

УДК 543.253

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РУДНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

А.С. Буйновский*, Н.А. Колпакова, И.А. Мельникова

Томский политехнический университет

E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

*Северская государственная технологическая академия, г. Северск

E-mail: oep@ssti.ru

Рассмотрены оптимальные условия сорбционного концентрирования перренат-ионов активированным углем. Показана возможность определения рения в присутствии сопутствующих элементов.

Анализ геологических проб на рений является непростой задачей из-за его низких промышленных содержаний, а также из-за наличия в рудах сопутствующих ему вольфрама и молибдена. Достаточно полный обзор по методам определения рения в минеральном сырье приведен в работах [1–3]. Так как рений неравномерно распределен по анализируемой пробе, то его определение невозможно без предварительного концентрирования. Сорбционное концентрирование перренат-ионов (ReO_4^-) активированным углем (АУ) является одним из наиболее эффективных способов извлечения ReO_4^- из растворов с высоким содержанием солей цветных и других металлов. Повышение чувствительности определения — не единственная, и, часто, не главная причина использования концентрирования. Применительно к методу рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) концентрирование позволяет решить и снизить остроту проблемы получения градуировочных характеристик на однотипных матрицах [4].

Целью данной работы было выяснить оптимальные условия сорбционного концентрирования перренат-ионов на активированном угле и разработать методику рентгенофлуоресцентного определения рения в рудном сырье.

Экспериментальная часть

Для исследования сорбционных характеристик использовали стандартный азотнокислый раствор Re (VII) в 3М HNO_3 с концентрацией 100 мг/дм³. После растворения металлического рения он находится в растворе в форме перренат-иона (ReO_4^-).

Модельные смеси, содержащие различные количества ионов ReO_4^- , готовили методом разбавления 3М HNO_3 в день проведения анализа. Сорбцию ReO_4^- проводили на активированном угле марки БАУ-А с суммарным объемом пор по воде — не менее 1,6 см³/г и адсорбционной активностью по йоду не менее 60 %. Для более равномерного концентрирования гранулы сорбента растирали в порошок в агатовой ступке до размеров менее 50 мкм.

Влияние времени контакта сорбента с раствором на полноту сорбции ионов БАУ-А изучали под воздействием ультрафиолетового облучения (УФО) растворов и без него. В качестве источника УФО использовалась ртутная лампа высокого давления

ДРТ-220 без фильтра. Расстояние от источника излучения до пробы 20 см. Сорбцию перренат-ионов проводили в статических условиях. Для этого в раствор объемом 10 мл добавляли 0,3 г БАУ-А. После концентрирования сорбент с сорбтивом отфильтровывали, осадок высушивали. Количество сорбированного перренат-иона определяли методом РФА [5] с использованием спектрометра «Спектроскан» (НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург). Параметры работы рентгеновской трубки с молибденовым анодом были следующими: напряжение 40 кВ, ток 100 мА, кристалл-анализатор LiF. Продолжительность одного измерения 200 с. Аналитическими линиями при определении рения служили $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 2}$. Интенсивность флуоресцентного излучения на указанных линиях определяли, вычитая значение интенсивности фона.

Полноту сорбции контролировали, анализируя фильтрат на вольтамперометрическом анализаторе ТА-1 (НПО «Техноаналит», г. Томск) методом инверсионной вольтамперометрии по методике [6]. Использована трехэлектродная ячейка, в которой рабочий электрод представляет собой импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод, подготовленный по методике [6]. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод.

Результаты и обсуждение

При проведении опытов варьировали pH раствора, продолжительность действия УФО. Поскольку АУ способен сорбировать перренат-ионы из кислых и щелочных растворов, pH растворов, содержащих перренат-ионы, изменяли от 0,5 до 13 добавлением концентрированных растворов HNO_3 и NaOH . Сорбент после сорбции исследовали методом РФА. Установлено, что активированный уголь имеет явно выраженную зависимость емкости сорбента от pH анализируемого раствора. Оптимальные значения pH, при которых статическая обменная емкость БАУ-А по перренат-ионам достигает максимального значения, составляет 1,5...2,5.

Другим фактором, влияющим на полноту сорбции перренат-ионов активированным углем, является продолжительность контакта сорбента с раствором. После обработки экспериментальных

данных было определено, что наиболее полное сорбционное концентрирование перренат-ионов на БАУ достигается за 90 мин сорбции. Нами исследована возможность интенсификации процесса сорбции за счет проведения сорбционного процесса из растворов, облученных ультрафиолетом.

