

УДК 546.719:543.423

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© А. В. Троеглазова¹, Е. В. Злобина¹, Г. С. Кудрявцева²,
А. Д. Кириллов², Ю. А. Карпов², С. Е. Батырбекова³

Статья поступила 23 ноября 2010 г.

Проведено сравнительное исследование различных способов химической пробоподготовки образцов ренийсодержащего сырья. Кислотное растворение в автоклавах с микроволновым и резистивным нагревом является оптимальным способом разложения рениевого концентрата и полупродуктов медно-молибденового и свинцово-медного производств. Автоклавная пробоподготовка позволила осуществить полное разложение образцов, уменьшить его продолжительность, исключить потери летучих компонентов и снизить поправку холостого опыта.

Ключевые слова: рений; вторичное сырье; пробоподготовка; автоклавы с микроволновым и резистивным нагревом; атомно-эмиссионный анализ.

Аттестованные методики анализа ренийсодержащих материалов основаны на его фотометрическом опре-

делении [1 – 3]. За последние годы для анализа на коммерчески доступных приборах получили широкое распространение такие методы, как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), поэтому разработка методик определения рения этими современными методами актуальна и представляет практический интерес.

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан; e-mail: troeglasovaa@mail.ru

² ОАО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия.

³ ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа» КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Таблица 1. Способы разложения образцов ренийсодержащего сырья

Способ разложения	Реагенты	Анализируемый материал	Литературный источник
Кислотное растворение	HNO ₃	Медно-молибденовые руды, минералы, концентраты	6, 7
	HNO ₃ + HF		6
	HCl		6
	NaClO ₃ + HNO ₃		8
	H ₂ SO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄	Сплавы на основе ниобия или гафния	1
	H ₂ O ₂ + NH ₃	Сплавы на основе вольфрама	1, 8
	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (или HNO ₃)	Шлифотход жаропрочных никелевых сплавов	9
Спекание	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ + HCl	Отработанные, дезактивированные алюмоплатиновые полиметаллические катализаторы, отходы производства катализаторов	2
	MgO	Медно-молибденовые руды, минералы, концентраты	6, 10 – 12
	CaO + KMnO ₄		3, 6, 10
Сплавление	Na ₂ O ₂ + Na ₂ CO ₃		6, 7
	NaOH + Na ₂ O ₂	То же	6, 10
	Na ₂ O ₂		7
	KOH	Сплавы на основе тантала	1

Химическая пробоподготовка образца является стадией анализа, обеспечивающей присутствие аналита в растворе в необходимой для выбранного инструментального метода форме. Она должна не только обеспечивать полный перевод рения в раствор, но и удовлетворять требованиям инструментального метода анализа (состав анализируемого раствора, степень окисления рения, его ионная форма) [4, 5].

В литературе описаны различные способы разложения образцов ренийсодержащего сырья: растворение минеральными кислотами и их смесями, щелочное сплавление, спекание с оксидами щелочноземельных металлов (табл. 1). Выбор того или иного способа зависит от природы объекта.

При спекании с оксидами кальция и магния на стадии выщелачивания мешающие элементы (молибден, ванадий, вольфрам, ртуть) остаются в нерастворимом остатке и не влияют на результаты атомно-эмиссионного определения рения. Преимущество отдается использованию в качестве реагента оксида магния, поскольку получаемый спек быстрее и легче выщелачивается, фильтрат имеет менее щелочную среду, чем при спекании с оксидом кальция, а аналитическая линия магния в отличие от линии кальция при определении методом АЭС-ИСП не накладывается на линию рения. Недостатками способа являются возможные потери рения при спекании и последующем выщелачивании. Универсальный способ разложения, позволяющий полностью и без потерь перевести рений в раствор из большинства анализируемых объектов, — щелочное сплавление. Однако высокое содержание солей в растворе, полученном после выщелачивания, требует дополнительной стадии сброса матрицы перед анализом либо разбавления анализируемого раствора [6, 7].

Большинство указанных способов пробоподготовки являются длительными и трудоемкими, поэтому предпринимаются попытки их интенсификации путем использования различных внешних физических воз-

действий (акустические и магнитные поля, повышение температуры за счет проведения процесса в закрытой системе). Перспективным решением данной задачи стало использование аналитических автоклавов [13, 14]. Применение современных аналитических автоклавов целевого назначения с резистивным и микроволновым нагревом позволяет не только увеличить скорость разложения, снизить поправку холостого опыта и предотвратить потери легколетучих компонентов, но и в полной мере реализовать важнейшие преимущества современных инструментальных методов анализа — экспрессность, низкие пределы обнаружения, правильность, хорошую воспроизводимость, селективность [4, 13, 14].

Цель настоящей работы — подбор оптимальных условий разложения образцов ренийсодержащего сырья для последующего атомно-эмиссионного определения рения.

