



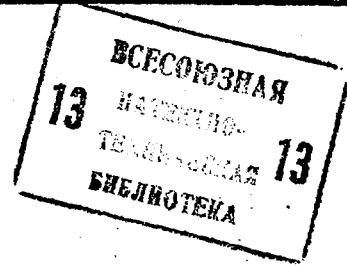
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1211220 A

(5D) 4 C 01 G 47/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3639819/22-02
- (22) 29.06.83
- (46) 15.02.86. Бюл. № 6
- (71) Ордена Ленина институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского
- (72) Л.В.Борисова, М.В.Королева, А.К.Чибисов и А.Н.Ермаков
- (53) 546.719(088.8)
- (56) Авторское свидетельство СССР № 538994, кл. С 01 G 47/00, 1977.
Авторское свидетельство СССР № 545586, кл. С 01 G 47/00, 1977.
- (54)(57) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ РЕНИЙ VII, включающий введение в исходный раствор соляной кислоты, восстановление в полученном растворе

рения VII до рения VI и последующую регистрацию рения VI в растворе спектроскопическим методом, отличающийся тем, что, с целью упрощения способа повышения скорости и селективности определения, соляную кислоту вводят в исходный раствор до содержания 2-10 об.%, а восстановление рения ведут путем облучения полученного раствора ультрафиолетовым светом с длиной волны 230-300 нм в течение 20-30 мин.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что регистрацию рения VI в растворе ведут спектрофотометрическим методом или методом электронного парамагнитного резонанса.

(19) SU (11) 1211220 A

Изобретение относится к аналитической неорганической химии и может быть использовано для получения рения VI в растворе и синтезе соединений на его основе, для количественных методов определения рения при анализе ренийсодержащих материалов, например сплавов комплексных соединений, производственных растворов отходов производства - вторичных источников сырья.

Цель изобретения - упрощение процесса, повышение скорости и селективности определения.

В концентрированной серной кислоте в присутствии соляной кислоты рений (VII) находится в виде комплексного иона $\text{ReO}_3\text{Cl}_3^-$. При облучении УФ-светом с длиной волны (λ)=254 нм это соединение поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние ($\text{ReO}_3\text{Cl}_3^{2-}$)*. В возбужденном состоянии $\text{Re}(\text{VII})$ легко восстанавливается ионами Cl^- -среды до $\text{Re}(\text{VI})$. При этом образуется комплекс $\text{Re}(\text{VI})$ с неравновесной координационной сферой, такой же по составу, как и у исходного комплекса $\text{Re}(\text{VII})$, а затем происходит ее перестройка, приводящая к накоплению устойчивого в данной среде соединения ReOCl_5 .

УФ-свет является в данном случае активатором восстановления $\text{Re}(\text{VII})$ до $\text{Re}(\text{VI})$ и комплексообразования.

Идентификация ReOCl_5 проводилась по спектру светопоглощения и спектру электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Применение УФ-света с $\lambda_{\text{max}}=254$ нм для облучения рения (VII) в различных растворителях (водно-соляно-кислых, соляно-кислых и смешанных соляно-сернокислых растворов) приводит к накоплению $\text{Re}(\text{VI})$ в виде ReOCl_5 . Установлено, что выход продукта (ReOCl_5) фотохимической реакции зависит от соотношений концентраций соляной и серной кислот.

В среде, концентрированной HCl (12M), наблюдается при облучении кратковременное образование $\text{Re}(\text{VI})$, причем время его жизни равно секунде. При понижении концентрации HCl до 10 M образования $\text{Re}(\text{VI})$ не наблюдалось, также как и в H_2SO_4 (18-10M). Только в смеси кислот H_2SO_4 и HCl при действии света наблюдали образование стабильного комплекса ReOCl_5 . Оптимальным условием максимального выхода $\text{Re}(\text{VI})$ в фотохимической реакции соответствует смесь кислот, содержащая до 2-10 об.% концентрированной HCl и 98-90 об.% концентрированной H_2SO_4 или в мольных соотношениях $\text{HCl}:\text{H}_2\text{SO}_4$ 1:74-14.