На рис. 1 приведены данные изменения кинетики сорбции перренат-ионов из азотнокислых растворов АУ марки БАУ-А без облучения растворов и при воздействии на них УФО. Как видно из рисунка, уже после 10 мин. облучения перренат-ионы сорбируются АУ практически полностью 95...99 %. За тот же промежуток времени сорбция перренат-ионов в отсутствие УФО не превышает 80 %. Тот факт, что полное извлечение Re (VII) АУ возможно и без УФО, но за более длительный промежуток времени, позволяет предположить, что в естественных условиях может происходить сорбция ионов рения и за счет облучения растворов светом из видимой области спектра.

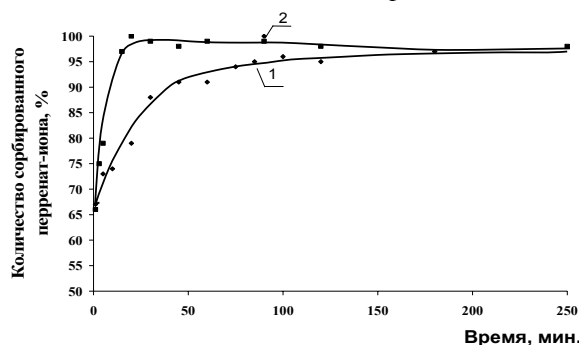


Рис. 1. Кинетика сорбции перренат-ионов из азотнокислых растворов АУ марки БАУ-А. Объем раствора 10 мл, масса сорбента 0,3 г.: 1) при УФО; 2) без воздействия

Адсорбционные процессы, протекающие на АУ, можно описать математически различными изотермами. Установление типа адсорбционной изотермы позволяет описать механизм сорбции, определить сорбционную емкость сорбента.

Изотерму сорбции строили, используя растворы с концентрацией 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 мг/дм³. Навеска БАУ-А составляла 0,3 г. Сорбцию проводили в течение 10 мин с использованием УФО.

Для построения изотермы сорбции необходимо рассчитать адсорбцию Γ в условиях равновесия процесса сорбции. Количество сорбированного вещества рассчитывалось по формуле (1) по данным эксперимента.

$$A_{\text{эксп}} = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{равн}}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $A_{\text{эксп}}$ — количество сорбированного на поверхности перренат-ионов, ммоль/г, $C_{\text{нач}}$ — исходная концентрация рения в растворе, ммоль/л, $C_{\text{равн}}$ — остаточное содержание рения в растворе после сорбции, ммоль/л, m — масса АУ, равная 0,3 г, V — объем раствора для проведения сорбции, л.

На основании рассчитанных по формуле (1) данных построена изотерма сорбции, рис. 2.

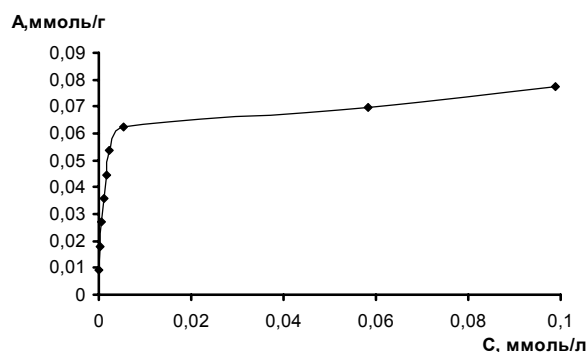


Рис. 2. Изотерма сорбции перренат-ионов активированным углем

Характер изотермы сорбции, приведенной на рис. 2, не позволяет однозначно указать тип адсорбционной изотермы. Поэтому экспериментальные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха в их линейной форме.

В результате проведенных расчетов уравнение Фрейндлиха оказалось не применимым для описания сорбции рения.

Процесс сорбции изотермой Ленгмюра описывается выражением

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{kA_{\infty}} + \frac{C_{\text{равн}}}{A_{\infty}},$$

где A — количество адсорбированного вещества; A_{∞} — емкость монослоя, k — константа; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация.

Введем обозначения: $a = \frac{1}{A_{\infty}}$; $b = \frac{1}{A_{\infty} \cdot k}$; $y = \frac{C_{\text{равн}}}{A}$,

тогда уравнение

$$\frac{C_{\text{равн}}}{A} = \frac{1}{k \cdot A_{\infty}} + \frac{C_{\text{равн}}}{A_{\infty}}$$

примет вид $y = ax + b$.

Изотерма сорбции перренат-ионов АУ, рассчитанная по уравнению Ленгмюра, представлена на рис. 3.