Выбор способа разложения и применяемого для этого реагента во многом зависит от химического состава образца, поэтому был проведен предварительный полуколичественный анализ исследуемых образцов с использованием дифракционного спектрографа ДФС-8 с дуговым источником и рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific).

Содержание рения в растворах, полученных после разложения, определяли на масс-спектрометре Agilent-7500 с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионном плазменном спектрометре Jobin Yvon 38P (Франция) при длине волны 227,5 нм. Стандартный раствор рения с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески очищенного перекристаллизацией перрената аммония [15]. Растворы меньших концентраций получали разбавлением аликвотных частей стандартных растворов.

Остаточное содержание рения в неразложившейся части пробы определяли двумя способами: методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) осадка с ис-

Таблица 2. Химический состав ренийсодержащих образцов

Шифр образца	Образец	Массовая доля Re, %	Химический состав, %
O-1	Ренийевый концентрат	24,6 – 28,4	33,3 Fe; 13,9 Cr; 2,4 Si; 5,0 K; 3,6 Ni; 2,4 Zn; 0,5 Mn; 0,5 Cu; 0,5 Ti; 0,2 Mo
O-2	Отходы молибденового производства	0,46	74,1 Mo; 18,4 S; 2,9 Fe; 1,2 Se; 0,4 Cu; 0,3 Zn; 0,6 Pb; 0,2 As
O-3	Промпродукт	0,1	34,2 Mo; 3,3 Fe; 1,0 Cu; 0,2 Pb
O-4	Свинцовые кеки	0,05	>1 Cu; >10 Pb; 0,002 Mo; 0,005 Mn; >0,01 Ag; 0,15 Zn; 0,004 Ni; 0,005 Cr; 0,08 Ti; 0,01 As; 0,004 Sb; 0,15 Bi; <0,01 B; <0,01 Ta; 0,2 CaO; 0,2 MgO; 0,5 Fe ₂ O ₃ ; 0,2 Al ₂ O ₃ ; 5 Si ₂ O
O-5	Твердый остаток от выщелачивания жаропрочного сплава	7,7	15,6 Al; 18,03 W; 0,2 Mg; 2,9 Si; 0,8 S; 0,6 Ca; 1,6 Ti; 1,2 Cr; 0,3 Fe; 0,7 Co; 3,1 Ni; 0,6 Zn; 4,0 Nb; 2,3 Mo; 0,5 Ba; 8,2 Ta
O-6	Шлифотход жаропрочного никелевого сплава	4,0	62,6 Ni; 0,7 Ti; 4,7 Cr; 0,3 Fe; 8,7 Co; 3,0 Ta; 8,6 W; 0,4 Pt; 0,7 Au; 1,7 Nb; 1,3 Mo

пользованием спектрометра ARL OPTIM'X; атомно-эмиссионным анализом раствора, полученного после дополнительного кислотного растворения или щелочного сплавления образовавшегося остатка. Контроль правильности результатов анализа серии проб проводили методом варьирования навесок.

Разложение образцов ренийсодержащего сырья осуществляли в закрытых системах. Для этого использовали комплекс автоклавной пробоподготовки МКП-05 с аналитическими автоклавами АТ-3С, а также микроволновую систему MARS-5, оснащенную сосуда для разложения проб НР-500. Для сравнения результатов разложение проб ренийсодержащего сырья проводили также традиционными способами (в открытой системе).

В работе использовали шесть ренийсодержащих образцов: ренийевый концентрат (О-1), полупродукты медно-молибденового и свинцово-медного производств [отходы молибденового производства (О-2), промпродукт (О-3) и свинцовые кеки (О-4)] и два образца вторичного сырья [твердый остаток от выщелачивания жаропрочного сплава (О-5) и шлифотход жаропрочного никелевого сплава (О-6)]. Химический состав указанных образцов приведен в табл. 2.

На основании полученных результатов для каждого образца осуществляли подбор оптимального способа разложения. Для химической пробоподготовки образцов О-1, О-5, О-6, содержащих трудноизвлекаемые металлы такие, как Ta, Nb, W, Ni, Cr, использовали реагенты, обладающие сильным окислительным действием.

Для выбора оптимальных условий автоклавного кислотного разложения исследуемых образцов варьировали состав реакционной смеси, продолжительность выдержки в автоклаве и температуру. Апробированные способы разложения исследуемых образцов в открытой и закрытой системах приведены в табл. 3, 4.

