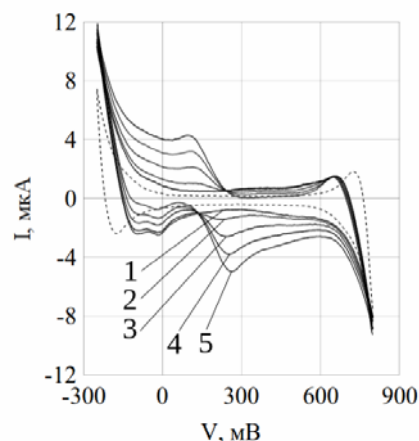


Рис. 3. Вольтамперные кривые чистого фонового электролита – 0.01 М MgSO_4 (пунктирные кривые) и фонового электролита со стандартными добавками KReO_4 в присутствии MoO_4^{2-} . Концентрация MoO_4^{2-} -иона – $5.5 \cdot 10^{-5}$. Концентрации рения: 1 – 0; 2 – $8.9 \cdot 10^{-6}$; 3 – $2.5 \cdot 10^{-5}$; 4 – $3.9 \cdot 10^{-5}$; 5 – $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Условно называемая катодной кривая, представленная нижней полуволной, соответствует увеличению потенциала водной фазы. Граница раздела водной фазы и органической мембраны поляризуема в пределах -180 – $+720$ мВ, и на вольтамперных кривых, представленных пунктирными линиями на рис. 3, пики не наблюдаются. В присутствии перренат-иона в анализируемом растворе в области поляризуемости границы раздела фаз наблюдается сигнал на катодной кривой в области 260 мВ, соответствующий выходу перренат-иона из органической фазы, и на анодной – в области 100 мВ – вход ReO_4^- в органическую фазу. Как видно из рис. 3, потенциал сигнала межфазного перехода перренат-иона незначительно изменяется при изменении его концентрации в растворе. При введении равных добавок перрената калия высота результирующих сигналов равномерно возрастает от добавки к добавке.

Вне области потенциалов, в которой наблюдается поляризация границы раздела фаз, ток, протекающий сквозь границу, зависит линейно от напряжения и обусловлен межфазным переходом ионов фонового электролита.

Один из мешающих ионов в обычной потенциометрии при определении перренат-

иона – это молибдат-ион. Чтобы выявить мешающее влияние MoO_4^{2-} при определении перренат-иона, вольтамперные измерения проводили в растворе с высоким (10 мг/дм^3) содержанием молибдена. Как видно из рис. 3, потенциалы пиков перренат-иона и молибдат-иона отличаются примерно на 250 мВ, что позволяет исключить из процесса пробоподготовки устранение присутствующего в пробе молибдена.

Переменнотоковые вольтамперограммы модельных растворов. Переменнотоковый режим характеризуется более высокой чувствительностью в сравнении с постояннотоковым. В этом случае на потенциал развертки накладывается переменная составляющая, а значение тока получают в виде разности значений тока перед скачком изменения потенциала, что приводит к уменьшению влияния тока зарядки границы раздела фаз. При проведении вольтамперометрии в переменнотоковом режиме пик молибдат-иона не наблюдается.

Инверсионные переменнотоковые вольтамперограммы модельных растворов. В качестве основного аналитического режима применяли инверсионную вольтамперометрию. Такой выбор вызван недостаточной чувствительностью режимов без накопления и удобством обработки пиков на вольтамперных кривых переменнотокового режима вместо полярографических волн. При проведении инверсионной вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) на рабочий электрод органической фазы подается напряжение, вызывающее межфазный перенос определяемого вещества из водной фазы в органическую, где оно накапливается, не претерпевая окислительно-восстановительных превращений. Ток межфазного перехода определяемого вещества в обратном направлении используется в качестве аналитического сигнала.

При проведении экспериментов на модельных образцах перрената калия в различных режимах (постоянно- и переменнотоковый и их комбинации с инверсионным режимом) наиболее подходящей для определения небольших (от 0.01 до 5.5 мг/дм^3) концентраций рения оказалась комбинация переменнотокового режима с инверсионным.

На рис. 4 представлены вольтамперные кривые модельных растворов перрената калия, измеренные в инверсионном переменнотоковом режиме.

Зависимость площади пика перренат-иона от его концентрации в модельном растворе имеет прямолинейный характер и может служить градуировочным графиком.

В выбранном режиме удалось получить наибольшую сходимость между отдельными параллельными результатами определений

концентрации перренат-иона в модельных растворах перрената калия. Процедура предварительного накопления позволила обеспечить высокую чувствительность метода (минимальная определяемая концентрация рения – 0.01 мг/дм^3).