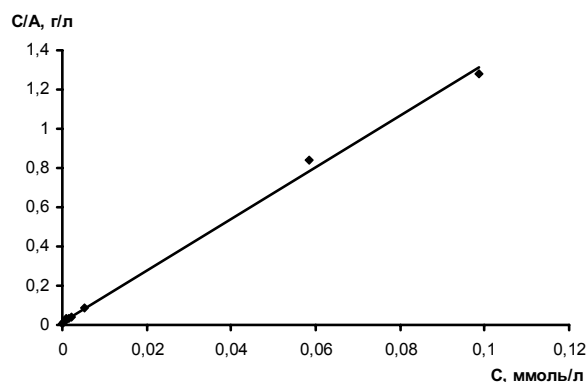


Рис. 3. Изотерма Ленгмюра в линейных координатах для сорбции рения

Рассчитали статическую обменную емкость (COE) АУ по рению, $A_{\text{с}}=0,0763$ ммоль/г или 14,2 мг/г.

Так как в рудах основными сопутствующими рению элементами являются молибден, вольфрам, золото, серебро и ряд других металлов, было изучено их влияние на процесс сорбционного концентрирования перренат-ионов АУ. Для этого готовили растворы с содержанием различных соотношений металлов к рению, проводили сорбцию на АУ под УФО, полученные системы фильтровали, содержание рения в сорбенте измеряли методом РФА, табл. 1.

Таблица 1. Влияние сопутствующих элементов на процесс сорбционного концентрирования перренат-ионов АУ

	Отношение Re:Me							
	1:1		1:30		1:50		1:100	
	Введено Re, мг/л	Найдено Re, мг/л	Введено Re, мг/л	Найдено Re, мг/л	Введено Re, мг/л	Найдено Re, мг/л	Введено Re, мг/л	Найдено Re, мг/л
Re: W	6	4,11 4,21 4,09	6	3,96 3,93 4,02	6	2,58 2,12 3,14	5	1,42 2,04 2,13
Re: Mo	6	5,99 6,23 6,05	6	5,9 6,03 6,2	6	6,33 6,02 6,1	6	6,15 6,03 6,09
Re: Au	10	8,58 9,14 9,83	10	9,43 9,68 9,05	10	8,32 7,95 8,36	9	7,32 6,94 7,22
Re: Pt	10	9,45 10,1 8,96	10	9,24 9,76 9,87	10	7,49 8,04 8,06	9	5,59 5,75 5,99

В результате проведенных работ установлено, что сопутствующие элементы не оказывают влияние на определение перренат-ионов методом РФА, поэтому определение рения в присутствии этих элементов возможно. Присутствие вольфрама влияет на определение рения, хотя их аналитические линии и не накладываются друг на друга. Влияние вольфрама заключается в поглощении флуоресцентного излучения рения и снижении его аналитического сигнала.

Найденные оптимальные условия концентрирования рения на БАУ (рН=1,5...2; время сорбции составляет 10 мин; УФО; COE=14,2 мг/г) позволили разработать методику рентгенофлуоресцентного определения рения после его сорбционного концентрирования АУ из азотнокислых растворов, облученных ультрафиолетом [7]. Были получены градуировочные графики для определения рения в диапазоне концентраций 0,5...100 мг/л в стандартных растворах (рис. 5, а) и для определения рения в диапазоне концентраций 0,25...5,0 мг/л в присутствии молибдена и вольфрама (рис. 5, б).

При построении градуировочных зависимостей для определения Re в присутствии W готовили

стандартные растворы, в которых соотношение концентрации Re к W составляют 1:50. Из рис. 5, а, видно, что при выбранном способе учета влияния W калибровочная характеристика Re остается линейной даже при пятидесятикратном избытке ионов W (VI) в диапазоне концентраций рения от 0,5 до 5 мг/дм³. По данной зависимости возможно определение Re в присутствии W при их соотношении 1:1000, табл. 2.