Установлено, что полноту переведения рения в раствор при анализе рениевого концентрата О-1 обеспечивают кислотное растворение в смесях HNO₃ + HF (при разложении в открытой системе) и автоклавное

Таблица 3. Способы разложения ренийсодержащих образцов в открытых системах

Номер способа	Наименование способа	Реагенты	Шифр образца
1	Кислотное растворение	HNO ₃ (1:2)	O-2, O-3, O-4
2		HNO ₃ + HF	O-1
3		H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	O-5, O-6
4		H ₂ SO ₄ (1:1) + H ₂ O ₂ + HCl	O-5, O-6
5	Щелочное сплавление	NaOH + Na ₂ O ₂	O-1, O-4, O-5, O-6
6	Спекание	MgO	O-1, O-4, O-5
7		CaO	O-2, O-3, O-4, O-5, O-6

Таблица 4. Способы разложения ренийсодержащих образцов в закрытых системах

Номер способа	Реагенты	Время выдерживания в автоклаве, ч	Шифр образца
8	HNO ₃ (1:2)	0,25	O-4
9		0,5	O-2, O-3, O-4
10		1,0	O-2, O-3
11		2,0	O-1, O-4
12		0,5	O-1
13	HNO ₃ + H ₂ O ₂	1	
14		2	
15		4	
16		2	O-1
17		2	O-1, O-6
18		2	O-6
19		0,25	O-5, O-6
20		0,5	
21		1	
22		2	

растворение в смесях HNO₃ + H₂O₂ или HNO₃ + HF. Методом РФА показано, что потери рения с образовавшимся черным осадком составляют менее 0,1 %.

Универсальным способом разложения труднорастворимых образцов является щелочное сплавление с пероксидом натрия. Сплавление рениевого концентрата проводили, варьируя массу образца, гидроксида натрия и пероксида натрия, продолжительность сплавления, состав реакционной смеси при последующем вы-

щелачивании плава. Во всех случаях в остатке находился черный осадок, который затем отделяли от раствора и подвергали дополнительному кислотному растворению. Как показал анализ, содержание рения в этом осадке составило 0,36 %.

Установлено, что апробированные способы разложения образцов отходов молибденового производства (О-2), промпродукта (О-3) и свинцовых кеков (О-4) в открытой и закрытой системах полностью обеспечивают перевод рения в раствор. Использование микроволнового нагрева позволило значительно снизить продолжительность процесса разложения.

При спекании шлифотхода жаропрочного никелевого сплава О-6 с оксидом магния без добавки окислителя образец практически не разлагается. При спекании с оксидом кальция пробы твердого остатка от выщелачивания жаропрочного сплава О-5 и последующем выщелачивании спека водой наблюдаются потери рения до 20 – 25 %.

Для кислотного разложения отходов жаропрочного сплава О-5, содержащих в своем составе трудноизвлекаемые компоненты, в качестве реагента использовали смесь серной кислоты и пероксида водорода [2]. При этом, согласно результатам РФА, в остатке, образовавшемся после разложения, концентрируются ниобий, тантал, вольфрам и алюминий; присутствия рения не обнаружено.

Из рассмотренных способов химической пробоподготовки образцов ренийсодержащего сырья выбраны:

для образца О-1 — способ 14 (растворение в смеси азотной кислоты с пероксидом водорода в закрытой системе);

для образцов О-2, О-3, О-4 — способ 9 (растворение в азотной кислоте под действием микроволнового нагрева);

для образцов О-5, О-6 — способ 3 (растворение в смеси серной кислоты с пероксидом водорода в открытой системе).

Результаты анализа проб ренийсодержащего сырья приведены в табл. 5.

Погрешность стадии разложения образца оказывает большое влияние на метрологические характе-

Таблица 5. Результаты анализа проб ренийсодержащих образцов

Шифр пробы	Номер способа	$\bar{C}$, %	s_r , %	$\delta = \pm \frac{s_r t_p}{\sqrt{n}}$, %
О-1	14	22,14	0,27	0,23
О-2	9	0,494	0,009	0,007
О-3		0,107	0,004	0,003
О-4		0,058	0,002	0,002
О-5	3	4,58	0,18	0,15
О-6		2,08	0,10	0,08

Примечание. n — число результатов, $n = 8$; $\bar{C}$ — среднее арифметическое результатов анализа; s_r — относительное стандартное отклонение результатов анализа; t_p — коэффициент распределения Стьюдента, $P = 0,95$.

ристики результатов и вносит наибольший вклад в общую погрешность анализа. Для оценки случайной составляющей погрешности этапа разложения использовали относительное стандартное отклонение (s_r) и доверительный интервал δ (см. табл. 5).

На основании полученных результатов разложение исследуемых образцов предложено проводить кислотным растворением в открытой (О-5, О-6) и закрытой системах (О-1, О-2, О-3, О-4) по приведенным ниже методикам.