Данные, подтверждающие целесообразность проведения облучения в предлагаемой среде:

HCl , об. %	0	0,2	1	2	6	10	14
H_2SO_4 , об. %	100	99,8	99	98	94	90	86
Выход $\text{Re}(\text{VI})$, об. %	0	82,5	99,5	100	95,5	95,5	76,0

Увеличение содержания (>10 об.%) соляной кислоты в системе ведет к снижению выхода $\text{Re}(\text{VI})$. Снимается спектр поглощения $\text{Re}(\text{VII})$ в смеси концентрированных H_2SO_4 и HCl до облучения и после облучения в течение 10 и 30 мин. Полоса поглощения соединений $\text{Re}(\text{VII})$ находится в интервале длин волн 230-300 нм, поэтому для облучения раствора требуются источники света с ультрафиолетовым излучением. Исходя из характеристик ламп, выбрана лампа БУВ, имеющая в своем излучении 82% энергии при $\lambda=254$ нм. Преимуществом этой лампы

является то, что излучение ее в видимой области спектра очень мало по сравнению с излучением при $\lambda=254$ нм. Использование этой лампы обеспечило требование облучения светом с длиной волны, соответствующей длине волны полосы переноса заряда облучаемого соединения, а именно 230-300 нм.

Время, необходимое для 100% выхода ReOCl_5 при фотохимическом восстановлении, составляет 20-30 мин. Установлено, что более длительное облучение (час) не приводит к перевосстановлению $\text{Re}(\text{VI})$, а следовательно-

но, к уменьшению выхода ReOCl_5^- и ошибкам в анализе.

В предлагаемом способе определения рения достигается 100% выход Re(VI) и предел обнаружения рения, равный 1 мкг/мл. Ошибка определения $\pm 2\%$. Влияние посторонних элементов при определении 21,4 мкг/мл рения приведено в таблице.

Пример 1. Определение рения в производственной H_2SO_4 .

В колбу на 25 мл помещают 2 мл раствора промышленной серной кислоты, добавляют 0,5 мл концентрированной HCl и доводят до метки концентрированной H_2SO_4 . Исследуемый раствор облучают в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см в течение 30 мин лампой БУВ-15 ($\lambda=254$ нм) на расстоянии 2 см. После прекращения облучения измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda=435$ нм и определяют содержание рения по градуировочному графику.

В образце найдено $174,9 \pm 9,4$ мкг/мл рения ($n=3, P=0,95$). Для сравнения образец проанализирован также тиомочевинным методом: найдено $172,5 \pm 8,4$ мкг/мл рения ($n=3, P=0,95$).

Пример 2. Аналогично примеру 1 при определении рения в образце промышленной серной кислоты в колбу емкостью 25 мл вводят 2 мл

исследуемого раствора, 0,05 мл концентрированной HCl и доводят до метки концентрированной H_2SO_4 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2:98$ об.%). Затем раствор помещают в кварцевую кювету с длиной оптического пути $l=1$ см, облучают УФ-светом с помощью лампы БУВ-15 ($\lambda=254$ нм) на расстоянии 2 см в течение 20-30 мин. После облучения раствор помещают в калиброванную кварцевую ампулу с $d=3$ мм. Измерения проводят на ЭПР спектрометре с ЭВМ.

В производственной кислоте определено: $172,1 \pm 5,7$ мкг/мл рения ($n=5, P=0,95$).

Установлено, что предел обнаружения рения составляет 1 мкг/мл или $5 \cdot 10^{-6}$ М.

Предлагаемый способ крайне прост, экспрессен и содержание Re(VI) может быть найдено как (СФ) спектрофотометрическим методом регистрацией так и ЭПР. В отличие от известного способа определения СФ титрованием преимуществом предлагаемого способа является возможность прямого СФ и ЭПР определения. Одновременно можно облучать несколько кювет с образцами, количество которых определяется размером площади вокруг источника излучения.

Элемент	Соединение	Введено элемента, мкг/мл	Оптическая плотность	Найдено рения, мкг/мл
-	-	-	0,41	21,4
Молибден	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	96	0,41	21,4
Вольфрам	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	368	0,33	17,3
Кадмий	CdSO_4	11	0,41	21,4
Медь	CuSO_4	6,4	0,39	20,4
Никель	NiO_4	295	0,41	21,4
Кобальт	CoSO_4	295	0,39	20,3
Железо	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	56	0,41	21,4