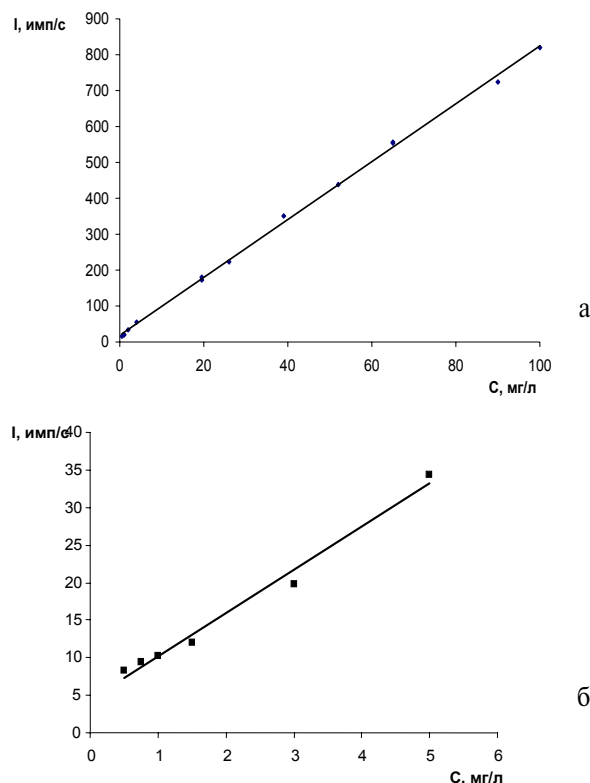


Рис. 5. Градуировочные графики для определения Re (VII) и Re (VII) в присутствии W (VI) (Объем раствора 10 мл, рН=1,5...2,5, масса сорбента 0,3 г, время сорбции 10 мин. при воздействии УФО): а) Re; б) Re в присутствии W

Таблица 2. Проверка правильности определения Re (VI) в присутствии W (VI) методом РФА

Введено ReO_4^- , мг/л	Re:W	Найдено ReO_4^- , мг/л
1	1:50	1,228
		1,015
		0,968
4	1:100	3,940
		4,170
		3,981
3	1:1000	2,912
		2,876
		2,965

Полученные градуировочные зависимости позволили определять рений в реальных объектах, в данном случае в золоторудном сырье, табл. 3. Методом сравнения был метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), ТПУ, г. Томск.

Таблица 3. Результаты определения *Re* в рудах различного состава

Месторождение	Материал руды	РФА С·10 ⁵ , %	ИВ С·10 ⁵ , %
Нежданское	Пирит	7,12±0,06	7,12±0,05
Боко-Васильевское	Сульфоарсениды	10,20±0,02	9,61±0,06
Акжал	Сульфидизированный алевролит	4,18±0,03	4,21±0,03
Баладжал	Черные сланцы	0,83±0,04	0,84±0,04
Джумба	Пирит	0,95±0,04	0,96±0,03
Бакырчик	Сульфидизированный алевролит	2,04±0,02	1,78±0,03
Большевик	Пирит и сульфоарсениды	3,16±0,02	3,17±0,05
Сухой лог	Кремнисто-углеродистые алевролиты	0,56±0,05	0,37±0,04
Нежданское	Пирит	1,07±0,04	0,82±0,04
Олимпиадинское	Черные сланцы	0,63±0,03	0,54±0,02

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков А.Н. Аналитическая химия редких элементов. — М.: Наука, 1988. — 248 с.
2. Карпов Ю.А., Ким Е.М., Рязанова Л.Н., Шириева О.А. Современные методы определения рения в «бедных» продуктах // Заводская лаборатория. — 1990. — Т. 56. — № 12. — С. 1–14.
3. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Заводская лаборатория. — 2005. — Т. 71. — № 2. — С. 16–18.
4. Лебедев К.Б. Рений. — М.: Металлургиздат, 1963. — 208 с.
5. Колпакова Н.А., Буйновский А.С., Жидкова И.А. Определение рения методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия вузов. Физика. — 2004. — № 12. — С. 147–149.

Из табл. 3 видно, что полученные результаты удовлетворительно совпали с содержаниями, найденными методом ИВ, что свидетельствует о возможности применения разработанной методики для определения рения в рудах в присутствии сопутствующих элементов методом РФА.

Выводы

Изучен процесс сорбции перренат-ионов активированным углем из растворов, облученных УФ. Показано, что за счет сорбционного концентрирования перренат-ионов возможно выделение рения активированным углем из сложных матриц и определение его методом РФА.

Предложена методика РФА для определения рения в золоторудном сырье с предварительным сорбционным отделением перренат-ионов активированным углем. Правильность методики проверялась сравнением с данными определения рения методом инверсионной вольтамперометрии.

6. Пат. 2247369 РФ. МПК⁷ G01N 23/223. Способ определения рения в рудах и рудных концентратах методом инверсионной вольтамперометрии / Н.А. Колпакова, Л.Г. Гольц, О.В. Августиневич. Заявлено 03.02.2004; Опубл. 27.02.2005, Бюл. № 6. — 6 с.: ил.
7. Пат. 2272278 РФ. МПК⁷ G01N 23/223. Способ определения рения, рения в присутствии молибдена и вольфрама методом рентгенофлуоресцентного анализа / А.С. Буйновский, Л.Г. Гольц, И.А. Жидкова, Н.А. Колпакова. Заявлено 22.11.2004; Опубл. 20.03.2006, Бюл. № 8. — 6 с.: ил.

Поступила 26.10.2006 г.