Методика кислотного растворения образца ренийевого концентрата (О-1) в аналитических автоклавах с резистивным нагревом. Навеску образца массой 0,1 г помещают в реакционный сосуд автоклава и добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 + 2 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 . Реакционный сосуд герметизируют, нагревают до 220 °С и выдерживают при этой температуре в течение 2 ч.

После охлаждения и разгерметизации содержимое фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 250 мл, тщательно промывая стенки реакционного сосуда и осадок на фильтре дистиллированной водой. Полученный раствор доводят до метки и тщательно перемешивают.

Методика кислотного растворения полупродуктов медно-молибденового и свинцово-медного производств (О-2, О-3, О-4) в автоклавах с микроволновым нагревом. Навеску образца массой 0,2 г помещают в реакционный сосуд и добавляют 10 мл раствора азотной кислоты (1:2). Реакционный сосуд закрывают крышкой, герметизируют и нагревают в системе микроволнового разложения проб до 200 °С. Сосуд выдерживают при этой температуре в течение 30 мин, охлаждают до комнатной температуры. После разгерметизации содержимое сосуда фильтруют через фильтр «синяя лента», тщательно промывая стенки реакционного сосуда и осадок на фильтре дистиллированной водой, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки и тщательно перемешивают.

Методика кислотного растворения образцов вторичного сырья (О-5, О-6) в открытой системе. К навеске массой 0,1 г прибавляют 15 мл H_2SO_4 (1:1) и 3 мл 30 % H_2O_2 . Раствор нагревают в течение 1 ч, добавляя H_2O_2 по мере разложения порциями по 3 мл. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу и доводят до метки смесью (2 М H_2SO_4 и 5 % H_2O_2).

Для интенсификации разложения апробирован способ разложения в аналитических автоклавах с резистивным и микроволновым нагревом. Установлено, что полноту разложения ренийевого концентрата обеспечивает автоклавное кислотное растворение пробы в течение 2 ч при 220 °С с добавлением в качестве реагента смеси 5 мл концентрированной HNO_3 + 2 мл 30 % H_2O_2 . Полнота разложения полупродуктов медно-молибденового и свинцово-медного производств достигается растворением пробы в азотной кислоте в течение 30 мин при 200 °С при микроволновом нагре-

ве. Для разложения отходов жаропрочных сплавов оптимальным является кислотное растворение в открытой системе в течение 1 ч, в качестве реагента используют 15 мл H_2SO_4 (1:1) и 3 мл 30 % H_2O_2 . Разложение образцов в аналитических автоклавах с резистивным и микроволновым нагревом позволяет не только уменьшить его продолжительность, но и исключить потери летучих компонентов, а также снизить поправку холостого опыта за счет сокращения количества используемых реактивов. Полученные результаты могут быть использованы для разработки АЭС-ИСП методики определения рения в исследуемых образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 25278.16–87. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения рения. — М.: Издательство стандартов, 1988. — 14 с.
2. ОСТ 153-39.2-034–2003. Отработанные катализаторы алюмоплатиновые полиметаллические и отходы производства катализаторов. — М.: Министерство энергетики Российской Федерации, 2003. — 7 с.
3. ГОСТ 2082.16–81. Концентраты молибденовые. Метод определения рения. — М.: Издательство стандартов, 1981. — 7 с.
4. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
5. Васильева Л. Н., Карпов Ю. А., Ширяева О. А. Современные методы определения рения / Цветные металлы. 1991. № 7. С. 44 – 49.
6. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. — 319 с.
7. Борисова Л. В., Фабелинский Ю. И., Пластинина Е. И., Прасолова О. Д. Экстракционно-атомно-эмиссионный с индукционно-связанной плазмой метод определения микроколичеств рения в медносульфидных образцах / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 12. С. 10 – 12.
8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. — М.: Химия, 1984. — 428 с.
9. Касиков А. Г., Петрова А. М., Багрова Е. Г. Извлечение рения из шлифотходов жаропрочных сплавов с применением жидкостной экстракции / Цветная металлургия. 2009. № 1. С. 15 – 20.
10. Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС). Методы химического анализа минерального сырья. — М.: Госгеолтехиздат, 1963. Вып. 7.
11. Рязанова Л. Н., Ширяева О. А., Никитенко М. О. Определение рения в медных рудах и продуктах их обогащения атомно-эмиссионным методом с индукционной плазмой / Заводская лаборатория. 1990. Т. 56. № 12. С. 8 – 10.
12. Блюм С. И., Бруштейн Н. А., Тарасенко Н. А. Методы химического анализа минерального сырья: Темат. сб. науч. тр. / ВИМС. — М.: Издательство ВИМС, 1975. С. 57.
13. Кубракова И. В. Микроволновое излучение в неорганическом анализе. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 1999. — 39 с.
14. Орлова В. А. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2001. — 50 с.
15. Коростылев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Издательство АН СССР, 1962. — 222 с.