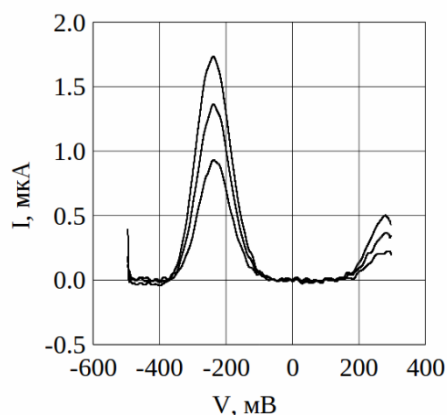


Рис. 4. Вольтамперные кривые модельных растворов перрената калия с концентрацией $4.5 \cdot 10^{-6}$; $7.4 \cdot 10^{-6}$ и $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (из вольтамперных кривых вычтены вольтамперограммы фонового электролита).

Результаты и их обсуждение

Выполняя анализ растворов подземного выщелачивания, необходимо учитывать их характерные особенности – низкий pH растворов, высокую концентрацию различных химических форм железа. Кроме того, в промышленных образцах рений также присутствует в различных степенях окисления в виде комплексов. Разработанный нами АИСЭ (амперометрический ионоселективный электрод) чувствителен только к рению, находящемуся в виде перренат-иона, что может привести к заниженным значениям его содержания при анализе. Таким образом, пробоподготовка должна предусматривать подавление всех трех основных мешающих факторов.

Методика определения рения в пробах растворов подземного выщелачивания состоит из нескольких стадий:

- 1) вольтамперометрирование чистого фонового электролита для определения площади остаточного пика перренат-иона;
- 2) разбавление пробы фоновым электролитом;
- 3) маскирование выпадения солей железа добавлением Трилона Б;
- 4) приведение pH пробы к значению выше 4 единиц карбонатом кальция;
- 5) вольтамперометрирование пробы с использованием АИСЭ;
- 6) численная обработка полученных данных.

Методика имеет следующие характеристики: минимально определяемая концентрация – 0.01 мг/дм^3 рения; время выполнения анализа – около 40 мин, включая фотохими-

ческую стадию и установку рН. Возможна параллельная фотохимическая обработка нескольких проб.

Для перевода всего содержащегося в растворе рения в форму перренат-иона опробовано три способа окисления – в микроволновой системе минерализации «Минотавр – 2», в чашке на водяной бане и фотохимическое окисление в ультрафиолетовой камере. Последний метод оказался наиболее подходящим из-за простоты и скорости метода, при этом проба не подвергается тепловому воздействию, которое может привести к улетучиванию части рения, содержащегося в пробе.

Окисление проводили добавлением к пробе 1 см³ 37%-ного раствора пероксида водорода на каждые 8 см³ пробы и последующим облучением в УФ камере в течение 20 мин.

Особенностью растворов, полученных методом подземного выщелачивания, является низкое (ниже 2.2) значение рН, что препятствует их анализу с помощью АИСЭ. Примененный в работе амперометрический ионоселективный электрод может работать в диапазоне значений рН от 2.5 до 9.0, поэтому необходимость контроля рН является обязательным этапом подготовки пробы к анализу. Необходимое значение рН пробы устанавливали добавлением твердого гидроксида натрия, карбоната кальция и Трилона Б. Твердый гидроксид натрия эффективно нейтрализует пробы, но есть опасение, что катион натрия в больших концентрациях может, увеличивая солевой фон, оказывать влияние на эффективность определения содержания рения. Наиболее эффективна, по нашему мнению, нейтрализация раствора с помощью карбоната кальция. Для достижения необходимых значений рН раствора необходимо его добавление около 100 мг на 40 см³ пробы. Важным преимуществом карбоната кальция является отсутствие мешающего действия катиона кальция, сигнал которого близок по значению к потенциалу межфазного перехода катиона магния, который применяется в разработанной методике в качестве фонового электролита, гарантирующего электропроводность водной фазы.

При рН = 3.5 наблюдается выпадение бурого осадка гидроксида железа(III), который захватывает содержащийся в пробе перренат – ион. Устранение мешающего влияния железа достигается введением комплексона (Трилона Б). Трилон Б добавляют в количестве 0.5 г на каждые 10 см³ пробы. Растворы Трилона Б проявляют буферные свойства, что позволяет контролировать рН пробы. Таким образом, добавление карбоната кальция необходимо только в случае низких значений рН образцов, когда даже после добавления Трилона Б рН не превышает 3.

Анализ пробы с изначально подходящим для

анализа рН 7.2 без добавления комплексообразователя и с добавлением показал, что значения концентрации перренат-ионов, полученные без добавления комплексообразователя и с его добавлением, сошлись с необходимой точностью.

Эффект памяти заключается в появлении остаточного пика вещества, появляющегося при анализе образцов, не содержащих его. Пик появляется за счет остаточного количества вещества, осевшего на рабочей поверхности электрода. В случае с перренат-ионом остаточный пик имел довольно большие значения, возможно, из-за большого размера перенат- иона и связанной с этим небольшой скоростью диффузии перренат-иона в органической мембране.

Уменьшение влияния эффекта памяти достигается вычитанием площади остаточного пика при анализе. Площадь остаточного пика определяется очисткой электрода путем многократного циклического измерения чистого фонового электролита до стабилизации его площади (площади пиков при последовательных измерениях не должны отличаться более, чем на 5%). Как показал опыт, такой подход позволяет получать приемлемые результаты при многократных измерениях.

Разработанная методика была апробирована на реальных растворах подземного выщелачивания. Результаты анализа некоторых из проанализированных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа растворов подземного выщелачивания.

№	Способ выщелачивания	рН	Содержание рения, мг/дм ³
1	сернокислотный	1.5	0.03±0.01
2	сернокислотный	2.3	не обнаружен
3	гидрокарбонатный	7.3	0.04±0.01
4	сернокислотный	2.2	0.38±0.04
5	гидрокарбонатный	6.5	0.02±0.01

Согласно методике, готовили пробу объемом 40 см³. Сначала отбирали и переносили в кварцевую кювету от фотолизной камеры ФК-12 М 32 см³ образца, к которому добавляли 4 см³ 37% - ного раствора пероксида водорода. Образец облучали в УФ камере в течение 20 мин, добавляли 2 г Трилона Б для предотвращения осаждения гидроксидов железа, после чего образцы с низким (меньше 4) рН нейтрализовали карбонатом кальция до рН 4 – 7. Перед анализом в пробу добавляли 4 см³ фонового электролита для обеспечения необходимой электропроводности и далее проводили вольтамперометрические измерения.

В качестве примера на рис. 5 приведены вольтамперные кривые, измеренные в инвер-

сионном переменноточном режиме для образца №4. Каждая кривая, представленная на графике – усредненная из трех параллельных измерений. На графике также представлены вольтамперные кривые образца с внесенными стандартными добавками перрената калия. Математическую обработку полученных результатов проводили с использованием программного обеспечения управления полярографа.

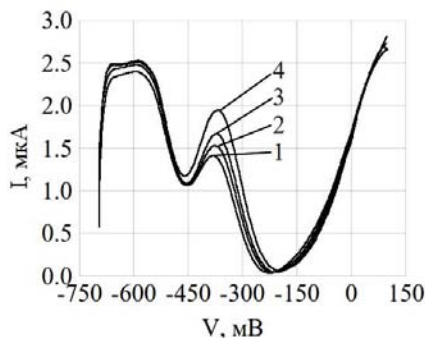


Рис. 5. Вольтамперные кривые пробы №4 с внесенными стандартными добавками перренат-ионов, полученные в переменноточном режиме с накоплением: 1 – проба, 2 – добавка 0.3 см^3 перрената калия с концентрацией 10 мг/дм^3 в пересчете на рений, 3 – добавка 0.6 см^3 , 4 – добавка перрената калия 1.4 см^3 .

При разработке и аттестации методики анализа метрологические характеристики оце-

нивали с учетом основных требований ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2003 с участием метрологической службы Томского политехнического университета, аккредитованной на право аттестации методик измерений. При проверке правильности методики определения перренат-ионов использовали аттестованные смеси (образцы реальных природных и техногенных вод, в которые вносили добавки стандартных растворов перрената калия), которые проводили через все стадии пробоподготовки и регистрации сигналов. Расчеты по полученным экспериментальным данным показали практическую незначимость показателя правильности (характеристики систематической погрешности).

Оценку показателя точности проводили по значениям характеристик случайной и систематической погрешности. Метрологические характеристики разработанной методики представлены в свидетельстве об аттестации методики в виде табл. 2.

Методика внесена в Федеральный Реестр аттестованных методик измерений, допущенных к применению в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Разработанная методика была апробирована на сернокислых и гидрокарбонатных растворах, полученных методом подземного выщелачивания. Измеренные концентрации рения составили $0.05 \text{ — } 1.0 \text{ мг/дм}^3$.

Таблица 2. Диапазоны определяемых концентраций рения, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0.95$.

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости),	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости),	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики),
	$\sigma_r, \%$	$\sigma_R, \%$	$\delta, \%$
От 0.01 до 0.10 включ.	12	18	37
Св. 0.1 до 1.0 включ.	10	13	26
Св. 1.0 до 10.0 включ.	7	12	22

Выводы

Разработана методика вольтамперометрического определения рения в растворах подземного выщелачивания рудного сырья. Разделение пиков перренат- и сопутствующего молибдат-ионов на вольтамперограмме позво-

ляет анализировать природные образцы без предварительного удаления или маскирования содержащихся в них молибдатов. Предлагаемая методика аттестована метрологической службой Томского политехнического университета (МУ 08–47/261 в реестре ТПУ).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. 592 с.
2. Дедов А. Г., Зайцев Н. К., Юрицын В. В., Шорин С. В. Амперометрические ион-селективные электроды для обычной и инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 2. С. 18–21.
3. Зайцев Н.К. Перенос заряда через границу раздела фаз электролит-электролит и его приложения в аналитической химии: дис. д-ра хим. наук. – М., 2004. 387 с.
4. Parker A.J. Solvation of ions – enthalpies, entropies and free energies of transfer // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. № 9. P. 671–679.
5. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. 264 с.